

На правах рукописи



Ракашов Александр Анатольевич

**Направленное формирование структуры  
электролитических сплавов Zn-Ni-Co, Zn-Ni, Co-Ni-Mn,  
Co-Mn, Cr-Ni-Co с повышенными функциональными  
свойствами**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тюмень - 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор  
**Жихарева Ирина Георгиевна**

Официальные оппоненты: **Баканов Вячеслав Иванович**  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Тюменский  
государственный университет», профессор  
кафедры неорганической и физической химии

**Полешук Ирина Николаевна**  
кандидат химических наук, доцент,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Тюменский  
государственный архитектурно-строительный  
университет», доцент кафедры общей и  
специальной химии

Ведущая организация Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Уральский  
федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «05» декабря 2013 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «01» ноября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Нестерова Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Электрохимические сплавы находят широкое применение в различных областях техники в качестве защитно-коррозионных покрытий, конструкционных материалов, покрытий с особо ценными свойствами: магнитными, каталитическими, электропроводными и др. Чаще всего на практике используются бинарные сплавы на основе металлов подгруппы железа или на основе цинка, они превосходят литые сплавы по экономичности (за счет меньшей толщины) и чистоты осадка, но проигрывают высоколегированным сталям по избирательности и по качеству. С этой точки зрения представляется целесообразным применение тройных сплавов взамен бинарных. Но, к сожалению, внедрение тройных сплавов тормозится из-за их сложного фазового состава, переменного химического состава. Систематических исследований по исследованию структуры и функциональных свойств тройных электролитических сплавов практически не проводилось, за редким исключением (В.В. Шмидт).

Основным методом осаждения для бинарных сплавов является стационарный. Однако, несмотря на определенные достоинства, этот метод имеет и существенные недостатки, которых лишены покрытия, полученные на нестационарных методах. Среди них метод высокочастотного переменного тока (ВПТ) выгодно отличается от других чистотой осадка, возможностью регулировать в широких пределах толщину покрытия.

**Цель** работы состоит в прогнозировании химического, фазового состава и получении покрытий тройными сплавами Zn-Ni-Co, Co-Ni-Mn и Cr-Ni-Co с заданными функциональными свойствами.

**Задачи** исследования:

1. Теоретический прогноз заданного фазового состава электрохимических сплавов Zn-Ni-Co, Co-Ni-Mn и Ni-Co-Cr с помощью четырех критериев фазообразования.
2. Получение покрытий сплавами Zn-Ni, Zn-Ni-Co с максимальным содержанием  $\gamma$ -фазы, обладающих наноструктурой и не содержащих нанопор, микро- и макротрещин за счет подбора специальных органических добавок по адсорбционной теории; более экономичные и производительные.
3. Получение пленок Co-Ni-Mn, Co-Mn с заданным фазовым и химическим составом, наноструктурой и доменной структурой, отвечающей повышенным магнитным свойствам, а так же покрытий сплавом Co-Ni-Mn, соответствующих требованиям, предъявляемым к гетерогенным катализаторам реакции Фишера-Тропша, за счет использования метода высокочастотного переменного тока.
4. Разработка новых покрытий Zn-Ni, Zn-Ni-Co с коррозионно-защитными свойствами, превышающими антикоррозионные свойства кадмия.

5. Разработка покрытия Cr-Ni-Co с повышенной микротвердостью за счет получения наноструктуры.

**Научная новизна:**

Для тройных сплавов Zn-Ni-Co, Co-Ni-Mn, Cr-Ni-Co на основе четырех критериев фазообразования, в том числе уточненного размерного и полного, спрогнозирован фазовый состав и границы существования фаз.

На основании сопоставления расчетных значений работ зародышеобразования  $\alpha$ -Ni и  $\beta$ -Ni показано, что при электроосаждении возможно в ряде случаев формирование в первых монослоях гексагональной фазы  $\alpha$ -Ni, которая затем в результате фазового перехода  $\alpha$ -Ni  $\rightarrow$   $\beta$ -Ni сменяется кубической фазой.

С помощью метода ВПТ получены покрытия сплавом Co-Ni-Mn, обладающие требуемыми магнитными свойствами.

Получены защитные покрытия сплавом Zn-Ni-Co, превосходящие по антикоррозионным свойствам Cd и отвечающие мировому уровню. Покрытия сплавом Cr-Ni-Co обладают аномально высокой микротвердостью.

**Практическая значимость.** Предложен теоретический метод, позволяющий прогнозировать соотношение ионов металлов в растворе, фазовый состав тройных электролитических сплавов, содержащих как фазы твердого раствора, непрерывные твердые растворы, так и интерметаллиды.

Обеспечены экономичные, энергосберегающие технологии за счет использования метода высокочастотного переменного тока, выбора поверхностно-активных добавок, обеспечивших заданную наноразмерную структуру покрытий (Co-Ni-Mn, Co-Mn), сокращено поисковое время, использована комнатная температура при осаждении (Zn-Ni-Co, Co-Ni-Mn, Cr-Ni-Co).

**На защиту выносятся:**

1. Теоретический прогноз соотношения ионов металлов в электролите осаждения, фазового состава сплавов Zn-Ni-Co, Co-Ni-Mn, Cr-Ni-Co и концентрационных границ существования интерметаллида Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> ( $\gamma$ -фаза в сплаве Zn-Ni-Co). Прогноз существования гексагональной фазы никеля ( $\alpha$ -Ni) в электролитическом Ni и сплавах на его основе, а так же обоснование фазового перехода  $\alpha$ -Ni  $\rightarrow$   $\beta$ -Ni в процессе роста осадка.

2. Получение покрытий сплавом Zn-Ni-Co с преимущественным содержанием  $\gamma$ -фазы и не содержащего нанопор и микротрещин. Разработка технологии получения нового защитно-коррозионного материала, превышающего по антикоррозионным свойствам Cd и лучшие покрытия фирм «Боинг» и «Дипсол Гам Вентюрс».

3. На основании использования метода высокочастотного переменного тока получение заданной структуры магнитных пленок сплава Co-Ni-Mn ( $\alpha$ -Co  $\gg$   $\alpha$ -Mn, регулируемое количество аморфной фазы Co(OH)<sub>2</sub>, требуемые размерные эффекты) для гетерогенного катализатора.

4. Получение сплавов Ni-Co-Cr ( $Cr \leq 25\%$ ) и Cr-Ni-Co ( $Cr \approx 60\%$ ) из электролита одного состава за счет различных добавок и обладающих повышенной микротвердостью.

**Достоверность** обеспечивается применением комплекса физико-химических методов анализа с использованием современного высокотехнологичного оборудования с программным обеспечением.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы обсуждались на *международных научно-практических конференциях*: «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании» (Одесса, 2010г.); II-ая международная Казахстанско-Российская конференция по химии и химической технологии, посвященная 40-летию КарГУ имени академика Е.А.Букетова (Караганда, 2012г.); X-ая Международная конференция по мерзлотоведению «Ресурсы и риски регионов с вечной мерзлотой в меняющемся мире» (Салехард, 2012г.); *на всероссийских*: научн.-практ. конф. «Новые технологии - нефтегазовому региону», Тюмень – 2010г., 2012г., 2013г.; грант победителя по программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.», №11409p/17177 от 31.01.2013г.), Тюмень, 2012г.; *на региональных*: науч-пр. конф. молодых ученых и специалистов «Инновации в проектировании, строительстве и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений», Тюмень, 2012г.

**Публикации.** Основные результаты исследований представлены в 14 публикациях, включая 4 статьи в рецензируемых научных журналах.

Работа выполнена на оборудовании ТИ ТюмГНГУ и ЦКП «САПОиН».

**Личный вклад автора** заключается в участии совместно с руководителем в постановке задач и выборе объектов исследования. Результаты, представленные в работе, получены самим автором, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка литературы (250 источников). Работа изложена на 173 страницах, включает 79 рисунков, 32 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулирована цель и задачи работы, научная новизна и приведены основные результаты, выносимые на защиту.

**Первая глава** является литобзором по теме диссертации. На основе опубликованных работ рассмотрено состояние ряда проблем, касающихся темы диссертации, дан критический анализ разных точек зрения на прогноз критериев фазообразования бинарных и тройных сплавов, нестационарных методов электролиза, наноструктуры, функциональных свойств тройных сплавов. Сделаны выводы по проведенному литобзору и сформулированы основные задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена расчету фаз, определению границ химического содержания металла-растворителя заданных фаз в зависимости от соотношения ионов металлов в электролите.

