

Лілія ЄГОРОВА¹, Василь ЛАРИН², Віта ДАЦЕНКО¹

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ БЕРИЛІЄВОЇ БРОНЗИ ПРИ РОЗМІРНОМУ ТРАВЛЕННІ В РІЗНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

¹*Харківський національний автомобільно-дорожній університет
вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002, Україна. E-mail: lilyaegorova@ukr.net*

²*НДІ хімії при ХНУ ім. В.Н. Каразіна
пл. Свободи, 4, м. Харків, 1 - 61077, Україна.*

Lilya EGOROVA¹, Vasylii LARIN², Vita DATCENKO¹

RESEARCH OF CHEMICAL DISSOLUTION OF BERYLLIUM BRONZE AT PROPORTIONAL ETCHING IN VARIOUS ELECTROLYTES

¹*Kharkiv National Automobile and Highway University
25, Yaroslava Mudrogo St., Kharkiv, 61002, Ukraine. E-mail: lilyaegorova@ukr.net*

²*Research Institute of Chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University
4, Svobody Sq, Kharkiv, 61077, Ukraine.*

ABSTRACT

The process of chemical ionization of Cu98Be alloy in solutions of various composition based on FeCl₃ was investigated. On the base of our first investigations of determination of the ionization rate of Cu98Be alloy in various electrolytes, the solution of FeCl₃ was chosen as a basic component of etching solution. The series of five composition of etching solutions which provide high etching rate and uniform dissolution of beryllium bronze components was selected.

With the aim of determination of beryllium bronze chemical dissolution selectivity, the etching process in ferric chloride solutions during the long period of time was studied. As the quantitative indexes of Cu98Be alloy etching evenness the coefficients of alloy components dissolution selectivity were determined. While the full etching solutions exhausting the low-soluble compounds were formed. The mineralogical composition of low-soluble compounds in exhausted etching solutions was determined by X-ray-phase analysis. The compounds of beryllium and copper (I) were absent in precipitate.

The optimal compositions of etching solutions providing high-quality etching of beryllium bronze according to several criteria – high process speed, uniform dissolution of alloy components, high capacity for both components of beryllium bronze were proposed. The obtained results are of great importance in practical use because they allow selecting the composition of the etching solution, which in turn helps to optimize the technological etching process.

KEY WORDS: *beryllium bronze; etching; etching solution; dissolution selectivity; exhausting, mineralogical composition.*

ВСТУП

Анодні процеси визначають корозійну стійкість металів і сплавів та істотно впливають на стабільність роботи пристроїв, що працюють за електрохімічним принципом. При виготовленні електронних пристроїв часто використовують мідь і мідні сплави. Наприклад, мідно-берилієві сплави застосовують для виготовлення пружних елементів та плоских пружин, а саме високолеговані берилієві бронзи з вмістом берилію ~ 2%, такі як сплав марки БрБ2 або по закордонній специфікації 25 (C17200) [1]. Дуже важливо дотримуватися в цих технологіях мінімального пошкодження поверхневого шару берилієвої бронзи, тому для підготовки поверхні вибирають хімічний процес травлення [2]. Крім того, при механічній обробці БрБ2 необхідно добре контролювати виділення токсичного пилу, але і ця проблема успішно вирішується при розмірній обробці мідно-берилієвого сплаву операцією хімічного травлення.

Аналіз літературних даних показав, що результати вивчення хімічного і анодного розчинення берилієвої бронзи в концентрованих водних середовищах практично відсутні. Питання селективного розчинення мідних сплавів, розглянуто у багатьох авторів [3-5]. Це обумовлено, перш за все, необхідністю захисту конструкційних матеріалів від селективної корозії, яка є причиною різкого і незворотного погіршення механічних властивостей металевих сплавів та призводить до їх повного руйнування. Застосування друкованих плат стало основою високотехнологічного, економічного, повністю автоматизованого виробництва електронної апаратури. При виготовленні друкованих плат застосовують технологічну операцію травлення міді та мідних сплавів. При травленні мідних сплавів показниками якості є: проведення процесу з високою швидкістю, рівномірністю травлення в часі, рівномірністю по розчиненню компонентів сплаву, великою ємністю розчину по метало-іонам – компонентам сплаву. Саме тому, основним експериментально-дослідницьким завданням стала розробка хімічних складів травильних розчинів, що поєднують в собі добрі показники мікро-травлення і забезпечують створення рівномірного мікрорельєфу з високою площею поверхні [6-7]. Залежно від цього необхідно підбирати склад травильного розчину.

