

PACS numbers: 68.43.-h, 81.05.Ni, 81.40.Np, 81.65.Kn, 81.65.Mq, 81.70.Pg, 82.45.Bb

Вплив карбіду Ніобію на корозійну стійкість і стійкість щодо високотемпературного окиснення матеріалів на основі міді Cu–NbC

В. Г. Гречанюк, М. І. Гречанюк*, В. О. Шаповалов**, А. В. Козирев,
І. М. Гречанюк, Ю. І. Ковальчук, О. В. Маценко, Т. В. Вітовецька

*Київський національний університет будівництва та архітектури,
просп. Повітрофлотський, 31,
03037 Київ, Україна*

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Прицака, 3,
03142 Київ, Україна*

***Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна*

Проведено комплексне дослідження корозійної стійкості у водному середовищі та в умовах високотемпературного окиснення композиційних матеріалів на основі міді з добавками NbC (до 6,22% мас.), що були виготовлені методом випаровування із двох незалежних бритвалів міді та карбіду у вакуумі з подальшою конденсацією змішаного парового потоку на підкладинку з криці. Методом гравіметричної аналізи встановлено, що добавка NbC у понад 1% мас. має позитивний вплив на збільшення корозійної стійкості матеріялу на основі міді у дистильованій і водопровідній воді;

Corresponding author: Artem V'yacheslavovych Kozyryev
E-mail: artem.v.kozyrev@gmail.com

*Kyiv National University of Construction and Architecture,
31 Povitroflots'kyi Ave., UA-03037 Kyiv, Ukraine*

**I. M. Frantsevych Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Omeljan Pritsak Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

***E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. H. Hrechanyuk, M. I. Hrechanyuk, V. O. Shapovalov, A. V. Kozyryev, I. M. Hrechanyuk, Yu. I. Koval'chuk, O. V. Matsenko, and T. V. Vitovets'ka, Effect of Niobium Carbide on Corrosion Resistance and High-Temperature Oxidation Resistance of Copper-Based Materials Cu–NbC, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 12: 1473–1484 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.12.1473](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1473)

проте збільшення його частки до 6,22% мас. приводить до формування більш дрібнозернистої структури через уповільнення процесів рекристалізації, що негативно позначається на механічних властивостях матеріалу. Дані хемічної аналізи корозійних середовищ після випробувань свідчать про високу корозійну стійкість матеріалів Cu–NbC. Зразки із 1,36–6,22% NbC зазнають незначних корозійних руйнувань у статичному режимі випробувань; проте у динамічному режимі із 6,22% мас. NbC концентрація йонів у корозійному середовищі помітно зростає, ймовірно, через збільшення крихкості матеріалу. За умов високотемпературного окиснення за 370–700°C додавання 1,36–6,22% мас. NbC зменшує швидкість корозії вдвічі та підвищує температуру початку окиснення на 10–20°C у порівнянні з чистою конденсованою міддю. Електрохімічні дослідження методом зняття анодних і катодних поляризаційних кривих показали, що в області низьких значень потенціалів анодний процес описується залежністю Тафеля. Введення в мідну матрицю карбиду Ніобію приводить до підвищення перенапруги перебігу анодної реакції; водночас зберігаються кути нахилу прямих, що підтверджує припущення про захисний характер дисперсної фази NbC, яка розташовується по межах зерен міді.

Ключові слова: композиційний матеріал, карбід Ніобію, мідь, кінетика випаровування–конденсація, високотемпературне окиснення, корозійна стійкість.

