

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕДНЫХ КОМПОЗИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И НИОБИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ АВАРИЙНО-СПАСАТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Рева О.В., Врублевский А.В.

Цель. Определить оптимальные условия гидрометаллургического синтеза новых наноструктурированных материалов с улучшенными функциональными свойствами для модификации деталей аварийно-спасательного оборудования.

Методы. В работе использованы следующие методы исследования: гравиметрия, вольтамперометрия, рентгенография, рентгеноспектральный анализ, сканирующая электронная микроскопия, ГОСТированные методы испытаний физико-механических свойств металлопокрытий.

Результаты. Определено, что из кремнефтористого электролита меднения, модифицированного оксидной фазой, формируются покрытия с существенно искаженной кристаллической решеткой, без примесей аморфных фаз. В допустимом диапазоне плотностей тока в кремнефтористых электролитах минимизированы побочные процессы; при этом оксид церия проявляет электроактивность, а оксид ниобия – нет, создавая диффузионные затруднения и замедляя скорость осаждения меди. Включения в покрытия соединений церия и ниобия не обнаружено, однако приповерхностные слои включают оксиды меди и кремния. Микроструктура поверхности покрытий Cu-CeO_2 и $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5$ плотная и равномерная. При введении в электролит CeO_2 размеры зерен, формирующих кристаллиты композитов, заметно меньше, чем в медных пленках, синтезированных при таких же условиях; тогда как присутствие в электролите оксида ниобия на микроструктуру пленок практически не влияет. Установлено, что композиты, синтезированные в присутствии CeO_2 , с наиболее равномерной и мелкозернистой морфологией поверхности обладают повышенной коррозионной устойчивостью и на 10–20 % большей микротвердостью по сравнению с медными.

Область применения исследований. Защита от коррозии и повышение эксплуатационных характеристик деталей пожарной аварийно-спасательной техники, герметизация резьбовых соединений трубопроводов различного назначения.

Ключевые слова: композиционные коррозионностойкие покрытия, наноструктурированные материалы, электрохимическое осаждение защитных пленок, модифицированные электролиты меднения, оксидная фаза, коррозионная устойчивость.

(Поступила в редакцию 27 ноября 2023 г.)

Введение

Аварийно-спасательное оборудование в процессе эксплуатации подвергается интенсивной коррозии, которая, в свою очередь, существенно ускоряет механический износ деталей механизмов, изготовленных из низкосортных железных и алюминиевых сплавов. Ускоренная коррозия именно деталей пожарной аварийно-спасательной техники (ПАСТ) вызвана как воздействием веществ, применяемых для ликвидации ЧС (пенообразователи, порошки, суспензии), так и агрессивных газов, выделяющихся при горении различных материалов. Нанесение защитных покрытий на детали различного назначения может существенно повысить эксплуатационные характеристики и срок службы деталей ПАСТ, сократить количество поломок и средства, затрачиваемые на ремонт и замену изношенных деталей.

Некоторые детали, например резьбовые соединения, подвергающиеся постоянной разборке-сборке при ремонте и техобслуживании, обычно покрыты медью и ее мягкими сплавами, т.к. твердые покрытия для данных целей не подходят. Проблема недостаточной механической и коррозионной устойчивости медных пленок может быть решена путем синтеза композиционных материалов, содержащих в медной матрице наноразмерные частицы

оксидов и карбидов цветных металлов, соединений бора, фосфора, кремния и др., модифицирующих состав и структуру покрытий, придавая им улучшенные физико-механические характеристики.

Существует ряд способов нанесения защитных металлических покрытий: кратковременное погружение в ванну с расплавленным металлом; изготовление биметаллических листов; гальваническое осаждение из водных растворов электролитов, газофазное напыление; диффузионное покрытие – обработка порошками при повышенной температуре в специальном барабане [1; 2]. В настоящее время широкое распространение получили новые технологии нанесения металлических покрытий за счет удара о поверхность металлических частиц со сверхзвуковой скоростью [2], в которых ускорение частиц осуществляется сжатым воздухом. При этом обеспечивается нанесение металлических покрытий из порошковых материалов (алюминиевые, медные, цинковые, никелевые, оловянные, свинцовые, баббитовые) газодинамическим методом.

Также все большее распространение получает гидрометаллургический (электрохимический) способ нанесения покрытий для получения коррозионноустойчивых, износостойчивых, уплотняющих покрытий, обладающих специфическими оптическими, теплофизическими, электрофизическими и другими свойствами или необычным сочетанием физико-механических характеристик [3–8]. По сравнению с остальными, данный метод не требует применения специального сложного оборудования, вакуумирования, высоких температур, дефицитных веществ (металлических порошков); толщина слоя металла может быть заданной и равномерной на деталях сложной формы; возможно наращивание модифицирующих частиц, осаждаемыми металлами и сплавами [7–12]. Существенным преимуществом данного метода является также возможность варьирования в широких пределах природы осаждаемых покрытий за счет регулирования относительной скорости комплекса химических реакций (окислительно-восстановительных, гидролиза, ионного обмена, комплексообразования), протекающих на поверхности катода [3; 5–10].

Основными способами регулирования скорости и закономерностей электрохимического синтеза являются: регулирование состава электролита (уровень pH, присутствие поверхностно-активных веществ, лигандов и других добавок), температуры, плотности тока, перенапряжения, гидродинамических условий (перемешивание, скорость потока раствора или движения электрода) [3; 5–8]. Повышение плотности тока возможно лишь до некоторого предела, поскольку при достижении определенного перенапряжения наблюдается формирование дендритов и порошков, что связано с истощением прикатодного слоя реагирующими ионами [8; 12]. Усиление перемешивания само по себе обычно не изменяет характера слоев, но смещает области получения металлов и сплавов различного типа в направлении повышения допустимой плотности тока [3; 5; 6; 12; 13]. Очень велика роль уровня pH электролита, от которого зависит, во-первых, скорость выделения водорода и, следовательно, выход металла по току; во-вторых, возможность образования вблизи катода нерастворимых оксидов и гидроксосоединений, изменяющих кинетику электроосаждения и структуру осадков. От pH электролита может непосредственно зависеть и состав электроактивных частиц, поскольку протон и гидроксил могут включаться в координационную сферу разряжающегося иона.

Несмотря на перспективность и явные преимущества во многих отношениях электрохимического осаждения защитных покрытий из растворов, в этой области имеется много нерешенных проблем. К наиболее трудным и актуальным из них относится совместное осаждение металлов из растворов с формированием двойных и тройных сплавов с регулируемым химическим и фазовым составом. Еще более сложной задачей является получение композиционных материалов, дозированно и равномерно сочетающих фазы металлов и неметаллическую составляющую (например, кислородсодержащие соединения металлов, карбиды, нитриды, бориды и т.д.). Кроме того, ряд перспективных веществ не может быть использован в качестве дисперсной фазы вследствие растворения их в электролите, поскольку большинство гальванических систем имеют сильно кислую или щелочную среду [4; 6; 8–13].

Композиты на основе меди с включением неметаллических дисперсных частиц имеют повышенную твердость, износостойкость, жаростойкость и прочность при повышенных температурах. Для их получения применяются наиболее распространенные хорошо изученные электролиты меднения: сульфатный, этилендиаминовый, пирофосфатный. В последнее время все чаще используют высокоскоростной кремнефтористый электролит меднения, обеспечивающий скорость электрокристаллизации до 80–100 мкм/ч. Реверсирование тока приводит к повышенному включению частиц в покрытие. Блескообразующие добавки – тиомочевина (0,02 г/л), аллилтиомочевина (0,1 г/л) и 3-формил-изо-тиоционат приводят к увеличению содержания дисперсных частиц в покрытии и их твердости [9]. В литературе описаны следующие соединения в качестве дисперсной фазы, вводимой в электролиты меднения: графит, бор, дисульфит молибдена и вольфрама, нитрид бора, сульфат бария, слюда, тальк, карбиды бора, хрома, кремния, титана, ванадия, циркония, тантала; окислы алюминия, циркония, магния, кремния, титана, циркония, цезия; бориды циркония, хрома, корунд [9; 11; 12].

