

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  $\beta$ -Ni указывает значение основного критерия – энтропийного фактора  $1 < n_s \leq 1,02$ .

Содержание металлов в растворе осаждения: Ni<sup>+2</sup> - 67%, Co<sup>+2</sup> - 23% и Zn<sup>+2</sup> - 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  $\beta$ -Ni (сплав Ni-Co-Zn) составляет 4% со стороны цинка.**

Для сплава с фазой  $\eta$ -Zn энтропийный фактор находится в пределах  $0,98 < n_s \leq 1$ . В сплаве, полученном из раствора осаждения состава: Ni<sup>+2</sup> - 3%, Co<sup>+2</sup> - 2% и Zn<sup>+2</sup> - 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 Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> для сплава Zn-Ni.

Наличие интерметаллида характеризуется постоянством энтропийного фактора ( $n_s = \text{const} = 0,915$ ) при соотношении в растворе Zn<sup>+2</sup> : Ni<sup>+2</sup> = 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<sup>+2</sup> : Ni<sup>+2</sup> интерметаллид Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> 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<sup>+2</sup> и Ni<sup>+2</sup> 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 Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> // 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]<sub>5</sub> и [112]<sub>5</sub> 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-

яснения этого явления ни теорией двумерного зародышеобразования, ни теорией геометрического отбора.

Возникает вопрос: образуется ли подобная структура в процессе роста осадка или формируется на начальной стадии электрокристаллизации?

Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что структура результирующего кристалла определяется положением кластера на подложке.

Если пятая ось перпендикулярна основе, то наночастицы имеют псевдопятую симметрию роста [011], если же вершина [011] икосаэдра параллельна основе, то кристалл имеет двумерную симметрию с анизотропией роста в направлении [112].

Показано, что двойниковая плоская структура сохраняется вдоль всего поперечного сечения роста мультислоев (от основы до толщины 40 мкм).

Можно предположить, что при низкой поляризации на индифферентной подложке образовавшийся трехмерный кластер и зародыш имеет декаэдрическое строение, затем из последних формируются сферические или полусферические островки роста, имеющие аморфное строение.

Происходящая в островке перегруппировка атомов из некристаллической декаэдрической структуры в кристаллическую приводит к формированию пентагональных частиц с частичной дисклинацией в  $7^{\circ}20'$ . Подобные частицы могут вырасти в кристаллы размером до 0,5 мкм. Из таких кристаллов получают сплошные пленки и фольги уже на начальном этапе электрокристаллизации.

Ранее подобные наноструктуры наблюдали Е. Эпельбойн, М. Фромент, Ж. Морин [1] при электрокристаллизации никеля в присутствии сильного ингибитора и А.А. Викарчук при осаждении меди из сульфатного электролита в отсутствие ингибиторов [2, 3].

Полученные нами наноструктуры, как показано методом рентгеноструктурного анализа, электронно-микроскопическим методом на просвет и на отражение, растровым микроскопическим и измерением рН прикатодного слоя, обязаны своим происхождением включению аморфных гидроксидных соединений хрома в электроосажденные слои, что приводит к пассивации поверхности катода [4].

Высказано предположение, что формированию ультрадисперсных частиц сплава Ni-Co-Cr способствовали пленки гидроксидов хрома  $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , вызывающих торможение процесса электрокристаллизации. Этот вывод согласуется с результатами измерения рН прикатодного слоя и анализом микрофотографий среза шлифа для сплава Ni-Co-Cr [4].

Возможность образования наноструктуры из раствора электролита в отсутствие ингибитора

можно объяснить тем, что полидвойниковые частицы, лимитированные плоскостями (111), более стабильны, чем ожидаемые в присутствии специфической адсорбции, а аморфная фаза  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  возможно играет роль матрицы для пентагональных частиц сплава Ni-Co-Cr.

Пентагональные кристаллы обладают специфическими свойствами: в них нарушен дальний порядок, имеется высокая концентрация двойниковых границ раздела; ярко выражена текстура и соответственно анизотропия свойств. Осадки с подобной нанометровой структурой приводят к заметному упрочнению покрытия (микротвердость  $H_d = 1200$  МПа), поэтому они могут найти широкое применение в электронике и микроэлектронике [5, 6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Epelboin E., Froment M., Maurin J. Influence of the formation of paracrystalline nuclei on the oriented and dendritic electrodeposited metals // 28<sup>th</sup> Meet. ISE. Electrocrystallization. – Varna. – 1977. – P. 371 – 380.
2. Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С., Тюрков М.Н., Бондаренко С.А. Кластерно-дисклинационный механизм формирования пентагональных кристаллов из трехмерных зародышей // Тез. Докл. XIV Петербург. Чтений по проблемам прочности. – СПб. – 2003. – С. 86 – 87.
3. Викарчук А.А., Воленко А.П., Тюрков М.Н., Диженин В.В., Довженко О.А. О формирования беспористых медных пленок и фольг, состоящих из пентагональных кристаллов // Сб. матер. Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении. – Пенза. – 2003. – С. 23 – 25.
4. И. Г. Жихарева, А.И. Жихарев, В. В. Шмидт. Электроосаждение сплавов Ni-Fe-Cr с нанокристаллической структурой // Сб. матер. Современные тенденции развития транспортного машиностроения и материалов. – Пенза. – 2003. – С. 57 – 58.
5. Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // Соросовский Образовательный Журнал. – 2000. – Т. 6. – № 1. – С. 56 – 63.
6. Nanoparticles and nanostructured films (Ed. J.H. Fendler). Wiley – VCH, New York. – 1998. – 289p.

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ НЕИНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Михалева М.И., Ворончихина Л.И.

*Тверской государственный университет  
Тверь, Россия*

Изучены закономерности адсорбции неиногенных поверхностно-активных веществ: синтанол ДС-10 и тритона X-305 на поверхности