

УДК 669.35:669.788

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДНЮ В МІДНИХ СПЛАВАХ

М. Калинюк, кандидат технічних наук, завідувач лабораторії,
Л. Адєєва, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
Р. Козін, молодший науковий співробітник,
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, м. Київ

Представлено літературний огляд робіт з вивчення впливу водню та кисню на якість міді та її сплавів і методів визначення вмісту водню та кисню в цих сплавах. Розроблено методи визначення вмісту водню в мідних сплавах. Наведено основні чинники, що впливають на правильність результатів аналізів мідних сплавів на вміст водню.

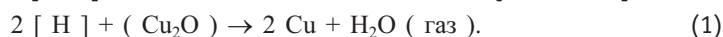
Literature review of the articles about investigation of hydrogen and oxygen influence on quality of copper and its alloys and methods of the determination hydrogen and oxygen contents in that alloys are presented. Methods of the determination of hydrogen content in copper alloys are prepared. Main causes, that influences on correct results of the analysis of copper alloys on hydrogen content, are led.

Ключові слова: Водень, кисень, мідь, визначення, сплави.
Keywords: Hydrogen, oxygen, copper, determination, alloys.

Існує велика бібліографія з вивчення взаємодії водню та кисню з міддю (розчинності, дифузії, утворення сполук) та впливу цих елементів на якість мідних сплавів [1—6]. За температури плавлення тверда мідь розчиняє 0,00018 % мас. водню, а розплавлена — 0,00054 % мас. [3, 4]. Мідь створює з киснем тверді та рідкі розчини та два оксиди (закис Cu_2O та окис CuO). Розчинність кисню в твердій міді — від 0,0032 до 0,01 % мас. за 900 °С. У розплавленій міді розчиняються значно більші кількості кисню (до 0,03 % мас.) [5, 6]. Розбіжності в кількісній оцінці розчинності водню та кисню в міді, наявні в літературі, зумовлені різним ступенем чистоти металу.

Водень — винуватець більшості дефектів міді та її сплавів (литого та деформованого металу, а також зварних з'єднань):

1. *Водневої крихкості першого роду* — водневої хвороби міді [1, 2, 7—9]. Вона виникає в результаті взаємодії розчиненого в міді водню із закисом міді, що міститься в металі у виді неметалевих включень, з утворенням пари води високого тиску на поверхні розділу фаз «метал — закис міді». Це сприяє утворенню субмікроскопічних та мікроскопічних несуцільностей, газових пор та тріщин. Взаємодія водню з киснем відбувається за реакцією:



Вирішальне значення має не стільки визначений аналізом середній вміст кисню, скільки його фактичне розподілення у виді закису міді за межами зерен.

2. *Водневої крихкості другого роду*, зумовленої молекулярним воднем [1—4, 7—9]:
а. *первинна газова пористість* утворюється через виділення молекулярного водню із розплаву міді та в процесі її кристалізації. За $T_{\text{пл}}$ тверда мідь розчиняє майже у 3 рази менше водню, ніж розплавлена;



М. Калинюк



Л. Адєєва



Р. Козін

б. вторинна газова пористість спричиняється розпадом пересичених воднем твердих розчинів з утворенням дрібних субмікроскопічних пор, заповнених воднем. Вони значно менші від первинних пор і мають майже сферичну форму.

Газова пористість — характерний дефект зварних з'єднань та литого металу [7, 10, 11].

Методики визначення вмісту водню і кисню в міді та її сплавах наведено в роботах [12, 13, 21–35 (кисень); 12–20, 34–37 (водень)]. Часто ці елементи визначають одночасно з однієї проби:

1) *Визначення вмісту кисню:*

- плавленням у вакуумі:
 - без ванни — [12, 13, 28, 30, 33],
 - з Al — ванною — [34, 35];
- плавленням у потоці газу-носія — [12, 24, 28];
- хімічним методом — [28, 29, 33];
- електрохімічним методом — [27];
- спалюванням у потоці водню — [26];
- металографічним методом — [30–32];
- активаційними методами — [21–23].

2) *Визначення вмісту водню:*

- * нагріванням у вакуумі — [12, 15, 16, 19];
- * плавленням у вакуумі:
 - без ванни — [12–15, 20, 34],
 - з Sn — ванною — [10, 12, 16, 35],
 - з Al — ванною — [35–37];
- * плавленням в потоці газу-носія — [12, 17, 18];
- * екстракцією з розплавленої міді — [12, 19, 20];
- * спалюванням у потоці кисню — [2, 12].