It is produced a comprehensive study of corrosion resistance in an aqueous environment and under high-temperature oxidation of copper-based composite materials with NbC dopants (up to 6.22% wt.), which are fabricated by evaporation from two separate crucibles of copper and carbide in a vacuum with subsequent condensation of the mixed vapour stream on a steel substrate. By the method of gravimetric analysis, it is found that the addition of NbC over 1% wt. has a positive effect on increasing the corrosion resistance of the copper-based material in the distilled and tap waters; however, increasing its amount to 6.22% wt. leads to the formation of a more fine-grained structure of the composite material due to a decrease in the rate of recrystallization processes that negatively affects the mechanical properties of the material. The data of chemical analysis of corrosive environments after corrosion tests show high corrosion resistance of Cu–NbC materials. Samples with 1.36–6.22% NbC suffer minor corrosion damage in the static test mode, but in the dynamic mode at 6.22% wt. NbC, the concentration of ions in the corrosion environments increases significantly, probably, due to an increase in the brittleness of the material. At high-temperature oxidation at 370–700°C, the addition of 1.36–6.22% wt. NbC reduces the corrosion rate by half and increases the temperature of the beginning of oxidation by 10–20°C compared to pure condensed copper. Electrochemical studies using the method of removing anodic and cathodic polarization curves show that, in the region of low potential values, the anodic process is described by the Tafel dependence. The addition of niobium carbide to the copper matrix leads to an increase in the overvoltage of the anodic reaction, while the angles of inclination of the straight lines are preserved that confirms the assumption about the protective effect of the NbC-dispersed phase located along the boundaries of the copper grains.

Key words: composite material, niobium carbide, copper, evaporation–condensation kinetics, high-temperature oxidation, corrosion resistance.

(Отримано 30 липня 2023 р.; остаточн. варіант — 15 вересня 2023 р.)

1. ВСТУП

Всі галузі промисловости, що пов'язані з одержанням і застосуванням нових матеріалів, враховують дослідження та рекомендації щодо корозійної стійкості. Найбільший інтерес представляє стійкість за параметрів, що близькі до умов експлуатації матеріялу. Для композитних матеріалів Cu–NbC, тобто матеріалів на основі міді з добавками карбіду Ніобію [1, 2], що використовуються для нанесення спеціальних оптичних покриттів у мікроелектроніці, а також для виготовлення зносостійких покриттів, що підвищують термін служби різального інструменту, важливими є значення корозійної стійкості та стійкості до окиснення в умовах високих температур.

Відомо, що NbC характеризується високою стійкістю до корозії в нейтральних і слабких окисних середовищах. В останніх значні швидкості окиснення спостерігаються лише за більш позитивних електрохімічних потенціалів, аніж 1,4 В.

Попередні дослідження показали, що зі збільшенням вмісту карбіду Ніобію в композиційних матеріялах електродний потенціал змінюється в бік більших позитивних значень, що свідчить про підвищення їхньої корозійної стійкості [3].

2. ВИГОТОВЛЕННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дану роботу присвячено гравіметричним дослідженням корозії композиційних матеріалів на основі міді з добавками NbC, що були одержані методом конденсації із парової фази. Двофазні матеріяли Cu–NbC одержували шляхом одночасного випаровування з двох незалежних бритвалів міді та карбіду Ніобію у вакуумі 10^{-2} – 10^{-3} Па з подальшою конденсацією змішаного парового потоку на нагріту до $700 \pm 15^\circ\text{C}$ підкладку з криці ст.3, яку було завчасно вкрито шаром ZrO_2 товщиною у 10–15 мкм [4, 5].

Як джерело карбіду Ніобію використовували штапики діаметром у 64–68 мм, які формували із порошку карбіду Ніобію (4,5–5 ГПа) з подальшим спіканням за 2200–2350°C в атмосфері водню протягом 3–5 годин.

Зразки конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC одержувались у формі пластин розміром 350×250 мм, товщиною у 0,8–1,2 мм. Вміст NbC в конденсованому матеріялі становив 0% (чиста мідь, конденсована із парової фази), 0,74%, 1,36%, 3,44% і 6,22%

за масою.

Корозійна стійкість одержаних конденсованих композиційних матеріалів досліджувалася методами ґравіметрії, хемічної аналізи корозійного середовища (води) після 100 годин у контакті з досліджуваним матеріалом. Випробування проводились у водопровідній і дистильованій водах у стаціонарному та динамічному режимах. Перебіг корозійних процесів розглядався в рамках електрохемічного механізму [6].

Стійкість конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC щодо високотемпературного окиснення визначали методом диференційно-термічної аналізи (ДТА) до температури у 1000°C [7].

Електрохемічні дослідження проводили методом зняття анодних і катодних поляризаційних кривих. Одержані значення порівнювались із залежністю Тафеля, зокрема із кутами нахилу Тафелевих прямих, що характерні для чистої міді.