Авторами [14; 15] синтезированы из кремнефтористых электролитов композиты $\text{Cu-V}_2\text{O}_5$ и установлены условия получения защитных покрытий с повышенными функциональными свойствами. В качестве дисперсной фазы в данной работе были выбраны оксиды церия (IV) и ниобия (V), металлокомпозиты на основе которых очень мало изучены.

Оксиды церия и ниобия представляются перспективными модификаторами композитных металлов, поскольку они весьма тугоплавкие (2400 и 1500 °С соответственно), химически стойкие (CeO_2 растворим только в горячих концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 , а $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ реагирует только с фторидами и горячими растворами щелочей) и экологически безопасны (применяются для производства стекол, огнеупорной керамики, оксид церия разрешен для применения в солнцезащитных кремах как поглотитель УФ-излучения) [16–18].

Медь и церий способны образовывать сплав, что может положительным образом повлиять на свойства композитов [19–21]. Так, в металлургической системе Ce-Cu существуют пять интерметаллических соединений, из которых CeCu_6 и CeCu_2 плавятся конгруэнтно при температурах 940 и 820 °С соответственно. Соединения CeCu , CeCu_4 и CeCu_5 образуются по перитектическим реакциям. Растворимость Cu в твердом Ce весьма незначительна и составляет 0,16–0,44 ат. % при температуре 300–870 °С. При низких температурах твердый металлургический сплав включает индивидуальные металлы. Сведений о гальванических сплавах Cu-Ce в литературе нет, исследование электрохимических систем Cu-CeO_2 начато в работах [22; 23].

Наоборот, сплав меди и ниобия в литературе практически не описан. Основные легирующие элементы ниобиевых сплавов – молибден, вольфрам, ванадий, титан, тантал – образуют с ниобием непрерывный ряд твердых растворов. Ниобиевые сплавы также легируют цирконием, гафнием, алюминием, оловом, германием и др., которые взаимодействуют с ниобием с образованием промежуточных фаз или ограниченных твердых растворов. Сплавы ниобия с никелем, кобальтом, хромом, вольфрамом, молибденом, титаном и алюминием применяют для изготовления деталей реактивных двигателей, ракет, газовых турбин, оболочек урановых тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Карбид ниобия с карбидами титана, вольфрама и других металлов используется для получения сверхтвердых термостойких сплавов [16].

Сведения о типе диаграммы состояния Cu-Nb очень малочисленны и противоречивы. Одни исследователи находят в системе равновесие перитектического типа и расслоение в жидком состоянии; другие авторы считают, что в системе имеют место равновесие эвтектического типа и пологая кривая ликвидуса, а появление несмешиваемости в жидком состоянии объясняют сильным влиянием загрязнения Nb примесями, особенно O [19–21]. Однако электрохимический синтез часто сопровождается формированием соединений, которые в системах идентичного процентного состава металлургическими методами получить невозможно, причем полученная система достаточно стабильна, и рекристаллизация происходит

только при достаточно высоких температурах (более 300 °С), следовательно, предсказать результаты гидрометаллургического синтеза в системе, включающей оксид ниобия, не представляется возможным.

С учетом вышеизложенного цель работы состояла в разработке методов электрохимического синтеза композитов Cu-Nb₂O₅ и Cu-CeO₂ с улучшенными функциональными свойствами для герметизации и защиты от коррозии резьбовых соединений деталей ПАСТ. Для чего требовалось изучить закономерности синтеза композитов, зависимость свойств защитных пленок от их состава и микроструктуры; определить оптимальные условия получения покрытий с высокими функциональными свойствами.

Основная часть

Методы исследования. Покрытия получали электрохимическим осаждением меди из кремнефтористого электролита состава: CuSiF₆ – 250 г/дм³, H₂SiF₆ – 15 мл/дм³; pH 1–0,5 при плотностях тока j от 1 до 12 А/дм²; концентрации неметаллической фазы CeO₂ или Nb₂O₅ 0,25–1 г/дм³ на пластинки из никелированной стали Ст-3 при температуре 20±2 °С. В процессе нанесения покрытия электролит в емкости перемешивался с помощью магнитной мешалки с частотой 4–5 Гц. Концентрация оксидов ограничивается тем фактом, что при содержании выше 1,0 г/дм³ твердые частицы начинают ощутимо влиять на скорость побочных процессов, мешающих осаждению покрытия, и оседают на дно ванны даже при интенсивном перемешивании.

Толщину покрытий оценивали весовым методом по приросту массы после окончания осаждения покрытий, принимая плотность покрытий равной 8,9 г/см³ (Cu), поскольку включения неметаллической фазы весьма незначительны. Взвешивание производили на аналитических весах СЕ224-С с погрешностью ±0,02 мг.

Для определения фазового состава пленок использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-4.0. Съемку рентгенограмм проводили на кобальтовом излучении со скоростью 1 град/мин. Идентификацию линий на рентгенограммах проводили с использованием данных картотеки JSPDS [24].

Для изучения микроструктуры осаждаемых покрытий использовали растровый сканирующий электронный микроскоп марки LEO-1420. Элементный состав пленок определялся методом электронно-зондового микрорентгеновского анализа на рентгеновском микроанализаторе (EDX) типа RONTEC, являющегося приставкой к электронному микроскопу LEO-1420. Чувствительность прибора – 1–2 мол. %. Глубина индентруемого слоя – 3 мкм.

Коррозионную устойчивость полученных покрытий изучали путем измерения потери массы с единицы площади поверхности образцами с толщиной покрытия 30±2 мкм после пребывания их 30–90 мин в одномолярных растворах серной кислоты и гидроксида натрия при температуре 50 °С согласно ГОСТ 9.909-86¹.

Величину адгезионной прочности медного покрытия к подложке измеряли по ГОСТ 9.302-88² и ГОСТ 9.311-2021³ методом нанесения сетки царапин и методом термоудара. Сетка царапин с шагом 1 мм наносится с помощью острого шила или тонкого лезвия. При термическом ударе стальные детали с покрытием нагревали в муфельной печи до температуры 300 °С, после чего опускали в воду с температурой 10 °С. Если при этом испытании

¹ Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на климатических испытательных станциях: ГОСТ 9.909-86. – Введ. 01.07.87. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 22 с.

² Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля: ГОСТ 9.302-88. – Введ. 01.01.90. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 40 с.