Автори роботи [12] порівняли результати, отримані методами вакуумного нагрівання та розчинення зразків міді в олов'яній ванні, і показали, що останній метод забезпечує більш повну екстракцію водню з міді та меншу тривалість аналізу (15–20 хвилин). Визначення водню в міді шляхом плавлення зразка краще, ніж за нагрівання, оскільки плавлення дає вищу продуктивність аналізів та повноту видалення водню [16].

Для визначення вмісту водню в мідних сплавах використовують кварцові та керамічні [12–16, 19–37] або графітові [17, 18] тиглі. Вміст кисню в мідних сплавах визначають у графітових тиглях.

В Інституті електрозварювання Національної академії наук України вміст газів у мідних сплавах визначають методом відновлювального плавлення проби в потоці газу-носія на аналізаторах RH — 2, — 3, — 402 (водень) та TC — 436, RO — 316 (кисень) фірми «LECO» (США), а раніше — методами вакуум — плавлення (кисень, водень) та нагрівання (водень) на аналізаторі VH — 8 фірми «Leubold — Heraeus» (Німеччина) з використанням графітових

тиглів та на саморобних приладах — у кварцових тиглях. Мідні зразки плавлять за 1200 °С, а нагрівають — за 800 °С. Вміст водню в мідних сплавах, який визначали методом нагрівання в графітових тиглях у вакуумі чи в потоці газу-носія, завжди був нижчим, ніж за плавлення. Під час аналізу мідних сплавів у кварцових тиглях часто взагалі не фіксували наявність водню ні за нагрівання, ні за плавлення аналітичного зразка. Літературних посилань з цього питання не знайдено.

Ось чому виникла необхідність вирішити ці прогалини в результатах аналізів міді та її сплавів на вміст водню.

АНАЛІЗАТОРИ ТА МЕТАЛИ,

ВИКОРИСТАНІ В РОБОТІ

1. Мідь і бронза у виді дротів діаметром 2 мм з вмістом кисню згідно з ДСТУ 859 — 2001 (Мідь. Марки та ОСТ 90054 — 72 (Бронзи):

а. мідь M00 — < 0,03 % мас.

б. мідь M16 — < 0,003 % мас.

в. бронза БрХ — < 0,002 % мас.

2. Стандартні зразки України з міді на вміст кисню та водню, які мають міжнародну сертифікацію:

а) ДСЗУ CRM MQ CA 021

кисень — (0,0074 ± 0,0005) % мас., водень — (0,00019 ± 0,00002) % мас.

б) ДСЗУ CRM MQ CA 023

кисень — (0,0158 ± 0,0003) % мас., водень — (0,00021 ± 0,00002) % мас.

3. Аналізатори фірми «LECO» (США) для визначення вмісту:

а) кисню — TC — 436, RO — 316,

б) водню — RH — 2, RH — 3, RH — 402,

в) вуглецю — CS — 600.

ПІДГОТУВАННЯ МІДІ

ТА БРОНЗИ ДО АНАЛІЗІВ

Виготовлення аналітичних зразків проводили у такий спосіб. Мідні або бронзові драти затискали в цангу гнучкого валу електричного точила TE 75 (до 10000 об/хв.) і без перегрівання зачищали терпугом з дрібною насічкою. Гострозубцями відрізали аналітичні зразки довжиною ~10 мм. Ці зразки промивали в етиловому спирті та ацетоні, сушили в струмені теплового повітря. Стандартні зразки ДСЗУ постачаються у виді циліндрів діаметром ~3 мм, довжиною ~(8...9) мм, готовими до використання. Зразки мідного та бронзового дротів до аналізів зберігали в ексикаторі, який заповнювали осушеними повітрями або аргонном.

ПІДГОТУВАННЯ ГРАФІТОВИХ ТИГЛІВ І ГАЗУ-НОСІЯ ДО АНАЛІЗІВ

У аналізаторах RH — 2, — 3, — 402 порожні графітові тиглі звичайно дегазують у високочастотному індукторі ~60 с за температури ~2000 °С. Після виключення нагрівання тигель піднімають під шлюз. Температура тиглю в цей час за нашими спостереженнями дорівнює ~300 °С (олово плавиться). Аналітичну пробу скидають у тигель (на RH — 2, — 3 вручну, а на RH — 402 автоматично). Для проведення аналізу тигель зі зразком опускають у зону високочастотного індуктора (у зону нагрівання). Час з моменту піднімання тигля під шлюз, розміщення в ньому зразка та опускання його в зону нагрівання дорівнює ~30 с. Щоби унеможливити видалення водню зі зразка під час цієї процедури, проведено експерименти з додатковим охолодженням графітового тигля ~10 хв до моменту піднімання тигля або з використанням попередньо дегазованого «холодного» тигля.