Механічні властивості матеріалів після корозії оцінювали за значеннями мікротвердості.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ

ґравіметричні дослідження проводились у середовищі дистильованої (рН 6,81) і водопровідної (рН 7,82) вод у стаціонарному та динамічному режимах (рис. 1, 2, табл. 1). Невеликі кількості високодисперсного NbC, що були введені у мідну матрицю, приводили до

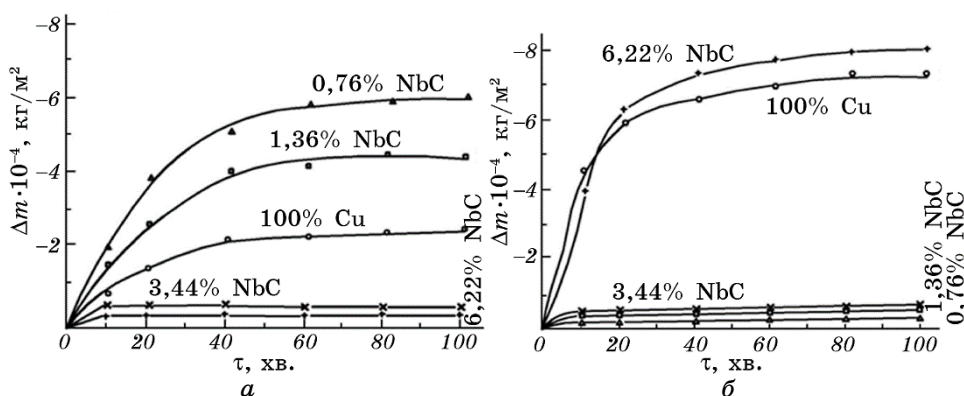


Рис. 1. Залежність зменшення маси (Δm , кг/м²) дослідних зразків Cu–NbC із різним вмістом NbC (0–6,22% мас.) від часу проведення випробувань (τ , хв.) у дистильованій воді в статичному (а) та динамічному режимах (б).

Fig. 1. Dependence of the decrease in mass (Δm , kg/m²) of Cu–NbC test samples with different NbC content (0–6.22% wt.) on the test time (τ , min) in distilled water in static (a) and dynamic mode (b).

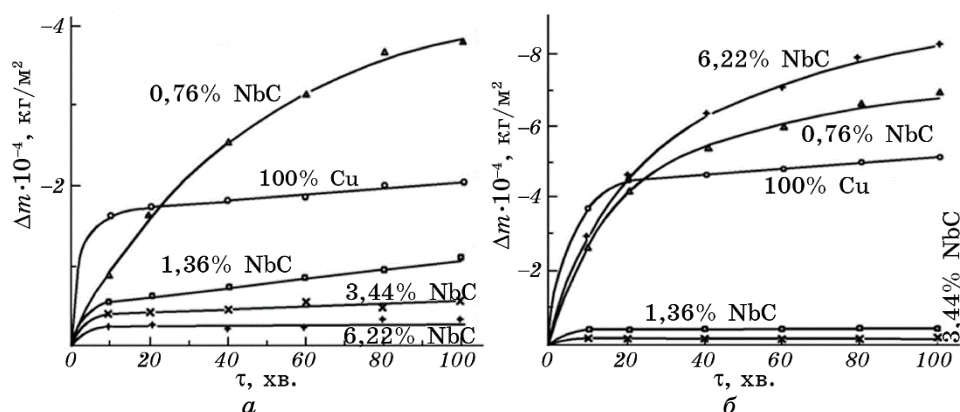


Рис. 2. Залежність зменшення маси (Δm , кг/м²) дослідних зразків Cu–NbC із різним вмістом NbC (0–6,22% мас.) від часу проведення випробувань (τ , хв.) у водопровідній воді в статичному (а) та динамічному режимі (б).

Fig. 2. Dependence of the decrease in mass (Δm , kg/m²) of Cu–NbC test samples with different NbC content (0–6.22% wt.) on the test time (τ , min) in tap water in static (a) and dynamic mode (б).