Мета роботи: вивчення хімічного розчинення сплаву БрБ2 в розчинах різного складу, підбір складів травильних розчинів, що забезпечують оптимальні умови розчинення компонентів сплаву.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Визначення швидкості хімічного травлення за допомогою гравіметричного методу ґрунтувалося на використанні дискового електроду, що обертається (ОДЕ), виготовленого із сплаву БрБ2 (площа електроду – $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$), при $\omega = 74 \text{ rev}\cdot\text{s}^{-1}$. Елементний склад сплаву БрБ2 визначено гравіметричним методом по ДОСТ 15027.13-77. Масова частка берилію в сплаві БрБ2 становить 1,78%. Вміст іонів Be^{2+} та Cu^{2+} у відпрацьованому травильному розчині (об'єм розчину – 50 ml) визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії, використовуючи атомно-абсорбційний спектрометр МРА-915 МД, ці данні було використано для оцінки селективності розчинення компонентів сплаву за коефіцієнтами селективності Z , чим ближче значення коефіцієнтів селективності до 1, тим більш рівномірне розчинення сплаву за обома компонентами. Якщо ж коефіцієнт селективності перевищує 1, то це свідчить про вибіркове розчинення за одним із компонентів сплаву. Наприклад Z_{Be} розраховували за формулою:

$$Z_{\text{Be}} = \frac{(\text{Be} / \text{Cu})_{\text{розчин}}}{(\text{Be} / \text{Cu})_{\text{сплав}}},$$

де $(\text{Be}/\text{Cu})_{\text{розчин}}$ – відношення концентрацій у розчині, що визначалося методом атомно-абсорбційної спектроскопії, а $(\text{Be}/\text{Cu})_{\text{сплав}}$ – відношення компонентів у сплаві.

Мінералогічний склад осадів малорозчинних сполук, що утворюються у виснажених травильних розчинах, визначали за допомогою рентгенофазового аналізу. Порошкові дифрактограми отримані на дифрактометрі «Siemens D500» (випромінювання $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54184\text{\AA}$, графітовий монохроматор на вторинному пучку, геометрія Бреґга-Брентано). Первинна ідентифікація фаз виконана по картотечі PDF-1, що входить в програмне забезпечення дифрактометра. Розрахунок рентгенограм зразків виконаний за методом Ритвельда, з використанням програми FullProf [8].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою методу обертового дискового електроду (швидкість обертання 74 rev/s) проведено серію експериментів по вимірюванню швидкості розчинення берилієвої бронзи БрБ2 в розчинах різного складу, та методом атомної абсорбції визначено селективність розчинення компонентів сплаву, що оцінювали по значенням коефіцієнтів селективності (Z) міді та берилію. На підставі отриманих даних обрано серію з п'яти складів травильних розчинів, які забезпечують високу швидкість травлення і рівномірне розчинення компонентів берилієвої бронзи (табл. 1). Однак, дані результати стосуються швидкості травлення латуні тільки в початковий момент часу. По мірі розчинення компонентів сплаву БрБ2 змінюється склад травильного розчину і, відповідно, швидкість розчинення компонентів сплаву.

Таблиця 1. Результати дослідження швидкості іонізації сплаву БрБ2 і селективності розчинення компонентів сплаву в досліджуваних розчинах (час травлення сплаву БрБ2 20 min; 25 °C)
 Table 1. Results of investigation of rate ionization Cu98Be alloy and selectivity of dissolution of alloy components in the test solutions (time of etching-20 min, 25 °C)

№	Склад розчину, mol/l	$V \cdot 10^{-3}$, kg/m ² ·s	Вміст іонів, g/l		Коефіцієнти селективності Z	
			Be ²⁺	Cu ²⁺	Z _{Be}	Z _{Cu}
1	0,5 M FeCl ₃	1,61	0,0964	5,04	0,95	1,1
2	1,0 M FeCl ₃	2,99	0,0915	5,57	0,8	1,24
3	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₃	2,2	0,0628	3,86	0,81	1,25
4	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₃ + 0,25M H ₂ SO ₄	2,3	0,0459	2,27	1,0	1,0
5	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₃ + 0,5M HCl	2,4	0,0625	3,45	0,9	1,1

У зв'язку з цим дуже важливою є перевірка стабільності процесу травлення берилієвої бронзи в часі. Для цього були зняті v - τ – криві зміни швидкості розчинення сплаву БрБ2 (рис. 1).