Газ-носії — азот (99,998% об.) додатково очищали від домішок O₂, H₂O, H₂, щоби усунути мож-

ливий їхній вплив на видалення водню з аналізованого зразка.

Використовували графітові кришки на графітові тиглі, щоб запобігти можливому вилученню водню у виді води з аналітичного зразка міді або бронзи.

Математичне опрацювання результатів аналізів проводили згідно з рекомендаціями роботи [38].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

а) Аналіз міді та бронзи на вміст водню

На приладах TC — 436, RO — 316 фірми «LECO» (США) визначено вміст кисню в мідному та бронзовому дротах:

M00 — (0,0265 ± 0,0111) % мас.

M16 — (0,0033 ± 0,0008) % мас.

BrX — (0,0018 ± 0,0009) % мас.

У таблиці 1 наведено результати визначення вмісту водню в міді (стандарти України, M00, M16) і бронзі BrX. Основну частину експериментів проведено на міді M00 з використанням додаткового очищення азоту, охолодження графітових тиглів

Таблиця 1. Вміст водню в міді та бронзі, % мас. × 10⁻⁴

Table 1. Hydrogen content in copper and bronze, % mas. × 10⁻⁴

Метал	Аналізатор, принцип нагрівання, газ-носії (вакуум), матеріал тигля		T аналізу, °C	n *	Вміст водню	
Мідь M00	VH — 8 фірма «Leubold — Heraeus» вакуум, піч опору, графіт. тигель		800	18	0,5 ± 0,2	
			1200	20	1,5 ± 0,4	
	RH — 2,- 3,- 402 фірма «LECO» високочастотне нагрівання потік азоту		тигель графітовий	800	32	0,3 ± 0,1
			тигель графітовий	1200	59	1,5 ± 0,5
			тигель кварцовий	800	7	прилад
			тигель кварцовий	1200	5	не реєструє
Мідь M16	VH — 8		800	9	0,3 ± 0,2	
			1200	11	1,6 ± 0,2	
	RH — 2, — 3, — 402		тигель графітовий	800	9	0,3 ± 0,2
			тигель графітовий	1200	11	1,6 ± 0,4
			тигель кварцовий	800	6	прилад
			тигель кварцовий	1200	5	не реєструє
Бронза BrX	VH — 8		800	8	1,8 ± 0,3	
			1200	8	2,2 ± 0,3	
	RH — 2, — 3, — 402		тигель графітовий	800	6	1,5 ± 0,2
			тигель графітовий	1200	11	2,2 ± 0,3
			тигель кварцовий	800	5	0,4 ± 0,2
			тигель кварцовий	1200	6	1,1 ± 0,4
ДСЗУ CRM MQ CA021 Мідь	RH — 2, — 3, — 402		тигель графітовий	800	5	0,4 ± 0,2
			тигель графітовий	1200	5	1,9 ± 0,2
			тигель кварцовий	800	5	прилад
			тигель кварцовий	1200	5	не реєструє
ДСЗУ CRM MQ CA023 Мідь	RH — 2, — 3, — 402		тигель графітовий	800	5	0,5 ± 0,2
			тигель графітовий	1200	5	2,1 ± 0,2
			тигель кварцовий	800	5	прилад
			тигель кварцовий	1200	5	не реєструє

* — n — кількість паралельних визначень

до аналізів ~ 10 хв, «холодного тигля» та графітових кришок на тиглі.

Аналіз цих результатів засвідчує:

1. Визначення вмісту водню в міді та бронзі плавленням чи нагріванням у кварцових тиглях на приладах RH не дає ніякого результату.

2. Визначення вмісту водню в міді та бронзі в графітових тиглях (у вакуумі — VH — 8, у потоці азоту — RH):

а. нагріванням за 800 °С дає занижені результати;

б. плавленням за 1200 °С — результати можна вважати правильними, оскільки стандартні зразки міді на вміст водню добре відтворюються.

Ураховуючи результати, наведені в табл. 1, та інформацію з літературного огляду, припущено, що під час аналізів мідних сплавів на вміст водню особливу роль грають кисень, що міститься в міді як закис, та матеріал тигля: графіт або кварц.