утворення щільної, безпоруватої гетерогенної структури, що характеризувалася високим ступенем дисперсності зміцнювальної фази NbC та рівномірним розподілом її. Структурні дослідження показали, що деяка кількість високодисперсних частинок карбіду Ніобію розподіляється по межах кристалітів міді та може виконувати захисні функції від корозії.

За кількості у 0,74% мас. NbC структура композитного матеріалу була дрібнокристалічною: розмір зерна — в середньому 3–4 мкм, тоді як для конденсованої чистої міді — 35–40 мкм. За значного подрібнення зерен міді добавки NbC в невеликих кількостях слабо перешкоджають корозійним процесам. Зокрема, 0,74 й 1,34% мас. NbC було недостатньо для захисту від корозії у дистильованій воді в статичних умовах; проте збільшення кількості добавки до 6,22% мас. мало позитивний ефект. На структурному рівні збільшення кількості NbC від 0,74% мас. до 1,34% мас. та далі до 6,22% мас. слабо впливало на зменшення розмірів зерен міді (до 3–2 мкм); проте кількість високодисперсних частинок карбіду Ніобію на міжкристалітних межах в останньому випадку збільшувалася майже в 5 разів, що приводило до збільшення корозійної стійкості, проте лише в стаціонарних умовах.

Порівняння експериментальних даних, одержаних в стаціонарному та динамічному режимах, навіть у випадку чистої міді (зразки 2 і 7, 13 і 18) свідчить про інтенсифікацію процесів корозії внаслідок дії динамічних чинників.

ТАБЛИЦЯ 1. Результати хемічної аналізи корозійного середовища (дистильована та водопровідна води: 1–11 і 12–22 відповідно) до випробувань (1, 12), а також після корозії зразка Cu–NbC (з різним % мас. NbC) 100 годин у статичному (2–6, 13–17) та динамічному режимах (7–11, 18–22).

TABLE 1. The results of the chemical analysis of the corrosion environment (distilled and tap waters: 1–11 and 12–22, respectively) before tests (1, 12), as well as after corrosion of the Cu–NbC sample (with different % wt. NbC) for 100 hours in static (2–6, 13–17) and dynamic modes (7–11, 18–22).

№	NbC, % мас.	Cu ²⁺ , мг/л	Nb ⁵⁺ , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	pH	α, 10 ⁻³ .См/м
1	–	–	–	–	–	6,81	0,624
2	0	0,121	–	–	–	6,80	0,934
3	0,74	0,132	0,09	–	–	6,64	0,942
4	1,36	0,119	0,10	–	–	6,71	0,913
5	3,44	0,116	0,09	–	–	6,70	0,918
6	6,22	0,100	0,19	–	–	6,74	0,901
7	0	0,186	–	–	–	7,01	0,122
8	0,74	0,154	0,11	–	–	6,80	0,114
9	1,36	0,113	0,10	–	–	6,93	0,987
10	3,44	0,118	0,11	–	–	6,91	0,9763
11	6,22	0,163	0,18	–	–	6,78	0,129
12	–	–	–	92,37	10,74	7,82	56,45
13	0	0,113	–	86,90	10,24	7,78	56,72
14	0,74	0,122	0,06	86,98	9,48	7,71	56,91
15	1,36	0,091	0,07	87,01	9,87	7,80	56,35
16	3,44	0,073	0,08	88,35	10,12	7,95	56,87
17	6,22	0,098	0,09	88,09	10,55	7,89	55,72
18	0	0,162	–	88,01	10,73	8,24	56,94
19	0,74	0,174	0,09	88,64	10,81	8,21	57,22
20	1,36	0,097	0,08	88,35	10,32	8,26	56,81
21	3,44	0,088	0,09	89,27	9,74	8,32	56,32
22	6,22	0,196	0,014	88,83	9,92	8,30	58,73

Карбід Ніобію характеризується високими міцністю та модулем пружності, проте високою крихкістю [8, 9]; тому збільшення його кількості у композиційному матеріалі може призводити до значного окрихчення, і, внаслідок цього, до зменшення стійкості під дією динамічного потоку.

Великі значення втрати маси зразків із 0,74% мас. NbC в статичних умовах може бути пояснено тим, що кількість карбиду Ніобію є недостатньою для заповнення меж кристалів міді, що контактують

з корозійним середовищем.