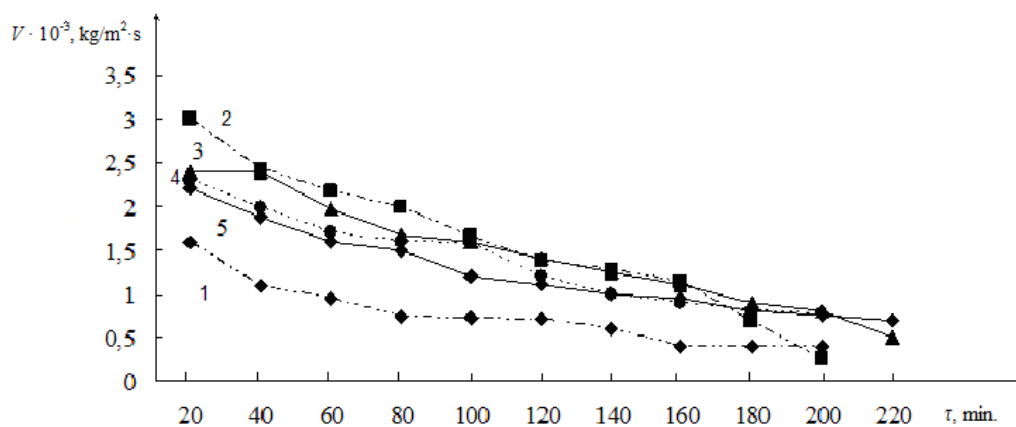


Рис. 1. Зміна швидкості травлення сплаву БрБ2 в часі. У розчинах складу mol/l:
 1 – 0,5M FeCl₃; 2 – 1,0M FeCl₃; 3 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,5M HCl;
 4 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,25M H₂SO₄; 5 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂
 Fig. 1. Change in the etching rate of the alloy Cu98Be over time. In composition solutions mol/l:
 1 – 0,5M FeCl₃; 2 – 1,0M FeCl₃; 3 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,5M HCl;
 4 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,25M H₂SO₄; 5 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂

Вид кривих v - τ (рис. 1) подібний до кривих при травленні чистої міді та мідних сплавів [9]. Ми розглядали нахил прямолінійної ділянки кривої v - τ в середині циклу травлення. Для травильних розчинів, що мають східчастий вид залежності v - τ виділення однієї прямолінійної ділянки неможливо. Це не означає, що чим менше швидкість травлення, тим процес більш тривалий и навпаки. В деяких розчинах відбувається різке припинення травлення з випадінням осаду малорозчинної сполуки, при цьому нахил кривої v - τ малий. Дуже важливо підібрати такий склад розчинів для травлення, щоб швидкість розчинення сплаву протягом початкового періоду підвищувалася або зменшувалася не різко, а в середині циклу травлення була б стабільна на проміжному рівні – криві 1, 3 і 4 рис. 1. Згідно з експериментальними даними рис. 1 обчислено показники травлення, а саме максимальна, мінімальна і середня в часі швидкість травлення сплаву, різниці між значеннями швидкості травлення берилієвої бронзи за цикл травлення, які наведені в табл. 2.

Кількісні характеристики травлення для складів розчинів, рекомендованих як високошвидкісні (криві 3 і 4, рис. 1), одночасно відрізняються найбільш високими значеннями різниці швидкостей травлення бронзи БрБ2 ($v_{max} - v_{min}$), ($v_{max} - v_{med}$) і ($v_{med} - v_{min}$) (склади розчинів 3 і 4 відповідно в табл. 2). Саме дані показники, а не первісне значення швидкості травлення, оптимально характеризують здатність розчину до тривалого високошвидкісного травлення сплаву. Висока швидкість травлення в розчині 1,0M FeCl₃ (крива 2, рис. 1) порівняно з іншими обумовлена, перш за все, найбільшою концентрацією іона - окислювача Fe³⁺.