Проведено дослідження, в яких мідь та бронза після їх аналізів на вміст водню на приладах RH — 2, — 3, — 402 без додаткового пробопідготування відразу аналізували на вміст кисню на аналізаторах RO — 316, TC — 436 (таблиця 2). Спостерігається:

► по — перше, зменшення вмісту кисню в міді та бронзі порівняно з початковим металом;

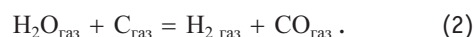
► по — друге, зменшення розкиду результатів аналізів мідних та бронзових зразків на вміст кисню порівняно з початковим металом;

► по — третє, результати аналізів мідних та бронзових зразків, нагрітих у кварцових або графітових тиглях, на вміст кисню практично однакові;

► по — четверте, для зразків міді та бронзи, розплавлених у кварцових чи графітових тиглях, ре-

зультати аналізів на вміст кисню практично однакові.

Це свідчить, що водень під час нагрівання або плавлення зразка реагує із закисом міді й видаляється з міді та бронзи як H₂O. Остання за плавлення зразка в графітовому тиглі взаємодіє з вуглецем у парогазовій фазі з утворенням H₂ та CO (рис. 1) за реакцією:



Припущення, що Cu₂O у міді може бути відновлено вуглецем, розчиненим у матриці металу, не має підстав:

► по — перше, вуглець не дифундує крізь тверду мідь [39];

► по — друге, розчинність вуглецю в міді (твердій чи розпавленій) за температури плавлення дуже незначна і дорівнює (5 × 10⁻⁷ ... 1 × 10⁻⁴) % мас. [39, 40].

► по — третє, на аналізаторі CS — 600 визначили вміст вуглецю в мідних зразках M00, M16 і бронзі БрХ: ~5 × 10⁻⁵ % мас.

Якби відновлення закису міді вуглецем, розчиненим у міді, відбувалося в процесі її плавлення в кварцовому тиглі, частина Cu₂O витрачалася би на взаємодію з вуглецем, а не з воднем. Тоді мали б які-небудь результати аналізів на вміст водню. Але їх немає (табл. 1). У графітовому тиглі за плавлення міді така реакція, якщо і можлива, та вона не може заважати відновленню водню за реакцією (2).

б) Металографічні дослідження

На оптичному мікроскопі Neophot 32 із системою цифрового фотографування зображення проведено металографічні дослідження задля отримання

Таблиця 2. Вміст кисню в міді та бронзі після їх аналізів на вміст водню, % мас. × 10⁻⁴

Table 2. Oxygen content in copper and bronze after their analysis on hydrogen content, % mas. × 10⁻⁴

Метал	Вихідний вміст кисню	Вміст кисню після визначення кількості водню в міді та бронзі			
		Кварцовий тигель		Графітовий тигель	
		800 °С	1200 °С	800 °С	1200 °С
Мідь M00	265 ± 111 n = 19 *	237 ± 29 n = 15	190 ± 17 n = 15	232 ± 20 n = 15	193 ± 14 n = 15
Мідь M16	33 ± 8 n = 18	28 ± 4 n = 9	15 ± 3 n = 9	28 ± 3 n = 8	16 ± 1 n = 10
Бронза БрХ	18 ± 9 n = 20	10 ± 3 n = 11	8 ± 4 n = 11	10 ± 3 n = 9	9 ± 3 n = 10
ДСЗУ CRM MQ CA021 Мідь	74 ± 5 n = 5	64 ± 5 n = 5	55 ± 4 n = 5	63 ± 4 n = 5	54 ± 4 n = 5
ДСЗУ CRM MQ CA023 Мідь	158 ± 3 n = 5	145 ± 4 n = 5	133 ± 3 n = 5	143 ± 3 n = 5	132 ± 3 n = 5

* — n — кількість паралельних визначень

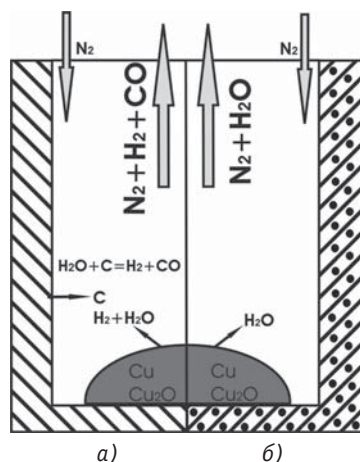


Рис. 1. Схема процесів, які проходять під час аналізу міді на вміст водню в графітовому (а) та кварцовому (б) тиглях

Fig. 1. The diagram of processes, which passing during analysis of copper on hydrogen content in carbon (a) and quartz (b) crucibles

додаткових доказів розкислення міді воднем під час аналізу, тобто наявності якісного та кількісного розподілення кисню (закису міді) у зразках міді та бронзи після їхніх аналізів на вміст водню в кварцових і графітових тиглях шляхом плавлення чи нагрівання.