Дані хемічної аналізи корозійних середовищ свідчать про достатньо високу корозійну стійкість конденсатів Cu–NbC до 6,22% мас. NbC. Композитні матеріали, що містять від 1,36 до 6,22% мас. NbC, зазнають незначних корозійних руйнувань у статичних умовах випробувань; проте у динамічних, за умови концентрації NbC у 6,22% мас., концентрація йонів у корозійному середовищі помітно зростає.

Присутність солей твердості у водопровідній воді сприяє зменшенню переходу міді та ніобію в розчин, у порівнянні з дистильованою водою. Деяке збільшення лужности корозійних середовищ в динамічному режимі пов'язане із додатковою аерацією їх Оксигеном повітря.

Визначення електричного опору поверхні зразків у процесі корозійних випробувань показали, що ці значення є близькими для всіх складів конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC і зразків конденсованої чистої міді. Це свідчить про те, що у випадку корозії Cu–NbC склад продуктів є дуже близьким до складу плівок, що утворюються на поверхні чистої міді.

Загальний характер корозії та її рівномірний розподіл на поверхні зразків уможливили виконати розрахунки вагових і глибинних показників корозії та визначити бал корозійної стійкості матеріалів Cu–NbC (табл. 2).

Результати випробувань у рівних умовах і середовищах свідчать про те, що ваговий і глибинний показники корозії в значній мірі залежать від режиму корозійних випробувань. В статичних умовах найвищу корозійну стійкість у дистильованій і водопровідній водах мають конденсати Cu–NbC, що містять 3,44–6,22% NbC; проте у динамічних умовах через окрихчення та збільшення поруватості стійкість цих матеріалів щодо корозії помітно знижується. В таких умовах перевагу мають конденсовані композиційні матеріали з невеликими добавками NbC, зокрема 1,36% мас.

4. ЕЛЕКТРОХЕМІЧНІ І МЕХАНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Електрохімічні дослідження, проведені методом зняття анодних і катодних поляризаційних кривих, показали, що в області низьких значень потенціалів анодний процес описується залежністю Тафеля (рис. 3). Введення в мідну матрицю карбіду Ніобію приводить до підвищення перенапруги перебігу анодної реакції; водночас, збираються кути нахилу Тафелевих прямих, що характерні для міді. Експериментальні дані добре узгоджуються з результатами вивчення структури Cu–NbC та підтверджують припущення про захисний характер дисперсної фази NbC, що розташовується по межах кристалів міді.

ТАБЛИЦЯ 2. Вагові (K , г/(м²·год)) і глибинні (Π , мм/рік) показники корозії в дистильованій (1–11) і водопровідній (12–22) водах в залежності від складу конденсованих композиційних матеріалів (% мас. NbC) в статичному (2–6, 13–17) і динамічному (7–11, 18–22) режимах; бал корозійної стійкості x (де 1 — абсолютно стійкі, 2 — достатньо стійкі, 3 — стійкі).

TABLE 2. Weight (K , g/(m²·hours)) and depth (Π , mm/year) corrosion rates in distilled (2–11) and tap (13–22) waters depending on the composition of condensed composite materials (% wt. NbC) in static (2–6, 13–17) and dynamic (7–11, 18–22) modes; corrosion resistance points x (where 1 is absolutely stable, 2 is highly stable, 3 is stable).

№	NbC, % мас.	K , г/(м ² ·год)	Π , мм/рік	x
2	0	0,0030	0,0029	2
3	0,74	0,0074	0,0076	2
4	1,36	0,0042	0,0042	2
5	3,44	0,001	0,001	1
6	6,22	0,001	0,001	1
7	0	0,008	0,007	3
8	0,74	0,001	0,001	1
9	1,36	0,0015	0,0014	1
10	3,44	0,0045	0,0044	2
11	6,22	0,009	0,009	2
13	0	0,0026	0,0025	2
14	0,74	0,0053	0,0052	3
15	1,36	> 0,001	> 0,001	1
16	3,44	> 0,001	> 0,001	1
17	6,22	> 0,001	> 0,001	1
18	0	0,0062	0,0061	3
19	0,74	0,0076	0,0075	3
20	1,36	0,001	0,001	1
21	3,44	0,001	0,001	1
22	6,22	0,0091	0,0089	3

Як видно з рис. 3, корозійні струми зі збільшенням вмісту NbC в матеріялах зменшуються, що свідчить про значне ускладнення перебігу анодних процесів і підвищення корозійної стійкості.