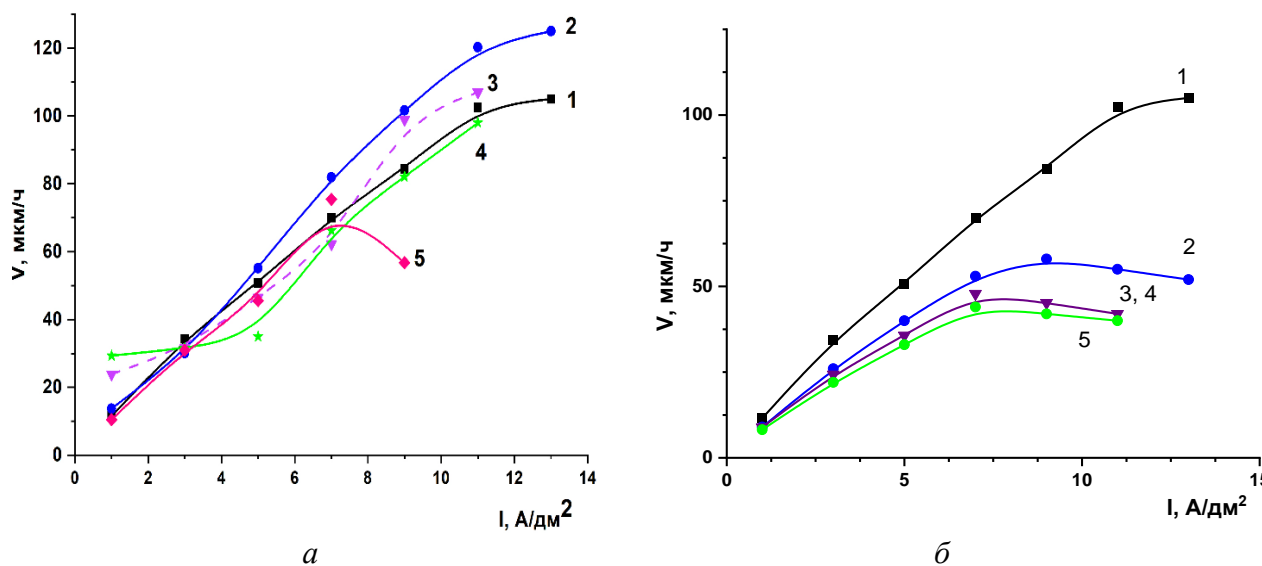
³ Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений: ГОСТ 9.311-2021. – Введ. 01.06.22, взамен ГОСТ 9.311-87. – М.: ФГБУ «РСТ», 2022. – 15 с.

медное покрытие в месте нанесения царапин сохраняет сцепление с подложкой, то величина адгезии составляет не менее 1000 Н/м.

Микротвердость образцов измерялась по методике Виккерса на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 25 г. Данная методика основана на вдавливании алмазной пирамиды в исследуемую поверхность с последующим измерением глубины вдавливания.

Величина пластичности покрытий определялась по ГОСТ 9.302-88 и ГОСТ 9.311-2021 путем полного перегиба (в 2 стороны) фольги с композиционным покрытием вокруг цилиндра с радиусом 0,5 мм и определением количества перегибов, которые способны выдержать покрытие до растрескивания. Способность покрытия к пайке определялась путем припаивания на его поверхность медной проволоочки стандартным оловянным припоем. Далее под углом 90° к поверхности определялось усилие отрыва припоя от поверхности покрытия.

Результаты и обсуждение. При изучении зависимости скорости осаждения композиционных покрытий от различных факторов (плотность тока, концентрация оксидной фазы) было установлено следующее. При внесении в раствор оксида церия (IV) до 0,5 г/дм³ скорость осаждения пленок возрастает, хотя обычно осаждение композитов происходит медленнее, чем основного металла матрицы (рис. 1а). Очевидно, это связано с формированием каталитически активных центров на поверхности подложки в присутствии соединений церия. С увеличением концентрации CeO₂ от 0,75 до 1,0 г/дм³ скорость осаждения покрытия постепенно уменьшается (рис. 1а), по всей видимости, по причине нарастания диффузионных затруднений в присутствии в объеме электролита твердых частиц. Кроме того, заметный перегиб на кривых 3–5 по мере увеличения концентрации оксида церия в электролите смещается все в более низкую область плотностей тока, что иллюстрируется образованием на поверхности покрытий темных пятен оксо- и гидроксосоединений меди. Таким образом, при концентрации оксида церия в электролите не более 1 г/дм³ и плотности тока до 8 А/дм² почти во всех случаях скорость формирования покрытий превосходит (либо практически равна) скорости осаждения меди из исходного кремнефтористого электролита.



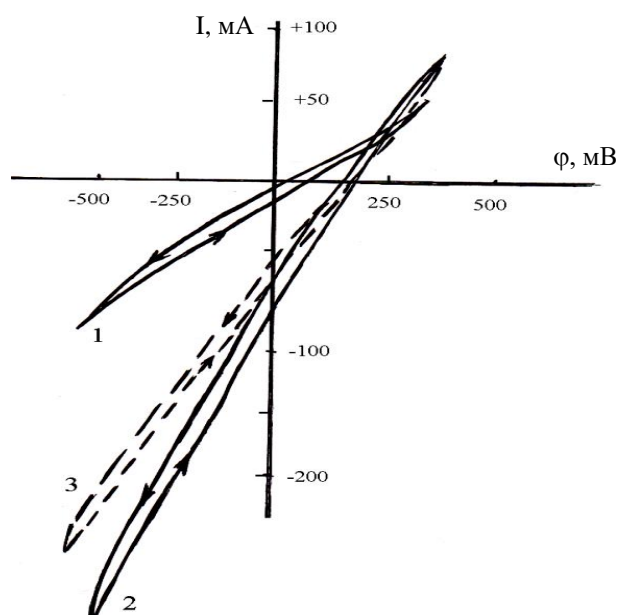
1 – базовый электролит;
 электролиты с концентрацией оксидной фазы: 2 – 0,25 г/дм³; 3 – 0,50 г/дм³; 4 – 0,75 г/дм³; 5 – 1 г/дм³

Рисунок 1. – Зависимость скорости осаждения медных и композиционных покрытий от плотности тока в присутствии CeO₂ (а) и Nb₂O₅ (б)

Обратная картина наблюдается при введении в электролит оксида ниобия (рис. 1б). Скорость осаждения металла даже при минимальном содержании Nb₂O₅ заметно снижается, причем наличие оксидной фазы в объеме раствора значительно сильнее влияет на закономерности гальваносинтеза, чем ее концентрация. Вероятно, это связано как с особенностями

сольватации твердых частиц, так и с фактическим отсутствием взаимодействия меди и ниобия в твердой фазе.

Результаты вольтамперометрического исследования модифицированного оксидом церия кремнефтористого электролита меднения свидетельствуют, что во всех исследованных электролитах в допустимом диапазоне плотностей тока не наблюдается видимых побочных процессов, выделения водорода и образования на поверхности электрода продуктов неполного восстановления меди и олова; выход по току составляет более 95 %. Катодное восстановление ионов меди в исходном электролите начинается при потенциале +70 мВ и до -500 мВ не сопровождается ни диффузионными затруднениями, ни формированием побочных продуктов (рис. 2, кривая 1). В присутствии в электролите CeO_2 в незначительных концентрациях (0,25–0,5 г/дм³) наблюдается существенное смещение начала восстановления меди в область более положительных потенциалов до +150 мВ (рис. 2, кривая 2) с резким возрастанием катодных токов при тех же потенциалах по сравнению с исходным электролитом. Таким образом, обнаруженное гравиметрическими исследованиями ускорение осаждения меди в присутствии оксида церия происходит вследствие существенной деполяризации восстановления ионов меди. По мере возрастания концентрации в электролите оксида церия до 0,75–1 г/дм³ эта деполяризация несколько снижается (рис. 2, кривая 3), но к исходной зависимости не возвращается. Таким образом, электрокристаллизация меди из кремнефтористого электролита при наличии в растворе оксида церия протекает с деполяризацией меди при отсутствии диффузионных затруднений при катодных токах до 300 мА/см² со скоростью до 120 мкм/ч, что подтверждает вывод об электроактивности частиц CeO_2 в кислых кремнефтористых электролитах.