Для расчета фазового состава воспользовались четырьмя критериями фазообразования, предложенными для бинарных сплавов А.И. Жихаревым, И.Г. Жихаревой, а для тройных – И.Г. Жихаревой, В.В. Шмидтом:

1) энтропийный фактор:

$n_s = \frac{\Delta S_{Me,1}^T}{\Delta S_{cn}^T}$ , где  $\Delta S_{Me}^T$  и  $\Delta S_{cn}^T$  - изменение энтропии металла – растворителя и сплава;

для сплава вводится поправка на энтропию смешения:

$$S_{cn}^r = S_1^r x_1 + S_2^r x_2 + S_3^r x_3 - R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3]$$

$$S_{cn}^k = S_1^k y_1 + S_2^k y_2 + S_3^k y_3 - R [y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2 + y_3 \ln y_3]$$

где  $x_i$  - мольные доли компонента в газовой фазе, а  $y_i$  - в кристаллической фазе, соответственно.  $n_s$  - характеризует степень различия химической связи;

2) размерный фактор:  $n_v = [(d_1/d_{cn})^3 - 1] + [(V_1/V_{cn}) - 1]$ , где  $d_1$  и  $V_1$  - диаметр и объем металла-растворителя;  $d_{cn}$  и  $V_{cn}$  - то же для сплава.  $n_v$  - характеризует величину возникающих искажений кристаллической решетки компонентов;

3) энергетический фактор  $n_e$  характеризует возможность перераспределения электронов внешних оболочек и изменение конфигурации электронных оболочек:  $n_e = 0,75(U_1 - U_{cn}) \cdot (1 - n_v)$ , где  $U_1$ ,  $U_{cn}$  - относительный потенциал ионизации металла и сплава;

4) полный объемный фактор:  $n_o = n_v + n_e$ , характеризует искажения электронных оболочек за счет различия электронной плотности вещества.

Главной задачей в случае сплава Zn-Ni-Co было получить покрытие с максимальным содержанием интерметаллида  $Ni_5Zn_{21}$  ( $\gamma$ -фаза). Для этого сначала был спрогнозирован состав электролита (соотношение ионов металлов), при котором ожидается максимальная протяженность границ  $\gamma$ -фазы. Самая широкая область существования  $\gamma$ - фазы ожидается при соотношении Zn:Ni:Co = 0,6:0,3:0,1. О возможности существования интерметаллида свидетельствует постоянство энтропийного фактора ( $n_s = \mathbf{const=0,8697}$ ) (табл.1). Последний фактор позволяет оценить границы преимущественного существования  $\gamma$ -фазы со стороны цинка ( $Zn_{0.79-0.82}$ ), что значительно уже, чем для бинарных сплавов.

Теоретический расчет фазового состава сплава Zn-Ni-Co ранее не проводился, но для бинарного сплава Zn-Ni И.Г. Жихарева, М.А. Шестаков рассчитали, а М.А. Шестаков экспериментально проверил область существования гомогенности  $\gamma$ -фазы. При этом оказалось, что опытная область интерметаллида несколько шире теоретической.

Для обоснования этого факта мы дополнительно в размерный фактор  $n_d$  и  $n_o$  ввели поправку на мольные доли смешения металлов в сплаве (табл.1).

$$n_d = [(d_1/d_{cn})^3 - 1 + y_1 \ln(y_1) + y_2 \ln(y_2) + y_3 \ln(y_3)] + [(V_1/V_{cn}) - 1],$$

$$n_o = n_d + n_e = [(d_1/d_{cn})^3 - 1 + y_1 \ln(y_1) + y_2 \ln(y_2) + y_3 \ln(y_3)] + [(V_1/V_{cn}) - 1] + 0,75(U_1 - U_{cn}) \cdot (1 - n_v),$$

где  $y_i$  – мольная доля компонента в сплаве.

Таблица 1

Расчет фазового состава Zn-Ni-Co по критериям фазообразования

№	$Y_{Zn}$	$n_s$	$n_d$	$n_e$	$n_o$	фаза
1	0,700	0,8747	-0,6465	0,6249	-0,0216	$\gamma'^* + \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})^{**}$
2	<b>0,790</b>	<b>0,8697</b>	<b>-0,4772</b>	<b>0,4034</b>	<b>-0,0737</b>	$\gamma \gg \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
3	<b>0,800</b>	<b>0,8697</b>	<b>-0,4678</b>	<b>0,3815</b>	<b>-0,0862</b>	$\gamma \gg \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
4	<b>0,810</b>	<b>0,8696</b>	<b>-0,4576</b>	<b>0,3597</b>	<b>-0,0979</b>	$\gamma \gg \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
5	<b>0,820</b>	<b>0,8695</b>	<b>-0,4468</b>	<b>0,3380</b>	<b>-0,1088</b>	$\gamma \gg \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
6	<b>0,830</b>	<b>0,8697</b>	<b>-0,4410</b>	<b>0,3169</b>	<b>-0,1241</b>	$\gamma \gg \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
7	0,840	0,8686	-0,4120	0,2939	-0,1181	$\gamma > \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
8	0,850	0,8689	-0,4094	0,2736	-0,1358	$\gamma > \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
9	0,860	0,8686	-0,3952	0,2524	-0,1427	$\gamma + \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
10	0,870	0,8683	-0,3800	0,2315	-0,1485	$\gamma + \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
11	0,880	0,8679	-0,3637	0,2108	-0,1529	$\gamma + \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
12	0,890	0,8674	-0,3464	0,1904	-0,1560	$\gamma + \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$
13	0,900	0,8669	-0,3277	0,1703	-0,1575	$\gamma + \alpha\text{-Co} (\beta\text{-Co})$

Построенные зависимости критериев фазообразования от мольной доли цинка в сплаве позволили определить (а) и уточнить (б) границы области существования  $\gamma$ -фазы (рис.1), и сделать вывод, что большее влияние на фазовый состав оказывает величина искажений кристаллической решетки компонентов, по сравнению с различием химической связи.

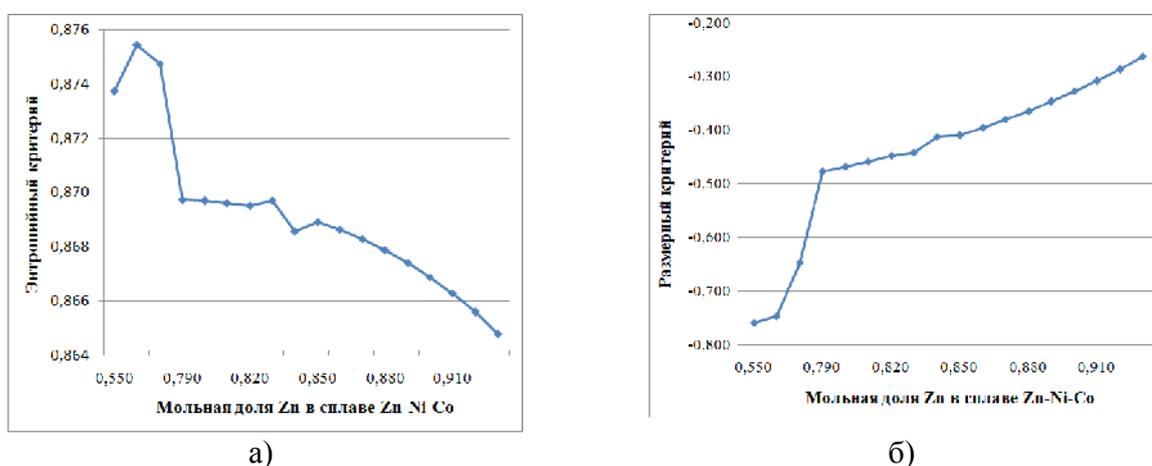


Рисунок 1. Расчетная зависимость  $n_s$  (а) и  $n_d$  (б) от мольной доли цинка в сплаве Zn-Ni-Co

Используя критерии фазообразования, было рассчитано соотношение ионов металлов в электролите для сплавов Cr-Ni-Co и Co-Ni-Mn. Согласно критериям  $n_s$ ,  $n_d$ ,  $n_e$ ,  $n_o$ , определенному химическому составу могут отвечать двухфазный или трехфазный сплав. Для сплавов Co-Ni-Mn и Cr-Ni-Co, образующих твердые растворы, построены аппроксимирующие зависимости

\* Фаза  $\gamma'$  – интерметаллид NiZn<sub>3</sub>

\*\* О наличии той или иной фазы Co в теоретических расчетах можно судить только при сравнении величин работ зародышеобразования  $A^\alpha$  и  $A^\beta$  [2]

для  $n_s$ ,  $n_e$ ,  $n_d$ ,  $n_v$  и приведены коэффициенты корреляции  $R^2$  (рис.2).

