

лежащих в основе инструментальных методов, они подразделяются на химические, физико-химические, физические и биохимические. Используемые физические методы анализа отличаются сравнительно большой производительностью и позволяют всесторонне охарактеризовать состав и свойства продуктов, их безопасность. Например, с помощью спектральных методов анализа определяют элементарный и молекулярный состав продуктов, в том числе содержание микро- и макроэлементов. Применение хроматографических методов анализа позволяет определить аминокислотный и жирнокислотный состав продуктов, содержание летучих органических токсических веществ. С помощью ядерного магнитного резонанса можно определить состав пищевых продуктов, состояние в них влаги. Нахо-

дят применение потенциометрический, реологический и другие методы анализа.

В настоящее время создание эффективных технологий, гарантирующих высокий уровень качества продукции в соответствии с медико-биологическими требованиями, предопределяет необходимость развития методов и средств объективного экспресс-контроля сырья и готовой продукции в лабораторных и производственных условиях. Наши работы показали, что использование методов компьютерной визуализации для экспресс-оценки показателей качества пищевой продукции позволяют осуществить оперативный контроль показателей на разных этапах технологического процесса и дают возможность направленно регулировать показатели качества готовых продуктов.

Физико-математические и технические науки

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТРОЙНЫХ И БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ

Жихарева И.Г., Шмидт В.В., Шестаков М.А., Щипанов В.П., Першин А.А., Пермякова В.А.
*Тюменский государственный нефтегазовый университет
Тюмень, Россия*

Важнейшим параметром структуры, определяющим основные функциональные свойства, является фазовый состав, причем наилучшими эксплуатационными свойствами обладают сплавы с общей кристаллической решеткой: твердые растворы и интерметаллиды.

В настоящее время для оценки условий образования смешанных кристаллов используются два фактора: размеры атомов (Юм-Розери, Мотт) и электронная структура (Гарди). К сожалению они дают только качественную картину, но не содержат надежных критериев фазообразования.

О неограниченной растворимости двух компонентов в сплаве можно судить на основании размерного критерия Юм-Розери, но этого для прогноза не достаточно.

В работе [1] были дополнительно предложены еще три критерия, позволившие определить возможность образования непрерывного ряда твердых растворов или фазы твердого раствора для бинарных сплавов.

Взаимная растворимость тройных сплавов, кроме названных условий, будет зависеть также от содержания компонентов в сплаве и в растворе, о которых можно судить с помощью коэффициента распределения. В данной работе стояла задача термодинамического моделирования и прогнозирования предельной взаимной растворимости тройных электроосажденных сплавов. С учетом этого мы предложили следующие критерии:

1) Энтропийный фактор (n_s), характеризующий степень различия химической связи у компонентов:

$$n_s = \Delta S_{Me}^T / \Delta S_{cn}^T \quad (1)$$

где "Me" – металл-растворитель; "cn" – сплав.

2) Объемный фактор (n_v), характеризующий величину возникающих искажений кристаллической решетки компонентов:

$$n_v = [(d_1/d_{cn})^3 - 1] + [(V_1/V_{cn}) - 1] \quad (2)$$

Отношения Юм-Розери $d_1/d_2 < 15\%$ для прогноза не достаточно.

3) Энергетический фактор (n_e), характеризующий возможность перераспределения электронов внешних оболочек и изменение конфигурации электронных оболочек:

$$n_e = 0,75 \cdot (U_1 - U_{cn}) \cdot (1 - n_v) \quad (3)$$

4) Полный объемный фактор (n_o) состоит из трех составляющих: два относятся к различию геометрических размеров атомов (d_1/d_{cn}) и плотности вещества (γ) ($V = A \cdot \gamma$ и V_1/V_{cn}), учитываемые в объемном факторе, и третье слагаемое (энергетический фактор) характеризует искажения электронных оболочек за счет различия электронной плотности компонентов (n_e).

$$n_o = n_v + n_e = [(d_1/d_{cn})^3 - 1] + [(V_1/V_{cn}) - 1] + 0,75 \cdot (U_1 - U_{cn}) \cdot (1 - n_v) \quad (4),$$

где в уравнениях (2) – (4) индекс "1" относится к металлу-растворителю.

Ближайшее межатомное расстояние и объем атома не являются взаимозаменяемыми величинами. Первый определяется рентгенографическим методом по параметру кристаллической решетки, второй рассчитывается по атомной массе рентгеновской плотности вещества ($V = A \cdot \gamma$).

При расчете критериев фазообразования замена отношения $n_s = \Delta S_{Me1} / \Delta S_{Me2}$ [1] на $n_s = \Delta S_{Me} / \Delta S_{cn}$ позволило судить не только о возможности образования непрерывного ряда твердых растворов или фазы твердого раствора, но и

оценить пределы существования той или иной фазы [2].

Обычно металл с большим числом валентных электронов слабее растворяет в себе металл с малым числом электронов, чем сам в нем растворяется. Для переходных металлов VIII группы (Fe, Ni, Co) принято считать валентность, равной единице. Поэтому следует ожидать лучшей растворимости никеля и кобальта в цинке, чем растворимости цинка в этих металлах.