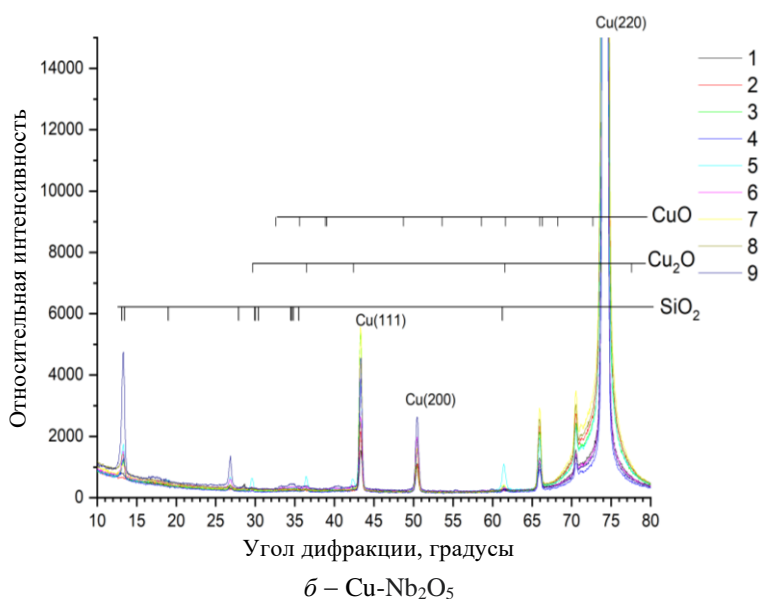
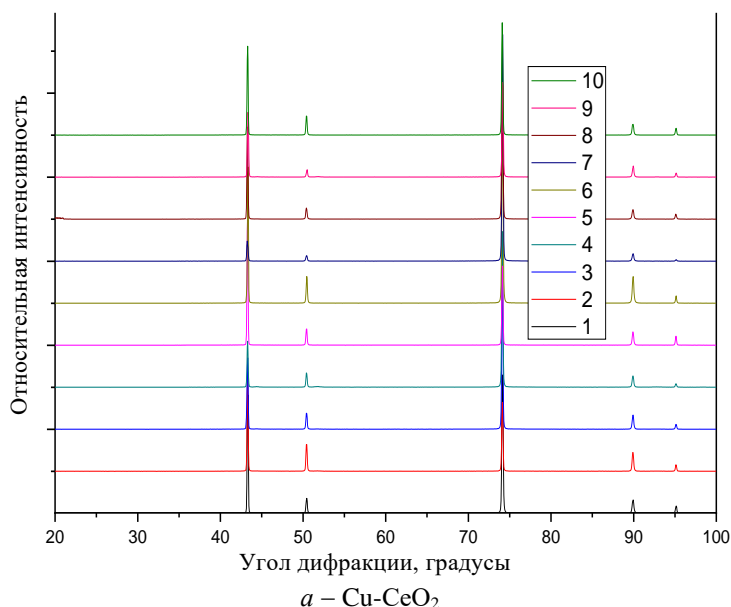
1 — исходный электролит меднения;
электролиты с концентрацией оксида церия: 2 — 0,25 г/дм³; 3 — 1 г/дм³

Рисунок 2. — Циклические вольтамперные кривые

Поскольку частицы оксида ниобия проявили ярко выраженное отсутствие электроактивности в кремнефтористом растворе меднения с сильно выраженными диффузионными затруднениями и пассивацией поверхности катода, подробное вольтамперометрическое исследование электролита, содержащего Nb_2O_5 , представляется нецелесообразным.

При изучении фазового состава композитов было установлено, что во всех исследуемых покрытиях $\text{Cu-Nb}_2\text{O}_5$ и Cu-CeO_2 вне зависимости от условий синтеза (концентрации оксидной фазы и плотности тока) присутствует только кристаллическая медь и ее соединения,

хотя с очень искаженной кристаллической решеткой (рис. 3). На всех рентгенограммах проявляются линии меди, соответствующие поликристаллическому состоянию решетки. Линий кристаллических церия и ниобия не выявлено ни на одной рентгенограмме, возможно, вследствие очень малого их содержания. В некоторых покрытиях (полученных при $j = 5$ и 9 А/дм^2 , концентрации $[\text{CeO}_2] = 0,5\text{--}0,75 \text{ г/дм}^3$) выявлены дифракционные пики, которые могут быть отнесены к твердому раствору меди и церия (рис. 3а), но они очень слабые, что свидетельствует о малом количестве вещества и затрудняет его точную идентификацию.



Для образцов 1–5 – плотность тока $j = 5 \text{ А/дм}^2$, для образцов 6–10 – $j = 9 \text{ А/дм}^2$.
Концентрация оксида в каждой серии возрастает от 0 до 1 г/дм^3 с шагом $0,1 \text{ г/дм}^3$

Рисунок 3. – Рентгенограммы покрытий с толщиной слоя 30 мкм

Кроме того, во всех покрытиях в кристаллическом состоянии в ощутимых количествах присутствуют оксиды меди и кремния, которые, очевидно, выталкиваются в приповерхностную зону в процессе синтеза. Аморфных фаз, для которых характерно присутствие широких дифракционных максимумов (до нескольких градусов на полувысоте), в исследованных покрытиях не выявлено; все дифракционные линии четкие и узкие (рис. 3а).

Для всех изученных композитов Cu-CeO₂ доминирующими являются рефлекссы текстуры (200) и (222) в сочетании с достаточно интенсивным рефлексом (111), появление в растворе твердой неметаллической фазы приводит к интенсификации роста текстуры (200) перпендикулярно подложке и снижению интенсивности пика (111); т.е. при кристаллизации металла наблюдается одновременное развитие на поверхности растущих пленок двух текстур под углом 45° по отношению друг к другу. Таким образом, введение в растворы частиц оксида церия повышает поликристалличность интегрального покрытия, что, как правило, положительно сказывается на его механической прочности, упругости, пластичности. Для композитов Cu-Nb₂O₅ вне зависимости от концентрации оксида ниобия в кремнефтористом электролите меднения доминирующим является рефлекс текстуры (220) при наличии линий (200) и (111), т.е. сохраняется характерное для кремнефтористого электролита наличие двух одновременно формирующихся текстур под углом 45°.

Параметры решетки меди, рассчитанные по рентгеновским линиям, почти при всех режимах синтеза выше табличных значений, что может указывать на то, что в покрытиях имеются сжимающие механические напряжения, обусловленные изменением параметра решетки. Такое поведение параметра решетки может быть обусловлено либо внедрением атомов церия/ниобия, что не подтверждается исследованием состава покрытий; либо уменьшением размеров зерен, формирующих покрытия, что действительно имеет место, как показано ниже.