Анализ литературных данных показывает, что Ni и сплавы Ni кристаллизуются в фазе  $\beta$ -Ni (гранцентрированная кубическая решетка – ГЦК<sub>p</sub>). Но согласно [3-5] известно, что, кроме фазы  $\beta$ -Ni, никель может образовывать метастабильную фазу  $\alpha$ -Ni (гексагональная плотноупакованная решетка – ГПУ<sub>p</sub>) (метод термической ионизации, метод лазерной абляции). При этом формирование ГПУ – структуры никеля трактуется как результат фазового размерного эффекта, а структурный переход  $\beta$ -Ni  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ni рассматривается как полиморфный [3].

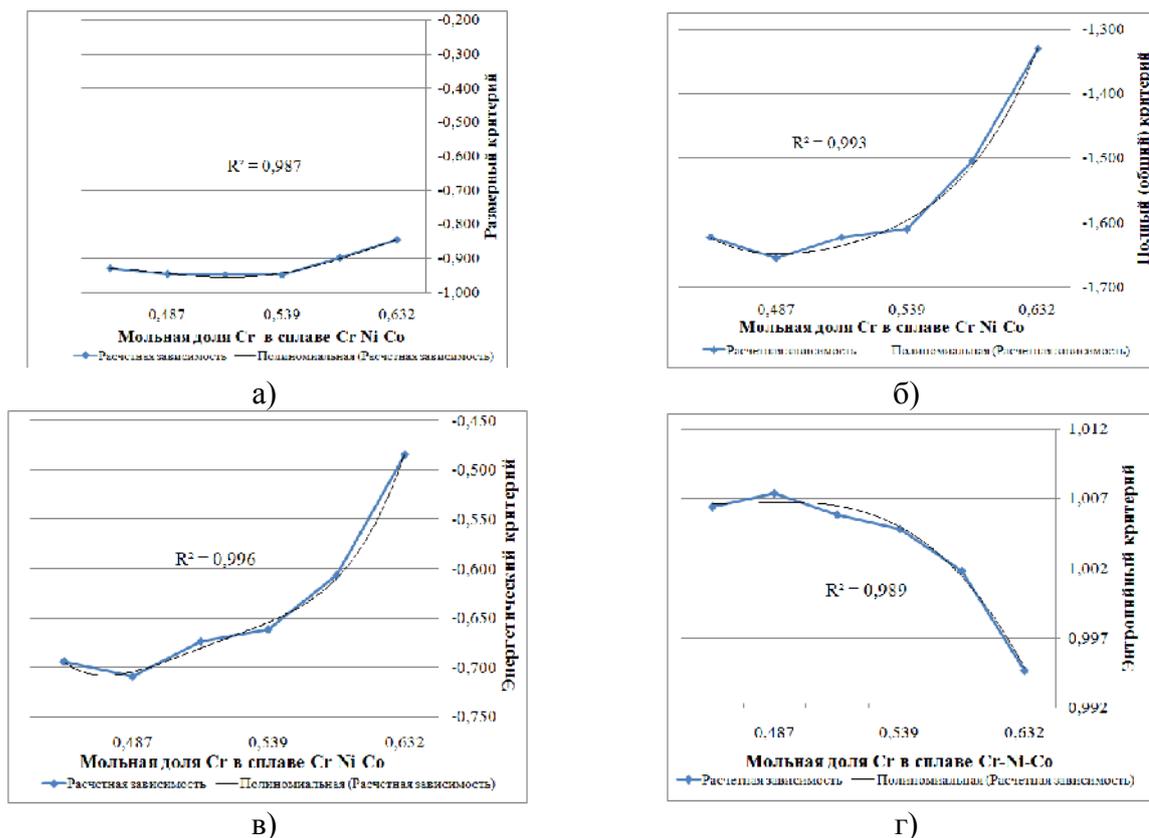


Рисунок 2. Зависимость критериев фазообразования от мольной доли Cr в сплаве Cr-Ni-Co:

а) размерный:  $y = -0,00071x^4 + 0,009x^3 - 0,030x^2 - 0,019x - 0,803$ ;

б) полный (общий):  $y = 0,001x^4 - 0,021x^3 + 0,142x^2 - 0,482x - 0,968$ ;

в) энергетический:  $y = 0,002x^4 - 0,030x^3 + 0,173x^2 - 0,463x - 0,164$ ;

г) энтропийный:  $y = 0,00014x^3 - 0,002x^2 + 0,012x + 0,984$ .

Встает вопрос: насколько вероятно формирование никеля в гексагональной фазе ( $\alpha$ -Ni) для электрохимических покрытий и возможен ли фазовый переход  $\alpha$ -Ni  $\rightarrow$   $\beta$ -Ni? В случае электрокристаллизации о возможности появления фазы  $\alpha$ -Ni можно судить на основании сравнения работ зародышеобразования для фаз  $\alpha$ -Ni и  $\beta$ -Ni. Были рассмотрены три случая. При сопоставлении работ двумерного зародышеобразования для  $\alpha$ -Ni и  $\beta$ -Ni на собственной подложке в отсутствие примесей можно записать:

1. На собственной идеальной подложке (изотропной) [1]:

$$A_k = \frac{b\Psi_1^2}{ze_0\eta}$$

где  $b$  - коэффициент при  $\Psi_1^2$ ,  $\Psi_1$  - энергия разрыва связи между первыми соседями;  $ze_0$  заряд электрона;  $\eta$  перенапряжение;  $b_{Ni}^\alpha \neq b_{Ni}^\beta$ , так как, хотя число первых соседей в этих фазах одинаковое, но числа вторых, третьих и четвертых соседей разные.

$b^\alpha = 1.0015$ ;  $b^\beta = 1.067$ ;  $\Psi_1^{Ni} = 2.51 \cdot 10^{-20}$  Дж;  $[1]_z = 1$  (в лимитирующей стадии двумерного зародышеобразования участвует  $1\bar{e}$ )

Зададим  $\eta = 0,1$  В

$$A_2^\alpha = \frac{1.0015 \cdot (2.51 \cdot 10^{-20})^2}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 0.1 \cdot 1} = 3.943 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

$$A_2^\beta = \frac{1.067 \cdot (2.51 \cdot 10^{-20})^2}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 0.1 \cdot 1} = 4.201 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

Т.е. в идеальном случае преимущественной фазой является  $\alpha - Ni$ .

2. В реальных условиях подложка имеет дефекты, а раствор содержит различные примеси. В этом случае расчет работы двумерного зародышеобразования ведется по формуле [1]:

$$A_k = \frac{b\Psi_1^2}{ze_0\eta + K_k l_1 \Psi_{1(0)} l_2 C_0 - l_3 C_{hkl} \Psi_1}$$

где  $K_k$  - коэффициент когерентности,  $l_1, l_2, l_3$  адсорбционные коэффициенты;  $\Psi_{1(0)}$  энергия отрыва атома от подложки;  $C_0$  коэффициент ослабления связи при  $\Psi_{1(0)}$  [1].

Зададим  $\eta = 0,2$  В

$$A_2^\alpha = \frac{1.0015 \cdot (2.51 \cdot 10^{-20})^2}{3.2 \cdot 10^{-20} + 0.95 \cdot 5.3388 \cdot 2.51 \cdot 10^{-20} - 1.1 \cdot 5.3388 \cdot 2.51 \cdot 10^{-20}} = 12.12 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

$$A_2^\beta = \frac{1.067 \cdot (2.51 \cdot 10^{-20})^2}{3.2 \cdot 10^{-20} + 0.9 \cdot 5.3388 \cdot 2.51 \cdot 10^{-20} - 1 \cdot 5.3388 \cdot 2.51 \cdot 10^{-20}} = 3.6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

Согласно нашим расчетам, в этом случае на катоде формируются зародыши только ГЦК-фазы никеля ( $\beta - Ni$ )

3. Возможен случай, когда и на реальной подложке в реальном электролите в первых монослоях формируется фаза  $\alpha - Ni$ :

$$A_2^\alpha = \frac{1.0015 \cdot (2.51 \cdot 10^{-20})^2}{0.2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 + 0.95 \cdot 1.05 \cdot 5.07 \cdot 2.51 - 0.9 \cdot 2.51 \cdot 5.07 \cdot 10^{-20}} = 1.42 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

$$A_2^\beta = \frac{1.067 \cdot (2.51 \cdot 10^{-20})^2}{0.2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 + 0.95 \cdot 5.3388 \cdot 2.51 - 5.3388 \cdot 0.97 \cdot 2.51 \cdot 10^{-20}} = 2.29 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

На первых монослоях преобладает гексагональная плотноупакованная фаза, но в ходе роста осадка за счет адсорбционных процессов изменяются коэффициенты  $l_1, l_2, l_3$ , а соотношение работ для  $\alpha - Ni$  и  $\beta - Ni$  трансформируется в пользу  $\beta - Ni$ . Фаза ГЦК никеля становится преимущественной т.е. фазовый переход  $\alpha - Ni \rightarrow \beta - Ni$  происходит при электрокристаллизации за счет хемосорбции и физической адсорбции. Аналогичные процессы возможны и в случае осаждения сплавов на основе никеля.