С помощью предложенных критериев в данной работе показана возможность определения предельной растворимости цинка в кристаллической решетке никеля на примере электроосажденного сплава Ni-Co-Zn. На образование фазы твердого раствора β -Ni указывает значение основного критерия – энтропийного фактора $1 < n_s \leq 1,02$.

Содержание металлов в растворе осаждения: Ni⁺² - 67%, Co⁺² - 23% и Zn⁺² - 10%.

Для сплава с содержанием Ni-82%, Co-15% и Zn-3% критерии фазообразования: $n_s=1,0173$; $n_e=0,0902$; $n_v=-0,0072$; $n_o=0,0830$.

Для сплава с содержанием Ni-80%, Co-16% и Zn-4% критерии фазообразования: $n_s=1,0188$; $n_e=0,1275$; $n_v=-0,0095$; $n_o=0,1180$.

Для сплава с содержанием Ni-78%, Co-17% и Zn-5% критерии фазообразования: $n_s=1,0206$; $n_e=0,1650$; $n_v=-0,0118$; $n_o=0,1532$.

Таким образом, на основании анализа критериев фазообразования показано, что предельное содержание цинка в кристаллической решетке β -Ni (сплав Ni-Co-Zn) составляет 4% со стороны цинка.

Для сплава с фазой η -Zn энтропийный фактор находится в пределах $0,98 < n_s \leq 1$. В сплаве, полученном из раствора осаждения состава: Ni⁺² - 3%, Co⁺² - 2% и Zn⁺² - 95%, предельная растворимость никеля и кобальта в кристаллической решетке цинка составляет Ni-29%, Co-10%, Zn-61%. Критерии фазообразования в этом случае имеют значения: $n_s=0,9806$; $n_e=-0,9290$; $n_v=-0,1319$; $n_o=-1,0610$.

Согласно полученным прогнозным расчетам, растворимость никеля ($z=1$) в цинке ($z=2$) значительно выше растворимости цинка в никеле (29% и 4%, соответственно), что вполне согласуется с предположением, приведенным в работе.

Предложенные критерии фазообразования позволили определить границы существования не только фаз твердого раствора тройных (Ni-Co-Zn) и бинарных (Ni-Mn, Co-Mn) сплавов, но и промежуточных фаз, в частности, интерметаллида Ni₅Zn₂₁ для сплава Zn-Ni.

Наличие интерметаллида характеризуется постоянством энтропийного фактора ($n_s = \text{const} = 0,915$) при соотношении в растворе Zn⁺² : Ni⁺² = 2 : 1. Последний факт позволяет оценить границы гомогенности этого электронного соединения со стороны цинка. Они находятся в пределах 74 – 86% Zn [3]. При других соотноше-

ниях Zn⁺² : Ni⁺² интерметаллид Ni₅Zn₂₁ не образуется.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) Установлено, что использование критериев фазообразования n_s , n_v , n_e , n_o позволяет прогнозировать фазовый состав покрытий тройными и бинарными сплавами, включая интерметаллиды и границы их гомогенности.

2) Показано, что несовпадение состава фаз электрохимических сплавов Zn-Ni с диаграммой состояния связано с различным соотношением ионов Zn⁺² и Ni⁺² в растворе осаждения.

3) Показано, что на возможность образования интерметаллида в электроосажденном сплаве указывает постоянство энтропийного фактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Жихарев А.И., Жихарева И.Г. Ориентированная электрокристаллизация. Тюмень. – ТюмГНГУ. – 1994. – 290с.
2. Жихарева И.Г., Шмидт В.В. Прогнозирование макроструктуры тройного электроосажденного сплава Ni-Fe-Cr // Изв. Вузов. Хим. и хим. техн. – 2002. – Т.45. – №.3. – С. 100 – 103.
3. Жихарева И.Г., Шестаков М.А., Щипанов В.П. Прогнозирование условий образования интерметаллида Ni₅Zn₂₁ // Изв. Вузов. Хим. и хим. техн. – 2006. – Т.49. – №12. – С. 62 – 66.

НАНОСТРУКТУРА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ Ni-Co-Cr

Жихарева И.Г., Шмидт В.В.

*Тюменский государственный нефтегазовый университет
Тюмень, Россия*

В последние годы уделяется большое внимание металлическим сплавам, перспективным для создания на их основе наноструктурных материалов. Последние обладают повышенными упругими, усталостными свойствами, высокой твердостью применительно к требованиям сенсорной, авиакосмической и др. областей техники, а также новых наномеханических и нанoeлектронных устройств.

В гальванотехнике наиболее перспективными наноматериалами являются аморфизированные сплавы, композиционные покрытия, ультрадисперсные частицы, полученные в присутствии сильных ингибиторов.

В данной работе получены зародыши сплавы Ni-Co-Cr с нанокристаллической структурой [011]₅ и [112]₅ со средним размером фрагментов 20-50 нм из электролита, не содержащего органических ингибиторов. Изучение электроосажденных слоев с подобными текстурами представляет интерес в связи с невозможностью объ-