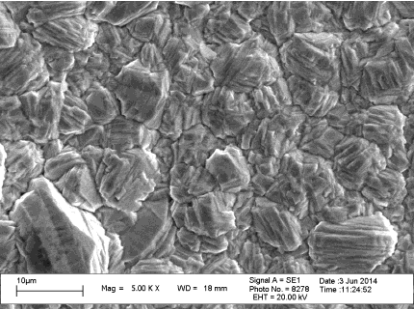
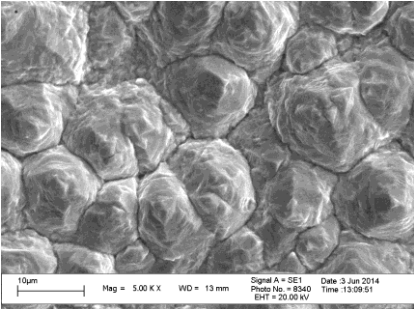
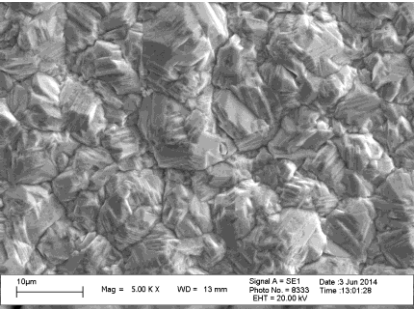
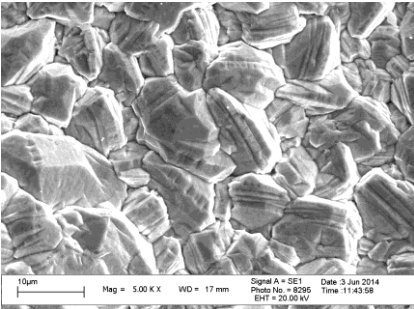
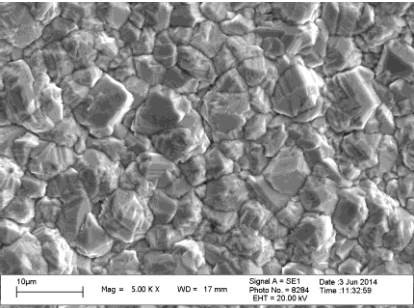
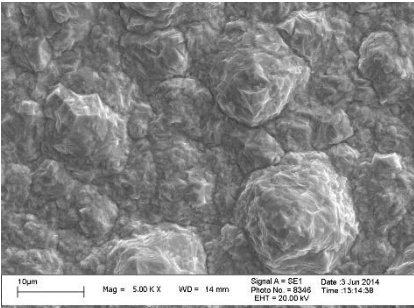
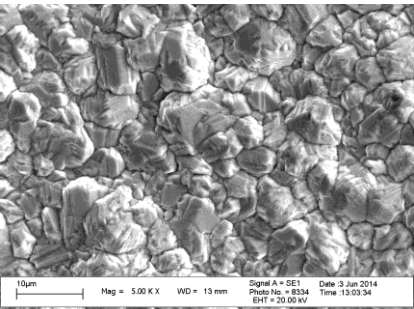
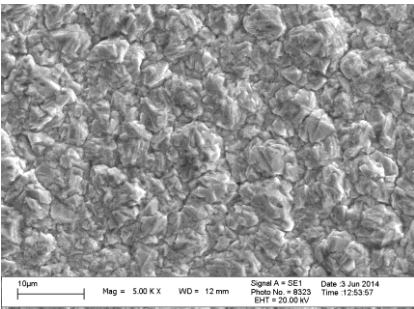
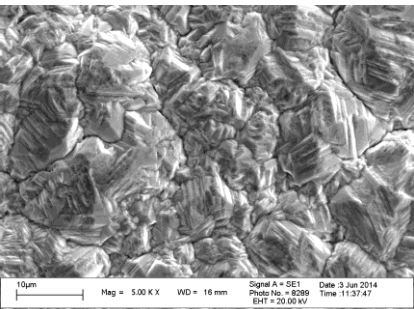
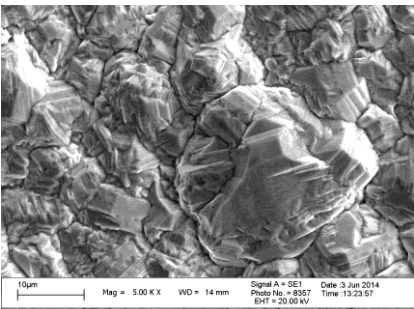
Так как рентгенофазовый анализ (РФА) не выявил присутствия в изучаемых пленках церия и ниобия в каком-либо состоянии, химический состав поверхностной зоны покрытий был изучен методом рентгеноспектрального анализа, поскольку неметаллические примеси обычно выталкиваются в процессе осаждения на поверхность электрохимических покрытий. Результаты рентгеноспектрального анализа приповерхностной зоны композитов (3 мкм) свидетельствуют о наличии в их составе достаточно ощутимых количеств кислорода, фтора и кремния, явно захваченных из комплексных ионов электролита; тогда как соединений церия и ниобия обнаружено не было.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что медные пленки, синтезированные при плотности тока 1–5 А/дм², образованы крупными кристаллитами пирамидально-вытянутой формы с размером 5–12 мкм с четко выраженными ступенями роста под углом к поверхности, что четко согласуется данными РФА (табл. 1).

При повышении плотности тока до 7–10 А/дм² кристаллиты приобретают несколько более округлый вид и слегка уменьшаются (до 3–8 мкм), хотя общий развитый рельеф поверхности сохраняется. При введении в кремнефтористый электролит меднения частиц оксида церия практически при всех плотностях тока в оптимальном диапазоне общая макроструктура покрытия несколько сглаживается и выравнивается, размеры кристаллитов во всех покрытиях составляют в среднем 5–10 мкм (табл. 1). С ростом концентрации в электролите неметаллической фазы наблюдается измельчение элементов и граней, составляющих кристаллиты со все более плотным их сжиманием. Наиболее мелкозернистые пленки формируются при концентрации оксида церия 0,5–0,75 г/дм³, при плотностях тока 7–9 А/дм². Дальнейшее повышение плотности тока вызывает некоторое разрыхление покрытий за счет включения продуктов неполного восстановления меди.

Принципиально важным является тот факт, что, несмотря на отсутствие в металлической матрице соединений церия, микроструктура покрытий, осажденных из электролита, содержащего неметаллическую фазу, отличается от структуры чисто медных пленок при любых плотностях тока. Эти данные коррелируют с результатами исследований медных покрытий с другой оксидной фазой: V₂O₅, TiO₂. Микроструктура покрытий, полученных в присутствии оксида церия, существенно более равномерная и мелкозернистая. По мере увеличения плотности тока плотно слепленные грубые ступенчатые пирамиды преобразуются в поверхность типа «взбитый крем». Эти особенности микроструктуры оказывают, как представлено ниже, существенное влияние на функциональные свойства покрытий.