**Третья глава** посвящена краткому описанию методик исследования:

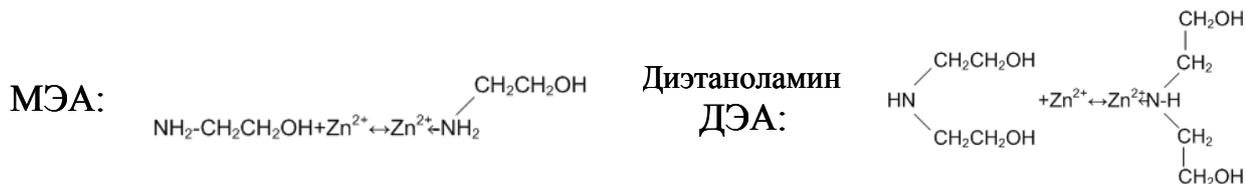
1. Получение электроосажденных сплавов стационарным методом (СМ) (Zn-Ni, Co-Mn, Zn-Ni-Co, Co-Ni-Mn и Cr-Ni-Co) и нестационарным (Co-Mn, Co-Ni-Mn).
2. Определение химического состава сплавов: фотоэлектроколориметрический метод. Погрешность измерений 5-10%. Дополнительно о химическом содержании сплава Zn-Ni-Co ( $\gamma$ -фаза) судили на основании карт базы данных PCPDFWIN 2007 (№ 00-006-0653).
3. Растровые электронные микроскопы «Philips SEM 515»; JEOL JSM-6510LV с рентгеноспектральными анализаторами использовались для построения спектра и карт распределения элементов, исследования микроструктуры и химического состава подповерхностных слоев. Погрешность в определении содержания элементов  $\pm 0,2$ вес%.
4. Атомно-силовая микроскопия (АСМ). Для исследования микрорельефа и локальных свойств поверхности сплавов использовалась зондовая нанолаборатория «Ntegra», управляемая посредством программы Nova. Погрешность позиционирования сканера составляет не более 1 нм.
5. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН – 3,6,7 (Co-K $\alpha$ - излучение, Ni- фильтр). Параметры элементарных ячеек кубических решеток определяли с точностью  $\pm (0,0001 - 0,0002)$  нм, а для гексагональных сингоний с точностью  $\pm 0,002$  нм при помощи комплекса РФА PDWin 4.0.
6. Микроструктурный анализ (МСА) для характеристики морфологии поверхности покрытия до и во время коррозии. Использовались металлографический микроскоп МЕТАМ РВ-22, адаптер, цифровой фотоаппарат Nikon и компьютер Pentium. Погрешность измерений 5-7%.
7. Определение физико-химических и механических свойств покрытий: а) определение микротвердости с помощью микротвердомера ПТМ-3М. Нагрузка на индентор 20-50 г. Погрешность измерений 5-7%; б) определение магнитных свойств на вибрационном магнитометре. Погрешность измерений 3-5%; в) скорость коррозии: весовой и глубинный показатели. Погрешность измерений 5-10%.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования и оптимизация характеристик процесса осаждения электролитических сплавов Zn-Ni-Co, Co-Ni-Mn, Cr-Ni-Co .

Для сплава Zn-Ni, Zn-Ni-Co требовалась толщина покрытия порядка 15-20 мкм, равномерность поверхности, близкая к 100% и относительно высокая скорость осаждения. Для этого в электролит осаждения вводились специальные органические добавки, подбор которых осуществлялся с помощью адсорбционной теории Нечаева – Куприна. Суть которой: потенциал ионизации (ПИ) добавки должен быть близок к ПИ соосаждаемых металлов; добавка должна быть бифункциональна.

Предварительные испытания показали, что наилучшие характеристики процесса осаждения (толщина ( $\delta$ ) и равномерность ( $l$ ) покрытия, скорость

осаждения ( $V_1$ ,  $V_2$ ), адгезия) для сплава Zn-Ni получены в присутствии моноэтаноламина (МЭА) (табл.2). Однако для тройного сплава эта добавка оказалась менее действенной, чем аминосульфокислота (о-, п-АСК). Объяснить этот факт можно с помощью механизма действия добавок.



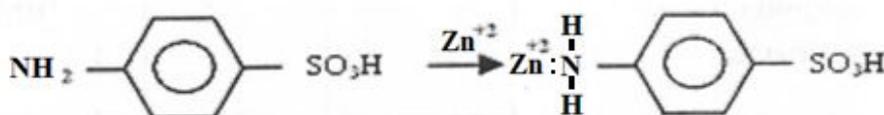
Покрытие тройным сплавом превосходит Zn-Ni по требуемой толщине, скорости осаждения, а сам процесс протекает при комнатной температуре. Осадок Zn-Ni характеризуется самой высокой равномерностью (табл.2).

Таблица 2

Сравнительные характеристики процесса осаждения для сплавов Zn-Ni и Zn-Ni-Co

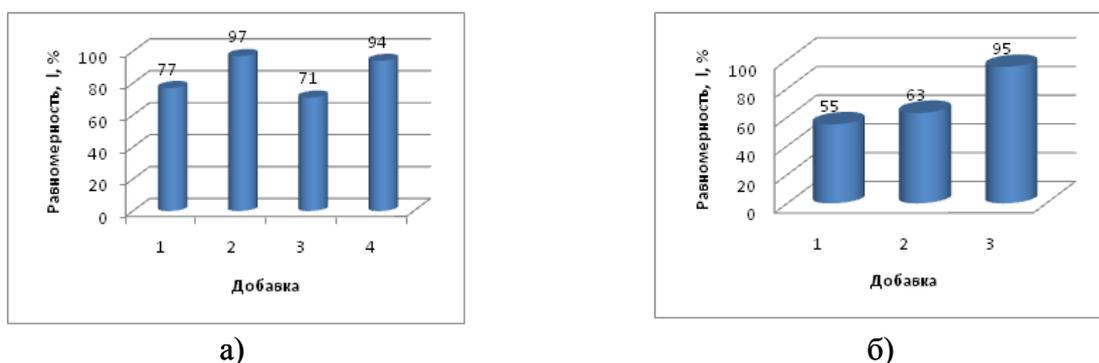
Сплав / добавка	№ об.	t, °C	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$\delta_{\text{осад.}}$ , мкм	$V_1$ , г/м <sup>2</sup> ·час	$V_2$ , мкм/час	l, %	Адгезия / число перегибов	Внешний вид
Zn-Ni Б/добавки	1	20	2,5	2,6	71,3	7,8	77	плохая / <12	серый цвет
Zn-Ni МЭА	2	40	7,5	5	153,4	15,0	95	отличная / >50	темно-серебристый цвет
	3	80	7,5	14	112,8	42,0	97	отличная / >50	
Zn-Ni ДЭА	4	80	7,5	4	129,0	12,0	71	средняя / 12-22	темно-серебристый цвет, с дендритами
Zn-Ni п-АСК	5	40	7,5	12	101,8	30,0	94	хорошая / 25-45	
Zn-Ni-Co Б/добавки	6	20	5	1,3	97,4	3,9	36	плохая / <12	серый цвет
Zn-Ni-Co о-АСК	7	20	11	2,8	101,5	38,4	79	хорошая / 25-45	темно-серебристый цвет
Zn-Ni-Co п-АСК	8	20	8	19,1	268,1	57,3	95	отличная / >50	серебристый цвет
Zn-Ni-Co п-АСК	9	80	20	12	340,4	36,0	84	хорошая / 25-45	темно-серебристый цвет с дендритами

Согласно схеме образования комплексов  $\text{Zn}^{2+}$  с (п-АСК) для сплава Zn-Ni-Co:



п-АСК образует линейные солеобразные структуры, что способствует дополнительному торможению ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (эффект бензольного кольца).