Значення мікротвердості також знаходяться у прямій залежності від кількості NbC. Водночас значення мікротвердості зразків, що піддавалися корозійним випробуванням у різних середовищах і за різних умов, виявились однаковими по всій товщині зразків. Це

свідчить про високу корозійну стійкість системи Cu–NbC і відсутність корозійних руйнувань на поверхні. Зразки із 6,22% мас. NbC із значною мікротвердістю вирізнялися високою крихкістю.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ДО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ

Стійкість конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC до високотемпературного окиснення визначалася в інтервалі до 1000°C. В результаті досліджень встановлено, що композиційні матеріали Cu–NbC є стійкими до 370–390°C (рис. 4). З подальшим підвищенням температури процес окиснення відбувається з невеликою швидкістю та характеризується двома інтервалами: 370–700°C і 700–1000°C. До 400°C зміни маси практично відсутні, але за більш високих температур процес окиснення стає більш інтенсивним, і маса всіх досліджуваних зразків зростає.

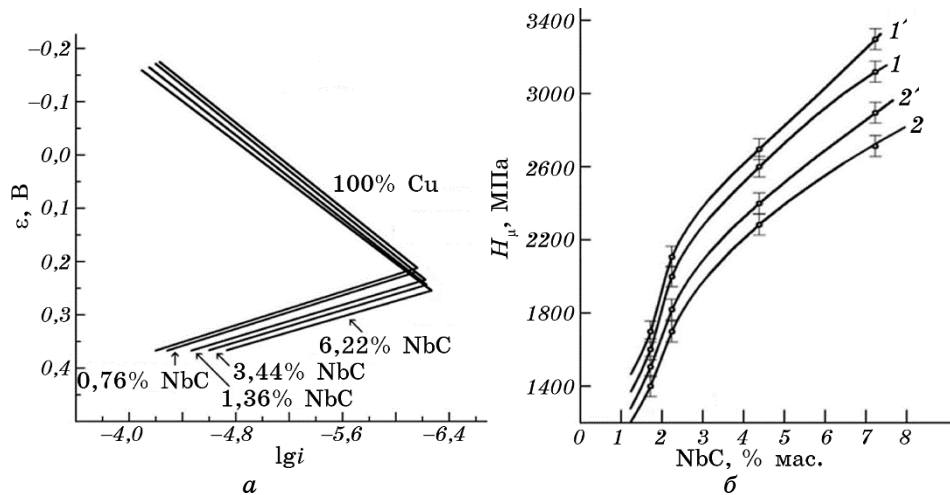


Рис. 3. Корозійні поляризаційні діаграми дослідних зразків Cu–NbC із різним вмістом NbC 0–6,22% мас. в статичних умовах у водопровідній воді (а) та мікротвердість зразків Cu–NbC (МПа) із різним вмістом NbC (% мас.) після 100 годин корозійних випробувань у дистильованій (1, 1') і водопровідній (2, 2') водах у статичних (1, 2) та динамічних (1', 2') умовах випробувань (б).

Fig. 3. Corrosion polarization diagrams of Cu–NbC test samples with different NbC content of 0–6.22% wt. in static conditions in tap water (a) and microhardness of Cu–NbC samples (MPa) with different NbC content (% wt.) after 100 hours of corrosion tests in distilled (1, 1') and tap (2, 2') waters in static (1, 2) and dynamic (1', 2') modes (b).