Таблиця 2. Кількісні характеристики травлення сплаву БрБ2
Table 2. Quantitative characteristics of etching of Cu98Be alloy

№	Склад розчину, mol/l	*Швидкість травлення сплаву БрБ2, $V \cdot 10^{-3}, \text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$			Різниця між значеннями швидкості травлення сплаву БрБ2		
		v_{max}	v_{min}	v_{med}	$v_{max} - v_{min}$	$v_{max} - v_{med}$	$v_{med} - v_{min}$
1	0,5M FeCl ₃	1,61	0,39	1	1,22	0,61	0,61
2	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂	2,0	0,7	1,35	1,3	0,65	0,65
3	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂ + 0,25M H ₂ SO ₄	2,2	0,77	1,5	1,43	0,7	0,73
4	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂ + 0,5M HCl	2,5	0,8	1,65	1,7	0,85	0,85
5	1,0M FeCl ₃	2,7	0,3	1,5	2,4	1,2	1,2

* v_{max} – максимальне значення швидкості травлення сплаву БрБ2 за цикл травлення;
 v_{min} – мінімальне значення швидкості травлення сплаву БрБ2 за цикл травлення;
 v_{med} – середнє значення швидкості травлення сплаву БрБ2 за цикл травлення.

Високої швидкості розчинення сплаву БрБ2 можна досягти не тільки підвищенням концентрації іона-окислювача Fe³⁺, а і введенням різних добавок, які утворюють стійкі комплекси з компонентами сплаву. Раніше нами в роботі [10] досліджено і обґрунтовано, що швидкість розчинення сплаву зростає як в залежності від концентрації іона-окислювача Fe³⁺, так і від сумарної концентрації іонів хлору та рН розчину. Це пояснює високошвидкісне травлення сплаву БрБ2 в розчині 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,5M HCl. Крім того, зростання швидкості розчинення сплаву БрБ2 саме у цьому складі травильного розчину можна пояснити утворенням комплексів заліза (III), що активують розчинення мідної складової сплаву, а більш низьке значення рН розчину (порівняно з розчинами складів 1, 2, 3, 5 табл. 2) сприяє розчиненню берилієвої компоненти сплаву БрБ2 [10-11].

Розчинення берилієвої бронзи проводили в одному і тому ж об'ємі розчину до появи завислої твердої фази. Концентрації метало-іонів в відпрацьованих розчинах, визначені атомно-абсорбційним методом, представлені в табл. 3. Удосконалити технологічний процес травлення можна за рахунок збільшення його тривалості без скидання відпрацьованих розчинів в промисловий стік. У цьому випадку використовують розчини, що мають найбільш високу ємність по компонентам сплаву – це розчини складу 3 (22,1 g/l) і складу 4 (22,2 g/l) табл. 3. Сумарна концентрація іонів міді і берилію відповідає «ємності» розчину по компонентам сплаву БрБ2, які розчиняються за час травлення.

Таблиця 3. Результати атомно - абсорбційного аналізу виснажених травильних розчинів
(час травлення сплаву БрБ2 200 min; 25 °C)

Table 3. The results of atomic-absorption spectrometry of exhausted etching solutions
(etching time of Cu98Be alloy 200 min; 25 °C)

№	Склад розчину, mol/l	Концентрації іонів, g/l	
		Cu ²⁺	Be ²⁺
1	0,5M FeCl ₃	10,27	0,175
2	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂	19,98	0,291
3	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂ + 0,25M H ₂ SO ₄	21,78	0,304
4	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂ + 0,5M HCl	21,93	0,281
5	1,0M FeCl ₃	20,8	0,222

Дуже важливо для оптимізації технологічного процесу травлення, щоб склад травильного розчину забезпечував рівномірність розчинення компонентів сплаву БрБ2. Коефіцієнти селективності Z_{Be} і Z_{Cu} для берилієвої бронзи розраховано як після 20 min травлення так і після тривалого травлення 180-200 min (рис. 2). Як видно з рис. 2 коефіцієнти селективності після 200 min травлення найбільш близькі в розчині – 0,5M FeCl₃, тобто саме цей склад травильного розчину забезпечує рівномірне травлення по обом компонентам сплаву БрБ2, навіть при тривалому процесі. Починаючи з розчину складу 2 і далі 3, 4, 5 (рис. 2) поступово збільшується вибіркове розчинення мідної компоненти сплаву як при травленні 20 min часу, так і при 200 min. Як видно з рис. 2, селективність розчинення міді більш виражена в розчинах складу 3, 4, 5 для яких значення рН нижче, ніж у розчинах 1, 2. Це спостерігається як для часу травлення 20 min, так і при 200 min. Однією з причин цього може бути підвищення стійкості мідно-хлоридних комплексів [11].