Экспериментальные зависимости (рис.3) подтверждают вывод сделанный ранее.



а)

б)

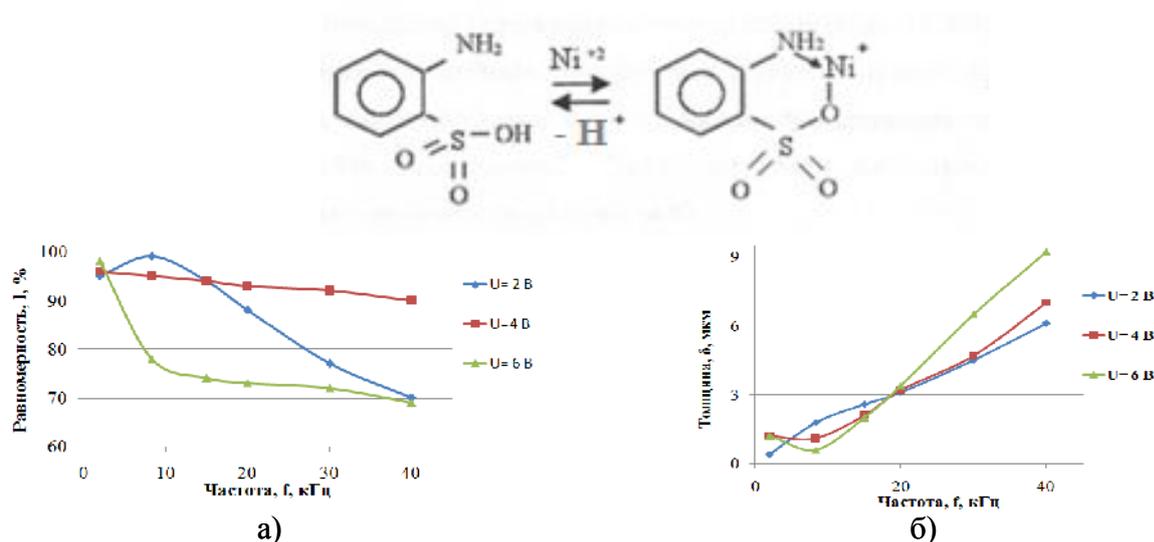
Рисунок 3. Равномерность покрытий сплавами Zn-Ni и Zn-Ni-Co с добавлением органических веществ:

а) Сплав Zn-Ni с добавками: 1-без добавки; 2-МЭА; 3-ДЭА; 4-п-АСК;

б) Сплав Zn-Ni-Co с добавками: 1-без добавки; 2-о-АСК; 3-п-АСК.

Сплавы Co-Ni-Mn и Co-Mn возможно использовать как магнитные материалы и как катализаторы гетерогенного катализа. При стационарном методе (СМ) электролиза, согласно литературным данным, для сплавов с присутствием марганца всегда наблюдается большое количество включений гидроксидов металлов, резко ухудшающих качество покрытий. Чтобы получить регулируемое количество аморфной фазы, был использован метод ВПТ и изомерные добавки аминосульфокислоты (о-АСК и п-АСК).

Сравнение покрытий Co-Ni-Mn, полученных в присутствии изомерных добавок, показало преимущество о-АСК (механизм, рис.4):



а)

б)

Рисунок 4. Зависимость равномерности (а) и толщины (б) сплава Co-Ni-Mn от частоты (ВПТ)

Сравнение характеристик процесса осаждения для метода ВПТ и СМ показало явное преимущество нестационарного режима электролиза (табл.3): процесс более производительный (время электролиза на порядок ниже), экономичный (комнатная температура, отсутствие нагревательных приборов, концентрация электролита ниже в 10 раз).

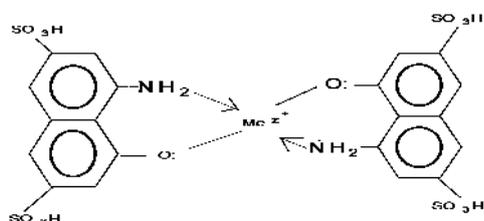
Сравнительные характеристики процесса осаждения сплавов Co-Ni-Mn и Co-Mn с использованием стационарного и нестационарного режимов электролиза

№	Состав электролита	$\tau$ , мин	$g=i_a/i_k$	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$t$ , °С	U, В	f, кГц	$\delta$ , мкм	l, %	V <sub>1</sub> , мкм/ч	Адгезия/число перегибов
Стационарный режим электролиза											
1	Co-Ni-Mn + п-АСК	20	-	10	80	-	-	0,7	96	2,10	хорошая/35-40
2	Co-Mn + о-АСК	35	-	40	40	-	-	1,5	94	2,57	средняя/25-30
Нестационарный режим электролиза											
3	Co-Ni-Mn + о-АСК	3	1:5	-	20	2	8,3	1,8	99	36,0	отличная/>50
4	Co-Ni-Mn + о-АСК	3	1:5	-	20	3	8,3	2,0	98	40,0	отличная/>50
5	Co-Mn+ о-АСК	4	1:5	-	20	4	8,3	1,0	97	15,0	отличная/>50
6	Co-Mn+ о-АСК	2	1:4	-	20	4	40	7,5	85	225,0	хорошая/35-45
Все концентрации составляют 0,1 от электролита при СМ											

Сопоставление лучшего двойного и тройного сплавов по методу ВПТ показало, что хотя сплав Co-Mn обладает высокими характеристиками процесса осаждения, но он явно уступает тройному сплаву по толщине (требовалось  $\delta \approx 2$  мкм), времени и скорости осаждения, равномерности.

Сплавы Cr-Ni-Co бывают низкохромистые (до 25%) и высокохромистые ( $\approx 60\%$ ). Нами показано, что они могут быть получены из электролита одинакового состава, но с разными добавками (табл.4). Основными факторами, определяющими состав хромовых сплавов, Салли, Шлюгер считают наличие дисперсных гидроксидных или оксидных включений хрома. Задача решалась с помощью специальных органических добавок: мочевины для низкохромистых и Н-кислота для высокохромистых. В первом случае добавки должны преимущественно тормозить разряд ионов  $Cr^{3+}$ , а в последнем  $Ni^{2+}$

Схематически взаимодействие  $Ni^{+2}$  с Н-кислотой можно представить следующим образом:



Самое лучшее покрытие получается в присутствии мочевины, но с единственным недостатком – покрытия тонкие.

Оптимальными характеристиками электроосаждения обладают покрытия, полученные в присутствии Н-кислоты. Они осаждаются при комнатной температуре с высокой скоростью, достаточной равномерностью и высокой адгезией.

Таблица 4

Влияние условий электролиза на характеристики процесса осаждения сплава Cr-Ni-Co

№	Добавка	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$t$ , °С	$m$ , осадка	$V_1$ , г/м <sup>2</sup> ·час.	$\delta$ , мкм	$I$ , %	$V_2$ , мкм/ч	Адгезия/ число перегибов	Примечание, внешний вид
1	Без добавки	4	20	0,0066	50	1,8	44	5,45	плохая / <12	Темного цвета, много включений
2	+(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	3	20	0,0094	71,21	7,4	88	22,42	хорошая/ 25-45	Блестящие, ровные
3	+ Н - кислота	8	20	0,0532	403,03	18,2	90	55,15	отличная/ >50	Ровные, металлические
4		2	40	0,0821	621,97	14,0	80	42,2	хорошая/ 25-45	
5	+ п-АСК	6	60	0,0246	186,36	5,0	81	15,15	отличная/ >50	Металлические, ровные, темного цвета
6		6	80	0,0557	421,97	3,8	77	11,51		

Т.о. для всех исследуемых сплавов (Zn-Ni-Co, Co-Ni-Mn и Cr-Ni-Co) были получены оптимальные характеристики процесса осаждения в соответствии с требуемыми функциональными свойствами.

**В пятой главе** целью являлось получение покрытий заданного химического и фазового состава, и обладающих наноструктурой.