На рис. 2 (а–д) наведено фотографії неметалевих включень у міді М00 (це закис міді). У світлому полі закис міді має голубувато-сірий колір, а в поляризованому світлі — малиново-червоний [30–32]. Характер розподілення неметалевих включень у зразках, розплавлених у графітових (рис. 2 а, в) та кварцових (рис. 2 б, г) тиглях, однаковий. Розподілення закису міді в зразках нерівномірне. Біля краю — у виді сітки евтектичного типу ($Cu_2O + Cu$) (рис. 2 а, б), а в середині — у виді окремих ділянок евтектики (рис. 2 в, г). Вміст кисню біля краю зразка відповідає еталонам № 9, 10 для литого металу ((0,035...0,06) % мас. кисню), а в середині зразка — еталонам № 6–9 для литого металу ((0,01...0,035) % мас. кисню) [30–32]. Якщо порівняти характер розподілення кисню в переплавлених зразках (рис. 2 а, б, в, г) з початковим металом (рис. 2 д) (еталон № 2 — 0,03 % мас. кисню для деформованої міді) [30–32], то можна бачити, що відбувається перерозподілення кисню в зразках з поступовим віддаленням закису міді від середини до краю зразка. Це відповідає напрямку потоку водню, що видаляється з міді в газову фазу.

У графітових тиглях за плавлення зразка відбувається розкислення воднем центральної частини зразка з видаленням пари води та частково молекулярного водню та відтісненням закису міді до краю

зразка. Цей висновок добре корелює з інформацією з робіт [1, 6–9].

У кварцових тиглях за плавлення зразка ми фіксували перерозподілення неметалевих включень від центру до краю проби (рис. 2 б, г). Відновлення воднем закису міді за реакцією (1) відбувається, але реакція (2) з утворенням водню неможлива, оскільки аналіз проводили у кварцовому тиглі без участі графіту. Це підтверджується результатами з табл. 1.

Характер розподілення закису міді в зразках, які нагрівали, практично такий же, що і у початковій міді, тобто не відбувається відновлення закису міді воднем (рис. 2 д). Та й водень практично не виділяється, бо температура аналізу замала (табл. 1). Неметалеві включення закису міді мають форму дрібних округлих включень. Вміст кисню оцінюється на рівні ~0,03 % мас. (еталон № 2 для деформованої міді) [32], що добре узгоджується з нашими визначеннями вмісту кисню в міді (табл. 2).

Мідь М16 та бронза БрХ мають незначні забруднення дрібними неметалевими включеннями. У міді М16 — це глобулярної форми силікати та закис міді. У розсіяному світлі силікати мають білу точку в центрі включення, в поляризованому — характерний для них «чорний хрест», а закис міді — малиново-червоний колір. Для зразків бронзи БрХ

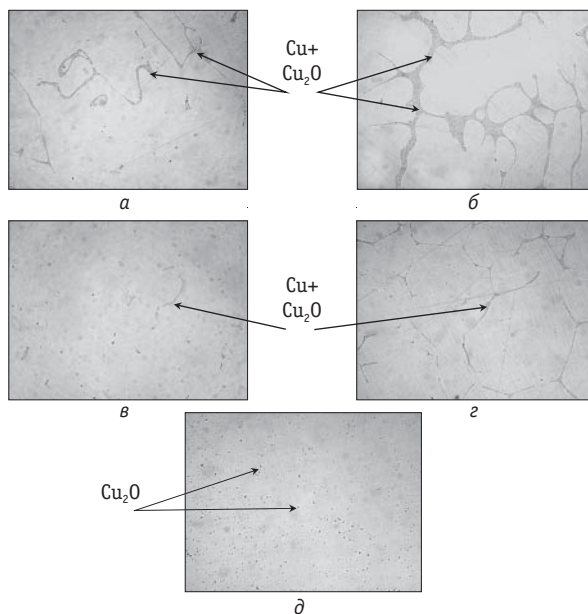


Рис. 2. Неметалеві включення в міді М00 — ($\times 200$): а, в — графітовий тигель; б, г — кварцовий тигель; а, б — край зразка; в, г — середина зразка; а, б, в, г — плавлення зразка; д — початкова мідь; нагрівання зразка (графіт. та кварц. тигель)