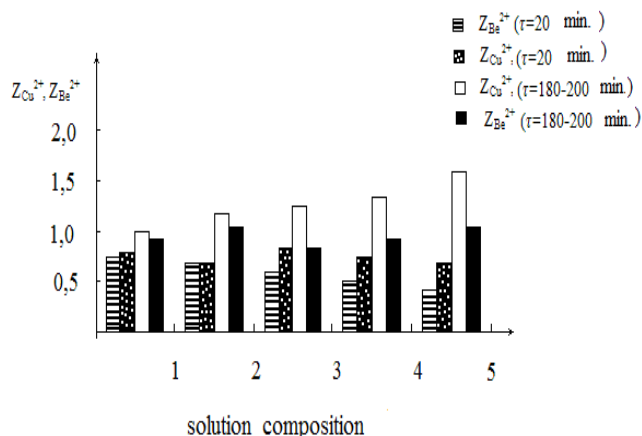


Рис. 2. Коефіцієнти селективності розчинення компонентів сплаву БрБ2 після 20 min та 200 min травлення в розчинах різного складу: 1 – 0,5M FeCl₃; 2 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂; 3 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,25M H₂SO₄; 4 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,5M HCl; 5 – 1,0M FeCl₃.

Fig. 2. Selectivity coefficients of dissolution of Cu98Be alloy components after 20 and 200 min of etching in solutions of different composition: 1 – 0,5M FeCl₃; 2 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂; 3 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,25M H₂SO₄; 4 – 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,5M HCl; 5 – 1,0M FeCl₃.

У роботі [11], нами доведено, що кислотність середовища сприяє утворенню і комплексних частинок $BeCl^+$ та $BeCl_2$, які є малостійкими. Крім того, якщо порівняти коефіцієнти селективності розчинення компонентів сплаву після 20 min травлення і після тривалого травлення (200 min), то з усіх досліджуваних розчинів саме склад розчину 0,5M FeCl₃ забезпечує рівномірне травлення за обома компонентами сплаву (розчин 1 рис. 2).

При повному виснаженні травильних розчинів в них утворюються малорозчинні сполуки. Мінералогічний склад цих сполук було визначено рентгенофазовим аналізом (табл. 4). Як видно з табл. 4 в кожному зразку присутня фаза FeOOH і фаза $CuCl_2(H_2O)_2$ в найбільшій кількості. Причому осад отриманий з розчину складу 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,5M HCl більш збагачений $CuCl_2(H_2O)_2$ (42,7%) в порівнянні з осадом з розчину складу 0,5M FeCl₃, в якому вміст $CuCl_2(H_2O)_2$ становить 21,4%.

Таблиця 4. Фазовий склад і характеристики фаз в зразках
Table 4. Composition phase and characteristics phase of the samples

№	Склад травильного розчину	Фаза	Mass. %	Параметри ґраток (Å, °)	Ср. розмір криста, (nm)
1	2	3	4	5	6
1	0,5M FeCl ₃	CuCl ₂ (H ₂ O) ₂ _Eriochalcite_Pmna	21,4(3)	a=8,0815(4); b=3,4118(3) c=7,4060(4)	51
		FeOOH-beta_Akaganeite_I4/m	77,8(3)	a=10,5448(3); c=3,03452(5)	9
		Fe ₂ O ₃ _Hematite_R-3c	0,89(11)	a=5,2106; c=12,5469	75
2	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂	CuCl ₂ (H ₂ O) ₂ _Eriochalcite_Pmna	16,2(2)	a=8,0692(5); b=3,7333(4) c=7,3974(6)	54
		FeOOH-beta_Akaganeite_I4/m	34,2(5)	a=10,5612(5); c=3,0274(3)	17
		FeCl ₃ ·6H ₂ O_Hydromolysite_C2/m	47,3(9)	a=12,212(2); b=6,756(3) c=6,254(6); c=105,32(3)	9
		Cu(OH) ₂ _Spertiniite_Cmc2 ₁	2,4(2)	a=2,9918(18); b=10,716(8) c=5,204(2)	23
3	0,5M FeCl ₃ + 0,5M Fe(NO ₃) ₂ + 0,5M HCl	CuCl ₂ (H ₂ O) ₂ _Eriochalcite_Pmna	42,7(5)	a=8,08487(17); b=3,7434(2) c=7,41062(18)	126
		FeOOH-beta_Akaganeite_I4/m	57,3(8)	a=10,5755(16); c=3,0349(7)	5
4	1,0M FeCl ₃	CuCl ₂ (H ₂ O) ₂ _Eriochalcite_Pmna	19,6(4)	a=8,0763(4); b=3,7312(4) c=7,4024(4)	31
		FeOOH-beta_Akaganeite_I4/m	80,4(7)	a=10,5447(14); c=3,0337(6)	5