Для покрытий сплавом Zn-Ni-Co требовалось получить осадки с максимальной протяженностью границ содержания  $\gamma$ -фазы, обладающие наноструктурой, и минимальным содержанием кобальта. Согласно проведенному ранее (глава 2) расчету фазового состава тройного сплава, следовало ожидать существование  $\gamma$ -фазы при содержании цинка в сплаве 79-83 вес % (табл.5). Экспериментально определенный фазовый состав согласуется с расчетными данными, погрешность в определении границ существования  $\gamma$ -фазы сплава Zn-Ni-Co находилась в пределах  $\pm 2\%$ , относительная погрешность отклонения экспериментальных критериев фазообразования от теоретических составило в среднем не более  $\pm 8\%$ . О существовании промежуточных соединений судили на основании карт базы данных PCPDFWIN 2007. При содержании цинка в  $\gamma$ -фазе  $\leq 79\%$  на дифрактограмме появляются дополнительные рефлексы  $\beta$ -Co (рис.5)

Фаза Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> со структурой CsCl имеет упорядоченную структуру типа I-43m.  $\gamma$ - фаза имеет примитивную кубическую решетку с 52 атомами на элементарную ячейку.

Заместители ПАВ для сплавов Zn-Ni и Zn-Ni-Co существенно влияют как на фазовый состав, так и на другие структурные характеристики.

Период кристаллической решетки как для бинарного, так и тройного сплава, обладающих интерметаллидом Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>, отвечающими формульному составу электронного соединения, совпадает с параметром решетки литого сплава Zn-Ni (табл.6).

Существенным недостатком сплава Zn-Ni является наличие щелевидных нанопор и макротрещин. Методом атомно-силовой микроскопии (рис.6) показано, что лучшим покрытием является сплав Zn-Ni-Co (п-АСК). Для сплавов Zn-Ni структура менее совершенная.

Результаты микрондового метода дополняют и подтверждают эти данные.

Таблица 5

Химический и фазовый состав сплавов Zn-Ni и Zn-Ni-Co

№	Добавка	Химический состав, %			Фазовый состав		Отклонение эксп. критериев фазообразования от теор. границ $\gamma$ -фазы		Содержание цинка в $\gamma^3$ -фазе/ $\gamma^T$ -фазе, %*
		Zn	Ni	Co	Расч.	Эксп.	Отн. погрешность, %	Точность измерения, %	
1	п-АСК	75,0	17,0	8,0	$\gamma + \alpha$ -Co	$\gamma \gg \alpha$ -Co	$\pm 5,06$	98,193	81,5/83
2	п-АСК	78,0	18,0	4,0	$\gamma + \alpha$ -Co	$\gamma \gg \alpha$ -Co	$\pm 1,27$	97,892	81,25/83
3	п-АСК	77,0	14,0	9,0	$\gamma + \alpha$ -Co	$\gamma \gg \alpha$ -Co	$\pm 2,53$	97,468	84,62/83
4	о-АСК	74,0	21,0	5,0	$\gamma + \alpha$ -Co + $\beta$ -Co	$\gamma \gg \alpha$ -Co + $\beta$ -Co	$\pm 6,33$	98,595	77,89/79
5	о-АСК	73,7	19,3	7,0	$\gamma + \alpha$ -Co + $\beta$ -Co	$\gamma \gg \alpha$ -Co + $\beta$ -Co	$\pm 7,72$	100,316	79,25/79

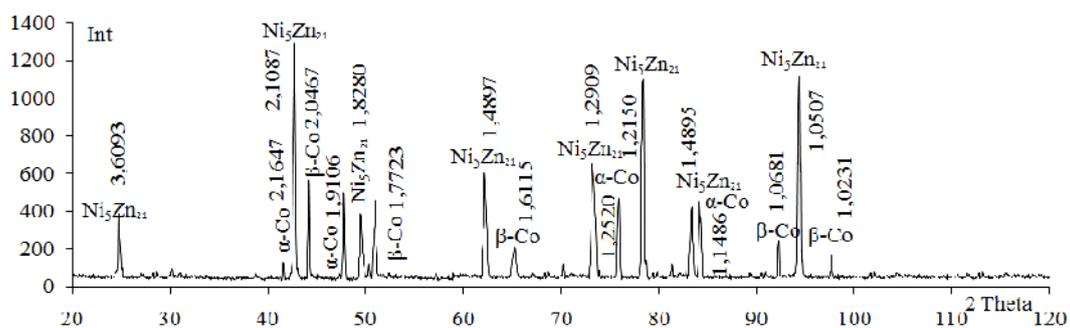


Рисунок 5. Дифрактограмма сплава Zn-Ni-Co (в присутствии п-АСК)

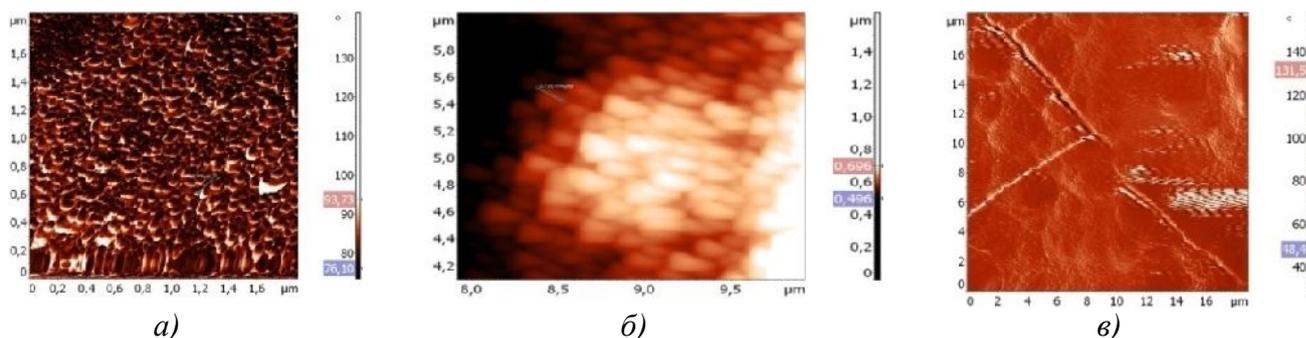


Рисунок 6. Фазовый контраст сплава Zn-Ni-Co и Zn-Ni:

а) Zn-Ni-Co (п-АСК) - 2 мкм – удлиненные кристаллы внизу рисунка – фаза  $\alpha$ -Co; скопления мелких темных частиц – интерметаллид  $Ni_5Zn_{21}$ ; белые граничные образования –  $NiO$ ; б) Топология Zn-Ni-Co (п-АСК). Упорядоченные усеченные треугольники-кристаллы  $\gamma$ -фазы размером 174 нм; в) Zn-Ni (ДЭА) - 18 мкм – многочисленные параллельные мелкие каналы – щелевидные нанопоры; темная диагональная черта с белыми краями – глубокие трещины.

\*  $\gamma^3$ ,  $\gamma^T$ - экспериментально и теоретически определенная  $\gamma$ -фаза

Таблица 6

Влияние положения заместителей на параметры кристаллической решетки интерметаллида  $Ni_5Zn_{21}$  для сплавов цинка

Сплав	Добавка	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Тип решетки	Параметр кристаллической решетки $\gamma$ -фазы,		Фаза	Zn в сплаве, масс%
				а, нм	с, нм		
Zn-Ni	Б/добавки	2,5	CsCl + $\eta$ -Zn	0,8913	-	$\eta$ -Zn + $\gamma$ следы	98
Zn-Ni	ДЭА	2,5	CsCl + $\eta$ -Zn	0,8916	-	$\eta$ -Zn + $\gamma$	91
Zn-Ni	МЭА	7,5	CsCl	0,8920	-	$\gamma$	82
Zn-Ni	п-АСК	7,5	CsCl + $\eta$ -Zn	0,8916	-	$\eta$ -Zn + $\gamma$	83
Zn-Ni-Co	п-АСК	8	CsCl + ГПУр	0,8920	0,4115	$\gamma$ + $\alpha$ -Co	75
				0,2524			
Zn-Ni-Co	п-АСК	20	CsCl + ГПУр	0,8926	0,4115	$\gamma$ + $\alpha$ -Co	78
				0,2524			
Zn-Ni-Co	о-АСК	8	CsCl + ГПУр + ГЦКр	0,8922	0,4112	$\gamma$ + $\alpha$ -Co + $\beta$ -Co	73,7
				0,2531			
				0,3567			

Для сплава Co-Ni-Mn требовалось получить покрытие с максимальным содержанием кобальта, минимальным Mn и оптимальным содержанием аморфной фазы  $Co(OH)_2$ . Экспериментальный фазовый состав совпадает с расчетным (табл.7, рис.7), при методе ВПТ в осадке присутствует фаза  $\alpha$ -Co,  $\alpha$ -Mn,  $Co(OH)_2$ , а при СМ появляется дополнительная фаза  $\beta$ -Co.