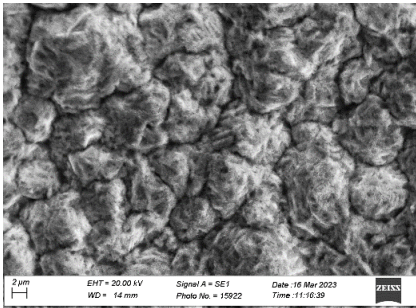
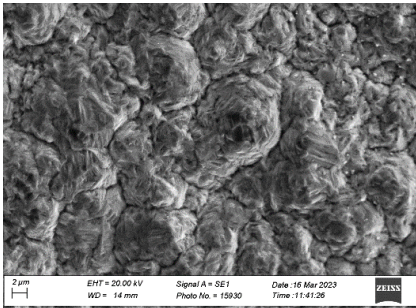
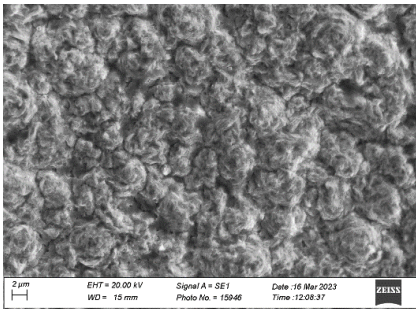
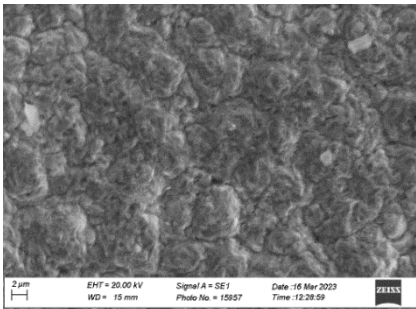
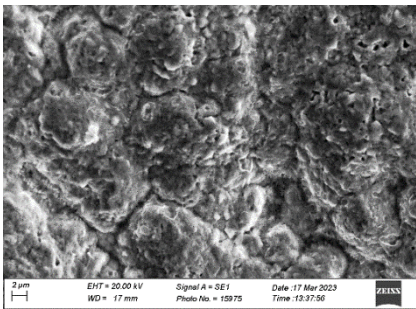
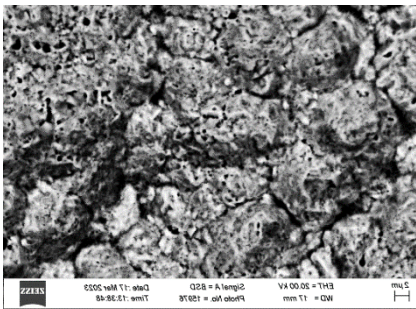
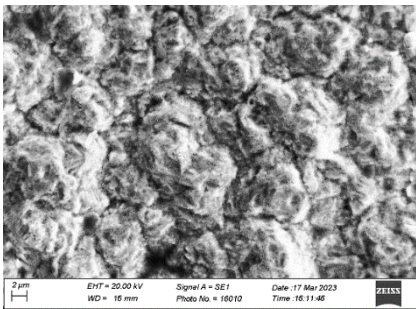
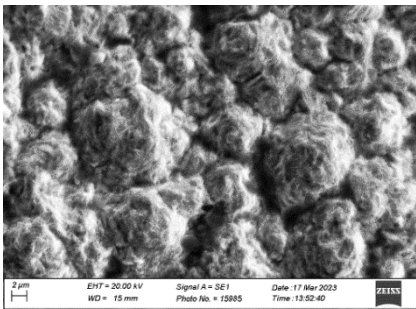
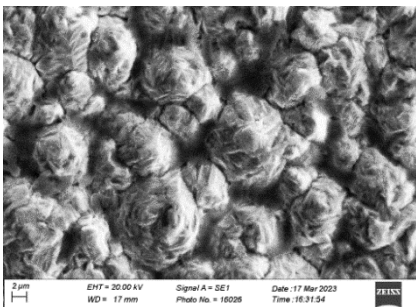
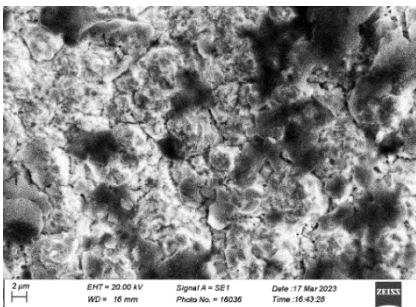
Таблица 1. – Морфология поверхности пленок Cu-CeO_2 , осажденных при различных плотностях тока и концентрациях оксида церия (толщина слоя покрытий $S = 30 \pm 2$ мкм, увеличение в 5000 раз)

[CeO ₂], г/дм ³	Плотность тока $j = 5$ А/дм ²	Плотность тока $j = 9$ А/дм ²
0		
0,25		
0,5		
0,75		
1		

При изучении микроструктуры покрытий, полученных при введении в кремнефтористый электролит частиц оксида ниобия, обнаружено, что при любой концентрации неметаллической фазы и всех плотностях тока в оптимальном диапазоне микроструктура покрытий

практически не отличается от структуры чисто медных пленок (табл. 2), что дополнительно подтверждает неактивность частиц Nb_2O_5 в кремнефтористом электролите меднения, которые, очевидно, только создают диффузионные затруднения и пассивируют катод.

Таблица 2. – Морфология поверхности пленок $Cu-Nb_2O_5$, осажденных при различных плотностях тока и концентрациях оксида ниобия (толщина слоя покрытий $S = 30 \pm 2$ мкм, увеличение в 5000 раз)

j , А/дм ²	$[Nb_2O_5] = 0,5$ г/дм ³	$[Nb_2O_5] = 1$ г/дм ³
2		
4		
6		
8		
10		

В связи с обнаруженными фактами исследование функциональных свойств покрытий, полученных в присутствии в электролите оксида ниобия, представляется нецелесообразным, в отличие от композитов с оксидом церия.

При измерении адгезии исследуемых покрытий к подложке путем нанесения сетки надрезов и отслаивания ни одно из покрытий не удалось отделить от основы. Также при испытаниях методом термоудара от 300 до 10 °С отслаивания покрытий от стальной основы не наблюдается. Следовательно, адгезия покрытий к подложке составляет не менее 1000 Н/м, что удовлетворяет условиям эксплуатации резьбовых колец, метизных деталей и насосных сеток.

Результаты измерения микротвердости покрытий с толщиной 30–35 мкм, полученных при различных плотностях тока и концентрациях оксида церия в электролите, приведены в таблице. Полученные данные свидетельствуют, что в целом все изученные материалы достаточно мягкие, поскольку состоят практически из чистой меди.

Таблица 3. – Зависимость микротвердости покрытий Cu-CeO₂ от условий синтеза

j , А/дм ²	[CeO ₂], г/дм ³	Твердость, гПа
9	0 (Cu)	1,31 ± 0,124
5	0,25	1,42 ± 0,113
5	0,75	1,60 ± 0,168
9	0,25	1,34 ± 0,164
9	0,75	1,63 ± 0,162

Микротвердость гальванической меди, осажденной из кремнефтористого электролита, составляет 1,31 гПа. При введении в раствор неметаллической фазы вне зависимости от плотности катодного тока микротвердость покрытий возрастает на 10–20 % по сравнению с исходной медью. Эта зависимость коррелирует с изменениями микроструктуры покрытий. Наивысшей микротвердостью обладают композиты, полученные из раствора с концентрацией [CeO₂] = 0,75 г/дм³, характеризующиеся наиболее мелкозернистой и плотной морфологией поверхности. Предположительно, именно эти покрытия должны обладать и другими высокими функциональными характеристиками.

Результаты испытаний коррозионной устойчивости полученных композитов в одномолярных растворах серной кислоты и гидроксида натрия показали, что их устойчивость в кислых средах практически такая же, как исходной меди, осажденной при такой же плотности тока. Чуть большей коррозионной стойкостью отличаются композиты, полученные при содержании оксида церия 0,5–0,75 г/дм³, которые отличаются уплотненной микроструктурой поверхности. С увеличением длительности испытаний растворение покрытий в коррозионной среде несколько замедляется. Вероятно, это связано с тем, что приповерхностные слои гальванопокрытия (1–2 нм) всегда содержат оксиды металлов, которые относительно легко растворяются в кислотах. После снятия верхнего окисленного слоя механизм жидкостной коррозии явно изменяется.

При испытаниях стойкости полученных покрытий в щелочных средах было установлено, что во всех случаях наблюдается не растворение пленок, а накопление на их поверхности продуктов коррозии; причем существенного различия между композитами, синтезированными в различных условиях, не обнаружено. По всей вероятности, после оседания на поверхность испытываемого покрытия рыхлого слоя гидроксидов меди особенности микроструктуры поверхности нивелируются и скорость дальнейших процессов определяется только скоростью диффузии ионов меди через этот рыхлый гидратированный слой. Таким образом, коррозионная стойкость композитов Cu-CeO₂ в щелочных средах не отличается от показателей для меди; а в кислых – несколько превышает их.

При испытаниях пластичности покрытий путем двойного перегиба фольги с композиционным покрытием вокруг цилиндра с малым радиусом ($R < 0,5$ мм) было установлено,

что до растрескивания покрытия способны выдержать 3–5 полных перегиба, что соответствует пластичности чистой меди – 4 перегиба. Наиболее пластичны покрытия, осажденные при плотности тока 9 А/дм^2 и содержании CeO_2 в электролите $0,5 \text{ г/дм}^3$.

Способность к пайке всех изученных покрытий достаточно высока: припаянная к поверхности оловянным припоем медная проволока не может быть оторвана вручную без разрывной машины, что свидетельствует об адгезионном взаимодействии припоя с изучаемым покрытием не менее чем 800 Н/м^2 .