Fig. 2. Nonmetallics in copper M00 — ($\times 200$): а, в — graphite crucible; б, г — quartz crucible; а, б — border of sample; в, г — middle sample; а, б, в, г — melting sample; д — initial copper; heating of sample (graphite or quartz crucible)

основні включення — це інтерметаліди типу Cu₃Sn. Вони мають зеленувато-голубуватий колір і розташовані на межах зерен твердого розчину. У поляризованому світлі вони темніші від загального фону, а в темному полі — світліші. Поблизу інтерметалевих плівок містяться дрібні та рідкі неметалеві включення оксидного типу. В поляризованому світлі деякі з них мають малиново-червоний колір, характерний для закису міді. Більшість оксидних включень у бронзі БрХ — оксиди хрому. За температур аналізу бронзи водень не взаємодіє з оксидом хрому з утворенням H₂O. Ось чому завжди отримували результати аналізів бронзи на вміст водню. Умови нагрівання або плавлення зразків з міді М16 та бронзи БрХ не вплинули на характер розподілення в них закису міді. Він практично такий же, як у початкових міді та бронзі. Це можна пояснити низьким вмістом кисню у початкових міді М16 та бронзі БрХ — 0,003 та 0,002 % мас. відповідно.

Вміст водню в міді практично не змінюється залежно від тривалості зберігання готових аналітичних зразків в екзикаторі в атмосфері осушених повітря або аргону за кімнатної температури протягом 20 днів (рис. 3). Але намагалися аналізувати зразки в той самий день, коли їх виготовляли.

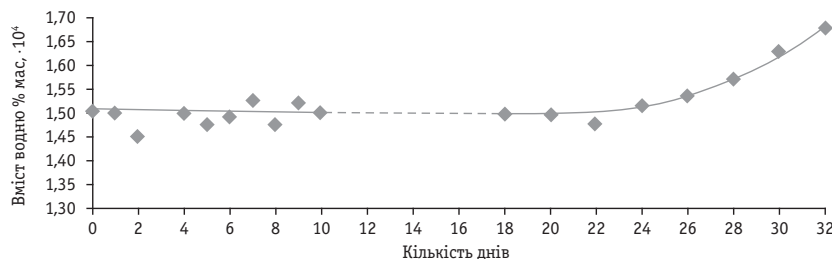


Рис. 3. Залежність вмісту водню в міді М00 (0,0265 % мас. кисню) від тривалості зберігання зразків

Fig. 3. The dependence of hydrogen content in copper (0.0265 % mas.) oxygen on keeping time of the samples

ВИСНОВКИ

1. Видалення водню з мідних сплавів залежить від умов їх нагрівання або плавлення (температури, матеріалу тигля тощо) і концентрації в них кисню та проходить багатостадійно:

а. взаємодія водню, що виділяється, із закисом міді (або з розчиненим у металі киснем) з утворенням води;


б. видалення води та молекулярного водню в газову фазу;

в. взаємодія води з вуглецем у парогазовій фазі з утворенням H₂ та CO за плавлення зразка, що аналізується, в графітовому тиглі.