Таблица 7

Фазовый состав тройных электроосажденных сплавов Co-Ni-Mn

№	Добавка, (условия электролиза)		Химический состав, %			Расч. фаза	Эксп. фаза	Отн. погрешность эксп. критериев фазаобразования к расчетным, $\pm\%$	Примечание новые эксп. фазы
			Co	Ni	Mn				
1	Стационарный метод	п-АСК, 80°C	61,6	37,7	0,7	$\beta$ -Co $\alpha$ -Co	$\beta$ -Co $\alpha$ -Co $Co(OH)_2$	$\pm 2,11 \div \pm 5,2$	$Co(OH)_2$
2		п-АСК, 60°C	75,1	23,6	1,3	$\alpha$ -Co >> $\beta$ -Co	$\alpha$ -Co >> $\beta$ -Co <sub>слаб.</sub> $Co(OH)_2$	$\pm 1,75 \div \pm 2,86$	$Co(OH)_2$
3	Нестационарный метод	о-АСК 20°C	67,1	30,8	2,1	$\alpha$ -Co >> $\alpha$ -Mn	$\alpha$ -Co >> $\alpha$ -Mn $Co(OH)_2$	$\pm 2,03 \div \pm 5,5$	$Co(OH)_2$
4		о-АСК 20°C	76,0	21,4	2,6	$\alpha$ -Co >> $\alpha$ -Mn	$\alpha$ -Co >> $\alpha$ -Mn $Co(OH)_2$	$\pm 6,41 \div \pm 7,25$	$Co(OH)_2$

Относительная погрешность экспериментальных данных к расчетным не превышает  $\pm 7,25$ .

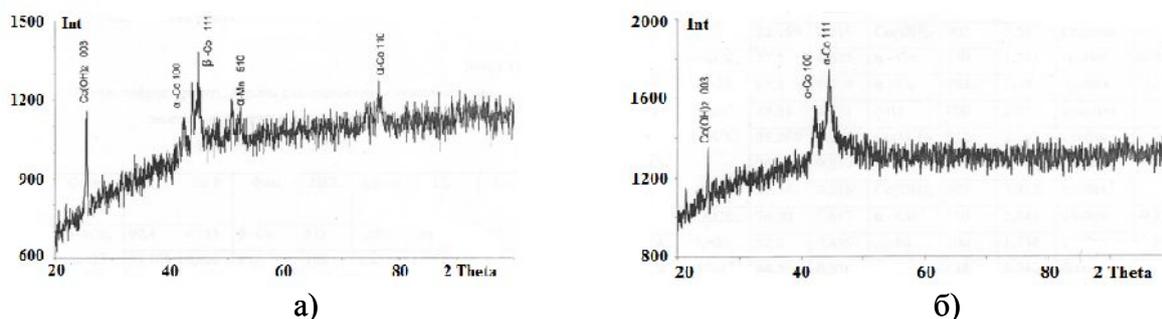


Рисунок 7. Дифрактограмма сплава Co-Ni-Mn: а) о-АСК,  $t=40^{\circ}\text{C}$ ,  $i_k=25 \text{ A/дм}^2$  (СМ); б) о-АСК,  $t=20^{\circ}\text{C}$ ,  $g=1:5$ ,  $f=8,3 \text{ кГц}$  (ВПТ)

Результаты АСМ (рис.8а,б) и электронной микроскопии на просвет (рис.8в) сплава Co-Ni-Mn помогают понять механизм формирования наноструктуры.

Образовавшиеся наночастицы фазы  $\alpha\text{-Co}$  (рис.8а) сохраняют свою дисперсность за счет гидроксидов кобальта  $\text{Co(OH)}_2$  - белые кольца (рис.8б) и удлиненные пластины (рис.8в).

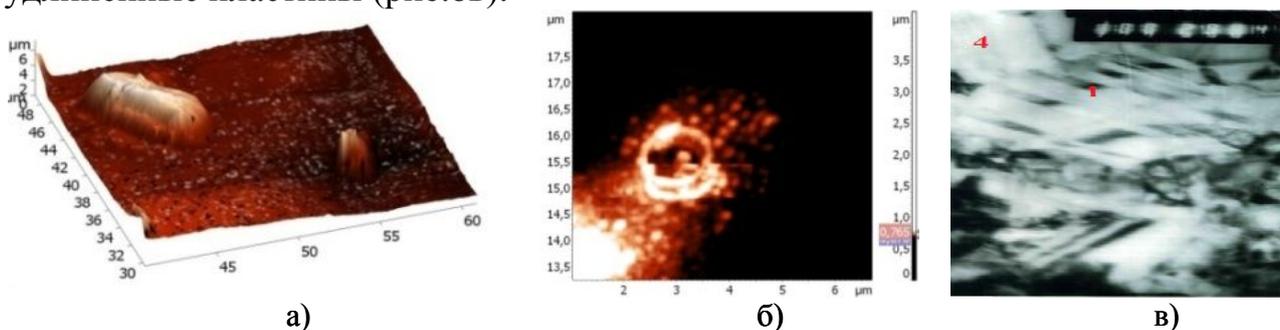


Рисунок 8. Фазовый контраст поверхностной фазы  $\alpha\text{-Co}$ (а), нанокристаллическая структура (б) электронная микроскопия на просвет (в) сплава Co-Ni-Mn

Особенностью сплава Cr-Ni-Co является способность образовывать при электроосаждении из электролита одного и того же состава, изменяя только добавку, как низкохромистые сплавы (Ni-Co-Cr), так и высокохромистые (Cr-Ni-Co). Во всех случаях образуются твердые растворы, но фазовый состав высокохромистых сплавов более сложный (присутствует три фазы, вместо двух фаз в низкохромистых) (рис.9).

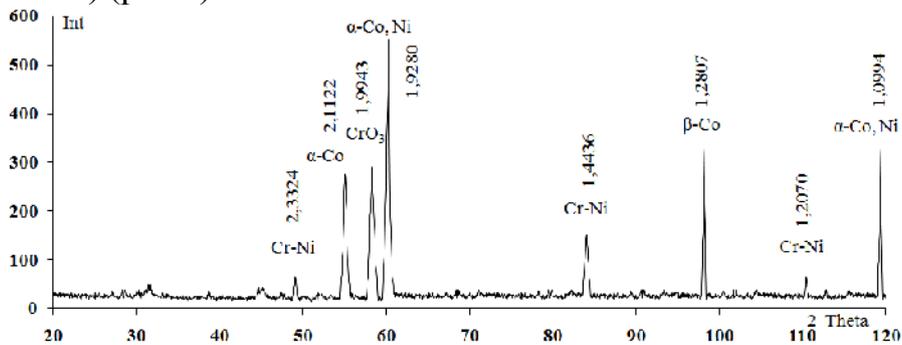


Рисунок 9. Рентгенограмма сплава Cr-Ni-Co ( $t = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$ )

Как следует из табл.8, экспериментальный фазовый состав сплава Ni-Co-Cr совпадает с прогнозным составом, исключение составляет дополнительная фаза CrO<sub>3</sub> и аморфно-метастабильная система (АМС).