Заключение

В результате проведенных исследований были установлены оптимальные условия гидрометаллургического синтеза пластичных композитов на основе меди из высокоскоростного кремнефтористого электролита с высокой адгезией к основе, повышенной твердостью и коррозионной устойчивостью, за счет дозированного введения в электролит неметаллической фазы CeO_2 в количестве $0,5\text{--}0,75 \text{ г/дм}^3$, обладающих пластичностью и паяемостью на уровне чистой меди.

Доказано, что частицы оксида ниобия не проявляют электроактивности в кремнефтористом растворе меднения и даже в малых концентрациях создают диффузионные затруднения, что вызывает замедление кристаллизации меди и резко усиливает пассивацию поверхности катода. Наоборот, частицы оксида церия являются электроактивными и ускоряют формирование покрытий.

Наличие частиц Nb_2O_5 в электролите не влияет на микроструктуру получаемых покрытий и, соответственно, на их свойства, тогда как присутствие частиц CeO_2 заметно влияет на параметры кристаллической решетки и микроструктуру осадков. Установлено, что несмотря на отсутствие в составе покрытий церия или его соединений, кристаллическая решетка Cu очень искажена и поликристаллична; параметр кристаллической решетки больше табличных значений для стандартной кубической решетки меди. Размеры зерен, слагающих кристаллиты композитов, заметно меньше, чем в медных пленках, синтезированных при таких же условиях, а сами зерна имеют очень плотную упаковку.

Установлено, что композиты Cu-CeO_2 с наиболее равномерной и мелкозернистой морфологией поверхности обладают несколько повышенной коррозионной устойчивостью и на 10–20 % большей микротвердостью по сравнению с гальванической медью. Полученные материалы могут выполнять роль надежной герметизации в резьбовых соединениях пенных коммуникаций, топливо- и маслопроводов пожарной аварийно-спасательной техники, т.к. при более высоких физико-механических свойствах они имеют высокую пластичность и способность к пайке, а также коэффициент термического расширения как у меди. Композиционные электрохимические покрытия, синтезированные из модифицированных кислых кремнефтористых электролитов, в перспективе являются надежной защитой от жидкостной и аэрозольной коррозии метизных деталей аварийно-спасательной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Защитные покрытия: учеб. пособие / М.Л. Лобанов [и др.]. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – 200 с.
2. Козлов, И.А. Холодное газодинамическое напыление покрытий (обзор) / И.А. Козлов [и др.] // ТРУДЫ ВИАМ. – 2020. – № 8 (90). – С. 77–93. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-77-93. EDN: WVBSVT.
3. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий: справочник / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
4. Поветкин, В.В. Структура и свойства электролитических сплавов / В.В. Поветкин, Н.М. Ковенский, Ю.Н. Устиновщиков. – М.: Наука, 1992. – 254 с.
5. Лошкарев, Ю.М. Электроосаждение меди в присутствии блескообразующих и выравнивающих добавок. Обзор / Ю.М. Лошкарев, Е.М. Говорова // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 451–468.

6. Гальванотехника: справочник / под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
7. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
8. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – Изд. 2-е. – М.: Машиностроение, 1991. – 380 с.
9. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: учебник / Л.И. Антропов. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
10. Грилихес, С.Я. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Ленинград: Химия, 1990. – 288 с.
11. Антропов, Л.И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский. – Киев: Техника, 1986. – 200 с.
12. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
13. Grujicic, D., Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms / D. Grujicic, B. Pesic // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47, iss. 18. – P. 2901–2912. – DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00161-5.
14. Рева, О.В. Износ- и коррозионностойкие медные гальванопокрытия, модифицированные оксидом ванадия / О.В. Рева, С.А. Михалюк // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: сборник материалов Республиканского научно-технического семинара, Минск, 6–7 декабря 2011 г. – Минск: БГТУ, 2011. – С. 83–87.
15. Рева, О.В. Защитные композиционные гальванопокрытия, модифицированные оксидом ванадия / О.В. Рева [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: сб. материалов 11-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 мая 2014 г. – Минск: Беларуская навука, 2014. – С. 368–371.
16. Справочник химика: в 7 т. / под ред. Б.П. Никольского [и др.]. – 3-е изд., испр. – Ленинград: Химия, 1971. – Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений. – 1168 с.
17. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
18. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2007. – Т. 3: Химия переходных элементов. – Кн. 1. – 352 с.
19. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник / под ред. О.А. Банных [и др.]. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
20. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник / под ред. С.В. Шухардина. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
21. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996–2001. – 3 т.
22. Рева, О.В. Композиционные защитные покрытия Cu-CeO₂ для метизных деталей аварийно-спасательной техники / О.В. Рева, А.В. Врублевский // Пожарная и аварийная безопасность. – 2022. – № 4 (27). – С. 60–64. – EDN: MTAUFW.
23. Рева, О.В. Гальваносинтез композиционных медных покрытий с повышенной твердостью и коррозионной стойкостью / О.В. Рева, Е.В. Августинчик, А.А. Гудков // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы: сб. материалов XVI Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, Минск, 15 апреля 2022 г. – В 2 т. – Минск: УГЗ, 2022. – Т. 1. – С. 126–128.
24. Powder Diffraction File [Electronic resource]. JcpDS. Int. Centre for Diffraction Data. Swarthmore, 1989. – Mode of access: <https://www.icdd.com/>. – Date of access: 15.11.2023.

Гидрометаллургический синтез медных композитов в присутствии оксидов церия и ниобия для защиты аварийно-спасательного оборудования

Hydrometallurgical synthesis of copper composites in the presence of cerium and niobium oxides for protection of rescue equipment

Рева Ольга Владимировна

кандидат химических наук, доцент

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», кафедра химической, биологической, радиационной и ядерной защиты, профессор

Адрес: ул. Машиностроителей, 25,
220118, г. Минск, Беларусь

Email: volha107@rambler.ru

SPIN-код: 9028-4876

Olga V. Reva

PhD in Chemical Sciences, Associate Professor

State Educational Establishment «University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus»,
Chair of Chemical, Biological, Radiation and Nuclear Protection, Professor

Address: Mashinostroiteley str., 25,
220118, Minsk, Belarus

Email: volha107@rambler.ru

ORCID: 0000-0003-4006-8678

Врублевский Александр Васильевич

кандидат химических наук, доцент

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», кафедра химической, биологической, радиационной и ядерной защиты, профессор

Адрес: ул. Машиностроителей, 25,
220118, г. Минск, Беларусь

Email: 63063@mail.ru

SPIN-код: 4899-0018

Alexander V. Vrublevskiy

PhD in Chemical Sciences, Associate Professor

State Educational Establishment «University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus»,
Chair of Chemical, Biological, Radiation and Nuclear Protection, Professor

Address: Mashinostroiteley str., 25,
220118, Minsk, Belarus

Email: 63063@mail.ru

ORCID: 0000-0002-4179-5407

HYDROMETALLURGICAL SYNTHESIS OF COPPER COMPOSITES IN THE PRESENCE OF CERIUM AND NIOBIUM OXIDES FOR PROTECTION OF RESCUE EQUIPMENT

Reva O.V., Vrublevskiy A.V.

Purpose. To determine the optimal conditions for the hydrometallurgical synthesis of new nanostructured materials with improved functional properties for modifying parts of emergency rescue equipment.

Methods. The following research methods were used: gravimetry, voltammetry, radiography, X-ray spectral analysis, scanning electron microscopy, standard methods for testing the physical and mechanical properties of metal coatings.