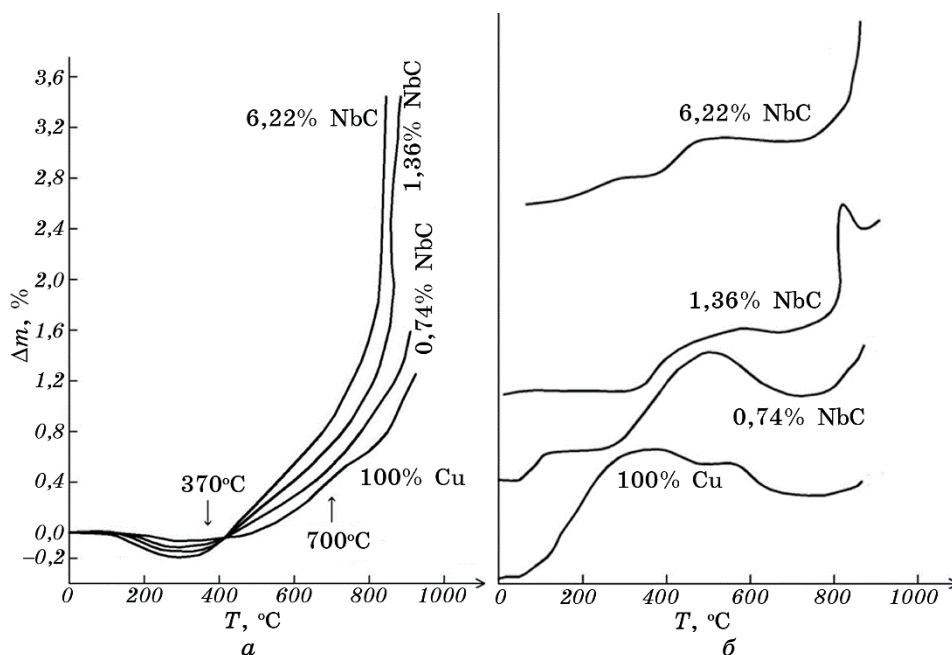


Рис. 4. Криві термогравіметрії (а) і ДТА (б) для зразків конденсованих композиційних матеріалів Cu-NbC.

Fig. 4. Thermogravimetry (a) and DTA (б) data for samples of condensed Cu-NbC composite materials.

Для всіх зразків з NbC характерне пониження маси в області низьких температур, що пов'язане з можливою деструкцією карбіду Ніобію. На користь цього припущення свідчить той факт, що із підвищенням вмісту NbC ці втрати зростають. Деструкція карбіду в подальшому приводить до збільшення зміни маси зразків. Швидкість окиснення в інтервалі 370–700°C найвища для матеріалів з 0,74% мас. NbC. Цьому складу відповідає також і найменша температура початку окиснення (табл. 3).

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що стійкість до високотемпературного окиснення композиційних матеріалів Cu-NbC вища, ніж стійкість конденсованої чистої міді та збільшується із підвищенням вмісту NbC. Невеликі добавки NbC (до 1,0%) мало сприяють підвищенню стійкості системи щодо високотемпературного окиснення; проте зі збільшенням кількості NbC до 6,22% мас. швидкість окиснення знижується в 3 рази та становить 0,07 мг/хв., а температура початку окиснення підвищується на 20°C. Це пояснюється утворенням карбідно-оксидних плівок CuO-NbC, що стримують окисні процеси.

ТАБЛИЦЯ 3. Склад композиційних матеріалів Cu–NbC (% мас.), температури початку першої та другої стадій високотемпературного окиснення (t_1 , t_2 , °C) і швидкість окиснення на першій стадії (v_1 , мг/хв).

TABLE 3. The composition of Cu–NbC composite materials (% wt.), the temperatures of the beginning of the first and second stages of high-temperature oxidation (t_1 , t_2 , °C), and the rate of oxidation at the first stage (v_1 , mg/min).

Cu, % мас.	NbC, % мас.	t_1 , °C	t_2 , °C	v_1 , мг/хв.
100	–	370	698	0,16
99,26	0,74	370	700	0,27
98,64	1,36	380	795	0,08
96,56	3,44	385	800	0,07
93,78	6,22	391	820	0,07

6. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показали, що карбід Ніобію може збільшувати корозійну стійкість міді. Збільшення кількості NbC до 6,22% мас. приводить до формування більш дрібнозернистої структури через уповільнення процесів рекристалізації, що негативно впливає на механічні властивості композиційного матеріалу через високу крихкість.