2. Аналіз мідних сплавів на вміст водню необхідно проводити у потоці газу-носія або у вакуумі в графітовому тиглі за температури 1200 °С.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. Колачев Б.А., Водородная хрупкость металлов, М., Металлургия (Kolachev B.A., Hydrogen brittleness of metals, M., Metallurgy), 1985, 217 с/р.
2. Чернега Д.Ф., Бялик О.М., Иванчук Д.Ф., Ремизов Г.А., Газы в цветных металлах и сплавах, М., Металлургия (Chernega D.F., Bjalyk O.M., Ivanchuk D.F., Remizov G.A., Gases in non — ferrous metals and Alloys, M., Metallurgy), 1982, 176 с/р.
3. Kato Ejiti, Ueno Harunabu,
 - a) Solubility of hydrogen in liquid copper alloys, measuring by method of selection samples.
 - b) Solubility of hydrogen in liquid copper and its alloys, measuring by Sieverts method. Journal Japan Inst. Metals, 1969, 33, № 10, 1027—1035.
4. Линчевский Б.В., Дегтярев Ю.В., Чурсин В.М., Растворимость водорода в бинарных сплавах на основе меди, Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами, М., Наука (Linchevski B.V., Degtarev Y.V., Chursin V.M., Solubility of hydrogen in binary alloys, basing of copper, Kinetic and thermodynamic of interaction gases with liquid metals, M., Nauka), 1974, 15—20.
5. Hammer B., Lenz D., Reimers, Dudzus T., Schmitt B.F., Die löslichkeit des sauerstoff in reinst — kupfer metal, (W. Berlin), 1984, 38, № 1, 41—45.
6. Hofmann W., Schneider H., Über das wasserstoff — sauerstoff gleichgemicht in schmelzen aus kupfer und kupferlegierungen, Z. Erzberg. und Metallhüttenwesen, 1960, 13, № 10, 484—493.
7. Бутамо Д.Г., Хрупкость меди, Цветные металлы (Butamo D.G., Brittleness of copper, Non — ferrous metals), 1964, № 5, 63—64.
8. Kauczor E., Die Wasserstoffkrankheit des Kupfers, Metall, 1965, № 11, 1185—1187.
9. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б., Водородная хрупкость металлов, М., Металлургия (Moroz L.S., Chechulin B.B., Hydrogen brittleness of metals, M., Metallurgy), 1967, 256 с/р.
10. Коренюк Ю.М., Петров Г.Л., Зарождение и развитие пузырьков в медных сварных швах, Труды ЛПИ, Обработка металлов давлением и сварка (Koreniuk Y.M., Petrov G.L., Nucleation and development of the bubbles in copper welding joint, Transactions of LPI, Processing of menals by pressure and welding). 1969, № 308, 176—183.
11. Погодин — Алексеев Г.И., Сыроваткин А.А., О газонасыщенности меди после электрошлакового переплава, Сварочное производство (Pogodin — Alekseev G.I., Syrovatkin A.A., About Gassaturability of copper after electroslag remelting, Welding production), 1964, № 1, 13—14.

12. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суговой Ю.Н., Определение газов в металлах, М., Наука (Vasserman A.M., Kunin L.L., Surovoj Y.N., Determination gases in metals, M., Nauka), 1976, 344 с/р.
13. Зеленев А.Н., Иванов Н.Т., Симоишвили Т.В., Славянов И.Н., Содержание газов в литой меди вакуумной плавки, Цветные металлы (Zelenov A.N., Ivanov N.T., Simonishvili T.V., Slavjanov I.N., Content gases in cast copper of the vacuum melting, Non — ferrous metals), 1967, № 5, 84—85.
14. Чурсин В.М., Пименов А.М., Газы в медных сплавах, Литейное производство (Chursin V.M., Pimenov A.M., Gases in copper alloys, Foundry production). 1966, № 6, 36—38.
15. Зязев В.Л., Фурашова Н.М., Газы в слитках меди и их определение, Изв. АН СССР, Metallurgia и горное дело (Zjzjev V.L., Furashova N.M., Gases in copper ingots and its determination, Izv. AN SSSR, Metallurgy and mining), 1964, № 2, 132—136.
16. Шеметов Г.Ф., Лебедев К.П., Определение содержания водорода в медных сплавах, Литейное производство (Shemetov G.F., Lebedev K.P., Determination of hydrogen content in copper alloys, Casting production), 1970, № 3, 29—30.
17. Hydrogen in copper, Application bulletin, LECO Corp., Form № 203 — 601 — 059, March, 1986.
18. Determination of hydrogen in copper, Application bulletin, LECO Corp., Form № 203 — 601 — 137, July, 1987.
19. Oja Sigeo, Kato Ejiti, Simidzu Hidej, Takada Takajasi, Determination of hydrogen in liquid copper and copper — tin alloys by method of hot extraction, Journ. Japan Inst. Metals, 1967, 31, № 10, 1149—1153.
20. Kato Ejiti, Ueno Harunobu, Determination of hydrogen in liquid Cu and Cu — Sn alloys by method vacuum — melting with application of Sn — bath, Journ. Japan Inst. Metals, 1967, 31, № 10, 1154—1157.
21. Vandecasteele C., Hoste J., Activation analysis with helium — 3 particles for traces of oxygen in copper, Anal. chem. Acta, 1975, 76, № 3, 302—312.
22. Vandecasteele C., Adams F., Hoste J., The determination of oxygen in copper by α — particles activation analyses, Anal. chem. Acta, 1975, 76, № 1, 27—36.
23. Sterlinski S., Szopa Z., Dubovski K., Oznaczenie tlenu w miedzi metoda aktywacji neutronami predcimi 14 MeV, Chem. Anal. (PRL), 1979, 24, № 2, 28.
24. Oxygen in Copper, Application bulletin, LECO Corp., Form № 203 — 601 — 043, August, 1984.
25. Oxygen in Cuprous oxide (Cu₂O), Application bulletin, LECO Corp., Form. № 203 — 601 — 208, August, 1988.
26. Топорева В.В., Качнев М.И., Влияние примесей при определении кислорода в черновой меди, Заводск. лабор. (Toporeva V.V., Kachnev M.I., Influence of admixture under determination of oxygen in black copper, Zavodsk. Labor.), 1964, 30, № 5, 543.
27. Dias C.M., Richardson F.D., Electrochemical measurement of oxygen in molten copper, Trans. Inst. Mining and Metallurgy, 1967, C76, Sept., 196—203.
28. Opravil O., Stanoveme kyslika v medi a ich zvaroch, Hut. Listy, 1967, 22, № 4, 265—267.
29. Книжник А.Г., Стукан Р.А., Еременко Г.О., Химическое определение содержания кислорода, Cu³⁺, Cu¹⁺ в высокотемперат. сверхпроводниках EuBa₂Cu₃O_{7.8}, Сверхпроводимость, Физ., Хим., Техн., 1990, 3, № 4, 757—762.
30. Б.Г. Лившиц, Metallogрафия, М., Metallurgizdat (B.G. Livshits, Metallography, M., Metallurgizdat), 1963, 422 с/р.
31. М.В.Мальцев, Т.А.Бардакова, Ф.А.Бобрик, Metallogрафия цветных металлов и сплавов, М., Metallurgizdat (M.V. Maltsev, T.A. Baradkova, F.A. Bobrik, Metallography of the non — ferrous metals and alloys, M., Metallurgizdat), 1960, 372 с/р.
32. Медь. Методы определения кислорода. Межгосударственный стандарт ГОСТ 13938.13 — 93 (Copper. Methods of the determination of oxygen. Interstate standard GOST 13938.13 — 93).
33. Филиппова Н.А., Самохвалова Л.Г., Тарасов В.В., Кулонометрическое определение кислорода в медных порошках, Научн. труды Мин. цвет. мет. (Filippova N.A., Samohvalova L.G., Tarasov V.V., Culonometric determination of oxygen in copper powders, Nauch.trudy Min. zvet. met.), 1977, № 43, 61—63.
34. Мещеряков С.И., Шейнина Л.Р., Определение содержания водорода, кислорода и углерода в меди методом вакуумн. плавки, Бюл. центр. инст. информ. цветн. метал. (Mescherakova S.I., Sheinina L.R., Determination of hydrogen, oxygen and carbon content in copper by method of vacuum melting, Bul. centr. inst. inform. non — ferrous metal.), 1956, № 2, 30—33.
35. Arnaud D., Sosnovski G., Los gases en las aleaciones de cobre, Determinacion analitica del hidrogeno en los cuproaluminios, Colada, 1976, 9, № 5, 173—176.
36. Colombo A, Vacuum — aluminium bath method for the determination of hydrogen in copper, Anal. chem. acta, 1974, 72, № 2, 401—406.
37. Thomas C.L., Grifford J.C., The determination of water vapour in toughpitch copper wire bar by an aluminium reduction technique, Trans. Metallurg.Soc. AIME, 1968, 242, № 6, 1009—1011.
38. Зайдель А.И., Элементарные оценки ошибок измерений, Л., Наука (Zajdel A.I., Elementary evaluation of the mistakes of measuring, L., Nauka), 1968, 96 с/р.
39. Hansen M., Anderko K., Constitution of binary alloys, N-Y,T, L., McGraw Co., 1958, 608 p.
40. Лякишев Н.П., Диаграммы состояния двойных металлических систем, М., Машиностроение (Lakishev N.P., Diagrams of condition of the binary metallic systems, M., Mashengineering), 1996, № 1, 713—714. 

Отримано / received: 05.10.2015.

Стаття рекомендована до публікації д.т.н. В.М. Ілющенком (Україна).
D. Sc. (Techn.) V.M. Ilyuschenko, Ukraine, recommended this article to be published.