Це доводить, що найбільшою ємністю по мідній компоненті сплаву БрБ2 має саме розчин складу 0,5M FeCl₃ + 0,5M Fe(NO₃)₂ + 0,5M HCl, що узгоджується і з результатами атомно-абсорбційного аналізу (табл. 3). Берилій не входить до складу сполук осаду і залишається в рідкій

фазі у вигляді комплексів. Кислотність середовища сприяє утворенню комплексних частинок берилію, а саме не тільки малостійких хлоридних комплексів BeCl^+ та BeCl_2 , а в невеликій кількості навіть – $\text{Be}(\text{OH})_2$ і BeOH_2^+ [11]. Як видно з результатів рентгенофазового аналізу отриманих малорозчинних сполук в досліджуваних відпрацьованих травильних розчинах не ідентифіковано сполуки одновалентної міді. Відсутність в осаді сполук $\text{Cu}(\text{I})$ доводить перебіг двохстадійного окислення міді і накопичення іонів Cu^{2+} в розчині. Це відмінна риса розчинів на основі FeCl_3 . У хлоридвмісних розчинах, які не містять сильного окислювача, мідь накопичується у вигляді хлоридних комплексів $\text{Cu}(\text{I})$, які досить швидко розпадаються з утворенням осаду з малорозчинних сполук. Таким чином, доцільність використання багатокомпонентних травильних розчинів, крім рівномірності травлення сплаву, підтверджується їх більшою ємністю по іонам компонентів сплаву.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено процес хімічного розчинення берилієвої бронзи в розчинах різних електролітів та стабільність його в часі;
2. Вивчено селективність розчинення компонентів сплаву БрБ2 при довготривалому травленні та визначено, що склад розчину $0,5\text{M FeCl}_3$ забезпечує рівномірне травлення по обом компонентам сплаву БрБ2;
3. Встановлена природа малорозчинних сполук, які утворюються при виснаженні травильного розчину;
4. Запропоновані склади розчинів електролітів, які забезпечують високошвидкісне, довготривале хімічне травлення, з високою ємністю по компонентам сплаву БрБ2: $0,5\text{M FeCl}_3 + 0,5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_2 + 0,5\text{M HCl}$ та $0,5\text{M FeCl}_3 + 0,5\text{M Fe}(\text{NO}_3)_2 + 0,25\text{M H}_2\text{SO}_4$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Медведев А. Материалы для гибких печатных плат / Технологии в электронной промышленности. – 2011. – № 3. – С. 12-19.
2. Altenberger I., Kuhn H. A., Müller H. R. Material properties of high-strength beryllium-free copper alloys / Int. J. Materials and Product Technology. – 2015– Vol. 50, № 2. – P. 124-145.
3. Corrosion behavior of different brass alloys for drinking water distribution systems / J. Choucri, F. Zanotto, V. Grassi, A. Baibo, M. Touhami, I. Mansouri, C. Monticelli // Metals. – 2019 – № 9(649). – P. 1-19.
4. Козадеров О. А. Гетерогенное фазообразование и развитие поверхности при селективном растворении сплавов / Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016 – Т. 18, № 4, – С. 444-459.
5. Erlebacher J. Dealloying of Binary Alloys Evolution of Nanoporosity. – New-York (USA) In book: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology., CRC Press, SSSR, 1979. – Vol. 15. – P. 62-131. – 2004. – P. 893-902.
6. Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? / Технологии в электронной промышленности. – 2011. – № 3. – С. 12-19.
7. Смертина Т. Высокоточное травление. От теории к практике / Технологии в электронной промышленности. – 2008. – № 3. – С. 12-19.
8. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
9. Изучение процесса травления α – латуни в концентрированных хлоридных рас творах. / Л. М. Егорова, Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, О.И. Юрченко, М.А. Добрян, Н.П. Титова // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 6. – С.155-159.
10. Larin V. Egorova L. Study of chemical dissolution of Cu98Be alloy in solutions based on FeCl_3 // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. (06), Issue 01. – P.82-91.
11. Ларин В.И. Егорова Л. Химическая ионизация сплава бериллиевой бронзы в хлоридных растворах / Укр. хим. журнал. – 2018. – Т. 84, №3. – С. 20-27.