Стійкість конденсованих композиційних матеріалів Cu–NbC у воді залежить від режиму корозійних випробувань. В статичних умовах найвищу корозійну стійкість у дистильованій і водопровідній водах мають матеріали із 3,44–6,22% мас. NbC, тоді як у статичних умовах — із 1,36% мас. За умов високотемпературного окиснення за 370–700°C додавання 1,36–6,22% мас. NbC зменшує швидкість корозії вдвічі та підвищує температуру початку окиснення на 10–20°C у порівнянні з чистою конденсованою міддю.

Роботу виконано в рамках наукової тематики кафедри хімії Київського національного університету будівництва і архітектури та лабораторії композиційних матеріалів електротехнічного призначення Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Woydt and H. Mohrbacher, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **49**: 212 (2015).
2. B. D. Long, M. Umamoto, Y. Todaka, R. Othman, and H. Zuhailawati, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, No. 3: 1750 (2011).
3. В. Г. Гречанюк, І. М. Гречанюк, М. І. Гречанюк, В. І. Гоц, *Збірник праць XVII Міжнародної наукової конференції «Наука та освіта» (15–22 січня*

- 2023) (Хайдусобосло: 2023), с. 99.
4. N. I. Grechanyuk, G. A. Baglyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk, and V. G. Grechanyuk, *Powder. Metall. Met. Ceram.*, **56**, No. 1: 113 (2017).
 5. M. Bogdan, H. Marcin, I. N. Grechanyuk, N. I. Grechanyuk, R. V. Minakova, and L. J. Xu, *Adv. Mater. Research*, **875–877**: 1437 (2014).
 6. М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, *Основи теорії корозії та захисту металів* (Харків: ХПІ: 2005).
 7. І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, В. М. Різак, В. О. Худолій, *Гетерогенні рівноваги* (Ужгород: Видавництво «Закарпаття»: 2003).
 8. М. С. Ковальченко, *Енциклопедія сучасної України* (Ред. І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк та ін.) (Київ: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України: 2018), т. 20; <https://esu.com.ua/article-66673>
 9. M. G. D. V. Cuppari and S. F. Santos, *Metals*, **6**, Iss. 10: 250 (2016); doi:10.3390/met6100250

REFERENCES

1. M. Woydt and H. Mohrbacher, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **49**: 212 (2015).
2. B. D. Long, M. Umemoto, Y. Todaka, R. Othman, and H. Zuhailawati, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, No. 3: 1750 (2011).
3. V. H. Hrechanyuk, I. M. Hrechanyuk, M. I. Hrechanyuk, and V. I. Hots, *Proc. XVII Int. Sci. Conf. «Nauka ta Osvita» (Jan. 15–22, 2023)* (Hajdúszobosló: 2023), p. 99 (in Ukrainian).
4. N. I. Grechanyuk, G. A. Baglyuk, P. P. Kucherenko, A. G. Melnik, I. N. Grechanyuk, and V. G. Grechanyuk, *Powder. Metall. Met. Ceram.*, **56**, No. 1: 113 (2017).
5. M. Bogdan, H. Marcin, I. N. Grechanyuk, N. I. Grechanyuk, R. V. Minakova, and L. J. Xu, *Adv. Mater. Research*, **875–877**: 1437 (2014).
6. М. Д. Сакхненко, М. В. Вед', and Т. П. Ярошок, *Osnovy Teoriyi Koroziyi ta Zakhystu Metaliv* [Fundamentals of the Theory of Corrosion and Protection of Metals] (Kharkiv: KhPI: 2005) (in Ukrainian).
7. І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, В. М. Різак, and В. О. Худолій, *Heterohenni Rivnovahy* [Heterogeneous Equilibria] (Uzhhorod: Vydavnytstvo 'Zakarpattya': 2003) (in Ukrainian).
8. М. С. Ковал'ченко, *Entsyklopediya Suchasnoyi Ukrayiny* [Encyclopaedia of Modern Ukraine] (Eds. I. M. Dzyuba, A. I. Zhukovs'kyu, M. H. Zheleznyak et al.) (Kyiv: Instytut Ehntsyklopedychnykh Doslidzhen', N.A.S. of Ukraine: 2018), vol. 20 (in Ukrainian); <https://esu.com.ua/article-66673>
9. M. G. D. V. Cuppari and S. F. Santos, *Metals*, **6**, Iss. 10: 250 (2016); doi:10.3390/met6100250