Findings. It has been determined that coatings with a significantly distorted crystal lattice, without admixtures of amorphous phases are formed from a silicofluoride copper plating electrolyte, modified with an oxide phase. In the permissible range of current densities in silicofluoride electrolytes, side processes are minimized; in this case, cerium oxide exhibits electroactivity, but niobium oxide does not, creating diffusion difficulties and slowing down the rate of copper deposition. Inclusions of cerium and niobium compounds in the coatings were not detected, but the near-surface layers include copper and silicon oxides. The surface microstructure of Cu-CeO₂ and Cu-Nb₂O₅ coatings is dense and uniform. When CeO₂ is introduced into the electrolyte, the sizes of the grains composing the crystallites of the composites are noticeably smaller than in pure copper films synthesized under the same conditions; whereas the presence of niobium oxide in the electrolyte has virtually no effect on the microstructure of the films. It has been established that composites, synthesized in the presence of CeO₂, with the most uniform and fine-grained surface morphology, have increased corrosion resistance and 10–20 % higher microhardness compared to copper ones.

Application field of research. Corrosion protection and performance enhancement of fire rescue equipment parts, sealing of threaded joints of pipelines for various purposes.

Keywords: composite corrosion-resistant coatings, nanostructured materials, electrochemical deposition of protective films, modified copper plating electrolytes, oxide phase, corrosion resistance.

(The date of submitting: November 27, 2023)

REFERENCES

1. Lobanov M.L., Kardonina N.I., Rossina N.G., Yurovskikh A.S. *Zashchitnye pokrytiya* [Protective coatings]: tutorial. Ekaterinburg: Ural University Press, 2014. 200 p. (rus)
2. Kozlov I.A., Leshchev K.A., Nikiforov A.A., Demin S.A. Kholodnoe gazodinamicheskoe napylenie pokrytiy (obzor) [Cold spray coatings (review)]. *Proceedings of VIAM*, 2020. No. 8 (90). Pp. 77–93. (rus). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-77-93. EDN: WVBSVT.
3. Belen'kiy M.A., Ivanov A.F. *Elektroosazhdenie metallicheskih pokrytiy* [Electrodeposition of metal coatings]: handbook. Moscow: Metallurgiya, 1985. 288 p. (rus)
4. Povetkin V.V., Kovenskiy N.M., Ustinovshchikov Yu.N. *Struktura i svoystva elektroliticheskikh splavov* [Structure and properties of electrolytic alloys]. Moscow: Nauka, 1992. 254 p. (rus)
5. Loshkarev Yu.M., Govorova E.M. Elektroosazhdenie medi v prisutstvii bleskoobrazuyushchikh i vyravnivayushchikh dobavok. Obzor [Electrodeposition of copper in the presence of brightening and leveling additives. Review]. *Protection of Metals*, 1998. Vol. 34, No. 5. Pp. 451–468. (rus)
6. *Gal'vanotekhnika* [Electroplating]: handbook. Ed. by A.M. Ginberg, A.F. Ivanov, L.L. Kravchenko. Moscow: Metallurgiya, 1987. 763 p. (rus)
7. Kudryavtsev N.T. *Elektroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic coatings by metals]. Moscow: Khimiya, 1979. 352 p. (rus)
8. Mel'nikov P.S. *Spravochnik po gal'vanopokrytiyam v mashinostroenii* [Handbook of electroplating in mechanical engineering]. Moscow: Mashinostroenie, 1991. 380 p. (rus)
9. Antropov L.I. *Teoreticheskaya elektrokimiya* [Theoretical electrochemistry]: textbook. Moscow: Vysshaya shkola, 1984. 519 p. (rus)
10. Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I. *Elektroliticheskie i khimicheskie pokrytiya. Teoriya i praktika* [Electrolytic and chemical coatings. Theory and practice]. Leningrad: Khimiya, 1990. 288 p. (rus)
11. Antropov L.I., Lebedinskiy Yu.N. *Kompozitsionnye elektrokhimicheskie pokrytiya i materialy* [Composite electrochemical coatings and materials]. Kyiv: Tekhnika, 1986. 200 p. (rus)

12. Gamburg Yu.D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Moscow: Yanus-K, 1997. 384 p. (rus)
13. Grujicic D., Pesic B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, 2002. Vol. 47, iss. 18. Pp. 2901–2912. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00161-5.
14. Reva O.V., Mikhalyuk S.A. Iznoso- i korrozionnostoykie mednye gal'vanopokrytiya, modifitsirovannye oksidom vanadiya [Wear- and corrosion-resistant copper electroplatings modified with vanadium oxide]. *Proc. Republican scientific-technical seminar «Sozdanie novykh i sovershenstvovanie deystvuyushchikh tekhnologiy i oborudovaniya naneseniya gal'vanicheskikh i ikh zameshchayushchikh pokrytiy»*, Minsk, December 6–7, 2011. Minsk: Belarusian State Technological University, 2011. Pp. 83–87. (rus)
15. Reva O.V., Mikhalyuk S.A., Kuznetsov B.V., Zlotkiy S.V. Zashchitnye kompozitsionnye gal'vanopokrytiya, modifitsirovannye oksidom vanadiya [Protective composite electroplating coatings modified with vanadium oxide]. *Proc. 11th Intern. scientific-technical conf. «Novye materialy i tekhnologii: poroshkovaya metallurgiya, kompozitsionnye materialy, zashchitnye pokrytiya, svarka»*, May 28–30, 2014. Minsk: Belaruskaya navuka, 2014. Pp. 368–371. (rus)
16. *Spravochnik khimika* [Chemist's Handbook]: in 7 vol. Ed. by B.P. Nikol'skiy et al. Leningrad: Khimiya, 1971. Vol. 2: *Osnovnye svoystva neorganicheskikh i organicheskikh soedineniy* [Basic properties of inorganic and organic compounds]. 1168 p. (rus)
17. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv* [Chemical properties of inorganic substances]: tutorial. Moscow: Khimiya, 2000. 480 p. (rus)
18. *Neorganicheskaya khimiya* [Inorganic chemistry]: in 3 vol. Ed. by Yu.D. Tret'yakov. Moscow: Akademiya, 2007. Vol. 3: *Khimiya perekhodnykh elementov* [Chemistry of transition elements]. Book 1. 352 p. (rus)
19. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza* [State diagrams of binary and multicomponent iron-based systems]: handbook. Ed. by O.A. Bannykh et al. Moscow: Metallurgiya, 1986. 440 p. (rus)
20. *Dvoynye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi* [Dual and multi-component copper systems]: handbook. Ed. by S.V. Shukhardin. Moscow: Nauka, 1979. 248 p. (rus)
21. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskh sistem* [Phase diagrams of binary metal systems]: handbook in 3 vol. Ed. by N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1996–2001.
22. Reva O.V., Vrublevskiy A.V. Kompozitsionnye zashchitnye pokrytiya Cu-CeO₂ dlya metiznykh detaley avariyno-spatatel'noy tekhniki [Composite protective coatings Cu-CeO₂ for threaded details of emergency rescue equipment]. *Fire and emergency safety*, 2022. No. 4 (27). Pp. 60–64. (rus). EDN: MTAUFW.
23. Reva O.V., Avgustinchik E.V., Gudkov A.A. Gal'vanosintez kompozitsionnykh mednykh pokrytiy s povyshennoy tverdost'yu i korrozionnoy stoykost'yu [Galvanic synthesis of composite copper coatings with increased hardness and corrosion resistance]. *Proc. XVI Intern. scientific-practical conf. of young scientists «Obespechenie bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti: problemy i perspektivy»*, April 15, 2022. Minsk: University of Civil Protection, 2022. Vol. 1. Pp. 126–128.
24. Powder Diffraction File. JcpDS. Int. Center for Diffraction Data. Swarthmore, 1989. Available at: <https://www.icdd.com/> (accessed: November 15, 2023).