Таблица 8

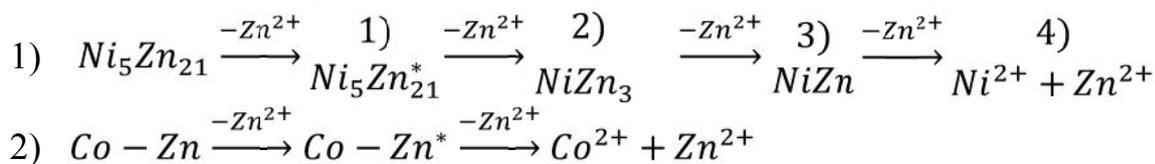
Фазовый состав тройных электроосажденных сплавов Ni-Co-Cr и Cr-Ni-Co

№	Сплав	Содержание металла в сплаве, %			Расч. фаза	Эксп. фаза	Отн. погрешность эксп. критериев фазообразования к расчетным	Примечание: новые эксп. фазы
		Ni	Co	Cr				
1	Ni-Co-Cr	50,0	37,5	12,5	β-Ni+α-Co	β-Ni+α-Co	±1,4 ÷ ±3,5	
		37,5	43,5	19,0	α-Co+β-Co	α-Co+β-Co		
		32,0	48,5	19,5	α-Co+β-Co	α-Co+β-Co		
2	Ni-Co-Cr	42,1	40,9	17,0	β-Ni+β-Co	β-Ni+β-Co	±1,25 ÷ ±3,75	АМС
		58,7	16,3	25,0	β-Ni+β-Co	β-Ni+β-Co+АМС		
3	Cr-Ni-Co	17,7	19,1	63,2	α-Cr+β-Co+β-Ni	α-Cr+β-Co+β-Ni+CrO <sub>3</sub>	±1,5 ÷ ±4,5	CrO <sub>3</sub>
4	Cr-Ni-Co	31,4	23,6	45,0	α-Cr+α-Co	α-Cr+α-Co+CrO <sub>3</sub>	±1,45 ÷ ±3,9	CrO <sub>3</sub>
5	Cr-Ni-Co	32,4	15,4	52,2	α-Cr+β-Co	α-Cr+β-Co+CrO <sub>3</sub>	±1,33 ÷ ±4,73	CrO <sub>3</sub>
<b>Cr<sup>2+</sup>: Ni<sup>2+</sup>: Co<sup>2+</sup>=0,47:0,41:0,12</b>								

На диаграмме поперечного среза шлифа и электрономикроскопическом снимке наблюдается необычная закономерность: участки сплава, границы которых шириной 0,7 - 1мкм, обогащены хромом на 4 - 8% больше по сравнению с их центральными областями. Возможны зоны, обогащенные [Cr(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)·2H<sub>2</sub>O], служат матрицей для наночастиц сплава Ni-Co-Cr с размерами 50 нм. Высказано предположение, что формированию ультрадисперсных частиц сплава Ni-Co-Cr способствовали пленки гидроксидов хрома, вызывающих торможение процесса электрокристаллизации.

**В шестой главе** рассматриваются функциональные свойства исследуемых покрытий.

Основное требование к покрытиям сплавом Zn-Ni-Co-высокие антикоррозионные свойства в морской воде. Коррозионный процесс можно представить схемой (звездочкой показаны метастабильные фазы):



Механизм (1), для Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> аналогичен схеме для сплава Zn-Ni, рассмотренной М.А. Шестаковым.

Анализ факторов, влияющих на коррозионные характеристики сплавов Zn-Ni-Co, показал, что главную роль играют структурные факторы – фазовый

состав покрытий, наноструктура (табл.9).

Таблица 9

Стойкость покрытий в морской воде

№	Покрытие	V <sub>1</sub> , г/м <sup>2</sup> ч, через 750 часов	V <sub>2</sub> , мкм, через 750 часов	Микротвёрдость, Нц, МПа	l, %, через 750 часов	Фаза
1	Сталь без покрытия [Мельников П.С.]	0,651	80,2	-	-	-
2	Zn [Мельников П.С.]	0,036	5	85 – 120	-	η-Zn
3	Cd [Мельников П.С.]	0,0014	2,1	250 - 590	-	-
4	Ni [Мельников П.С.]	-	3,9	160-550	-	β-Ni
6	Zn –Ni (п-АСК) [Шестаков М.А.]	0,0015	2,4	401-482,4	80-83,5	γ-фаза
8	Zn-Ni-Co (п-АСК)	0,0010	1,65	697	95	γ-фаза >> β-Co
9	Zn-Ni (МЭА)	0,0008	1,3	639	97	γ-фаза

Покрытие Zn-Ni-Co обладает не только высокими антикоррозионными свойствами в морской воде, но и в масляной среде. В то время, как кадмий и бинарный сплав Zn-Ni, не стойки в этой среде. Получены наноструктурные, беспористые с максимальным содержанием γ-фазы покрытия сплавами Zn-Ni, Zn-Ni-Co, отвечающие мировому уровню и превышающие по антикоррозионным свойствам Cd.

Покрытия сплавом Co-Mn обладают двумя ценными функциональными свойствами: магнитными и каталитическими. Недостатком этих покрытий является большое количество аморфной фазы Co(OH)<sub>2</sub> и неоднородность покрытия по размеру кристаллов.

В общем случае увеличение содержания кобальта в сплаве приводит к росту коэрцитивной силы, но при появлении большого количества Co(OH)<sub>2</sub> главную роль начинает играть аморфная фаза, способствующая понижению H<sub>c</sub> в 2,5 раза (табл.10).

Таблица 10

Физико-механические свойства Co-Mn, Co-Ni-Mn

№	Сплав / добавка	H <sub>μ</sub> , МПа	H <sub>c</sub> , А/м	d <sub>Co</sub> , нм	Фаза
1	Co-Ni-Mn о-АСК (ВПТ)	555	1050,0	12	α-Co >> α-Mn, Co(OH) <sub>2</sub>
2	Co-Ni-Mn п-АСК (СТ)	395	1930,8	27	α-Co, β-Co Co(OH) <sub>2</sub> много
3	Co-Mn о-АСК (СТ)	308	1810,4	30	α-Co, α-Mn, Co(OH) <sub>2</sub> много
4	Co-Mn о-АСК (ВПТ)	447	1230,0	15	α-Co >> Co(OH) <sub>2</sub>

Можно сделать вывод, что основной вклад в магнитный контраст вносят кристаллиты  $\alpha$ -Mn и  $\alpha$ -Co, а аморфная фаза способствует понижению коэрцитивной силы электролитического покрытия Co-Ni-Mn (ВПТ). Поликристаллы сплава Co-Ni-Mn состоят из отдельных монокристаллов  $\alpha$ -Co, обладающих высокой доменной структурой.

С другой стороны, по своим структурным характеристикам покрытие Co-Ni-Mn полностью отвечает и требованиям, предъявляемым к катализаторам реакции синтеза Фишера-Тропша: имеется фаза  $\alpha$ -Co и небольшое содержание свободной фазы  $\alpha$ -Mn; получено оптимальное количество аморфной фазы  $\text{Co}(\text{OH})_2$  обеспечивающей заданные размерные эффекты и сохраняющие наноструктурные размеры в процессе роста покрытия  $\alpha$ -Mn (табл.10).

Сплав Ni-Co-Cr обладает аномально высокой микротвердостью ( $H_{\mu}=985$  МПа) за счет наличия аморфной фазы  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что возможно связано с наличием полидвойниковых частиц (табл.11).

Таблица 11

Влияние содержания компонентов в сплаве Ni-Co-Cr и Cr-Ni-Co на механические свойства

Сплав / добавка	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	t, °C	Состав сплава, %			Фазовый состав	$H_{\mu}$ , МПа
			Ni	Co	Cr		
Cr-Ni-Co / п-АСК	11	20	44,1	30	25,9	$\beta$ -Ni+ $\beta$ -Co	520
Cr-Ni-Co / п-АСК	6	40	23,7	22,4	53,9	$\alpha$ -Cr+ $\beta$ -Co+ $\beta$ -Ni	480
Cr-Ni-Co / п-АСК	6	80	55,3	18,8	25,9	$\beta$ -Ni+ $\beta$ -Co	410
Cr-Ni-Co / <b>Мочевина</b>	<b>6</b>	<b>20</b>	<b>58,7</b>	<b>16,3</b>	<b>25,0</b>	<b><math>\alpha</math>-Cr+CrO<sub>3</sub></b>	<b>985</b>
Ni-Co-Cr / <b>Н-кислота</b>	<b>6</b>	<b>20</b>	<b>22,5</b>	<b>18,9</b>	<b>58,6</b>	<b><math>\alpha</math>-Cr+ <math>\beta</math>-Ni +NiO</b>	<b>690</b>

Как показал анализ результатов исследований, на величину микротвердости, в первую очередь, оказывает влияние фазовый состав и наличие дополнительных фаз: АМС в случае сплавов Ni-Co-Cr и фазы CrO<sub>3</sub> для сплавов Cr-Ni-Co.

По совокупности исследования структурных исследований и микротвердости можно рекомендовать сплав Ni-Co-Cr для использования в радиоэлектронике, а сплав Cr-Ni-Co для использования в микроэлектронике для резисторных и тензорезистивных элементов.

## Выводы

1. На основании четырех критериев фазообразования, в том числе уточненного нами размерного и полного критериев, для тройных сплавов спрогнозировано соотношение ионов металлов в растворе, фазовый состав и границы существования фаз, как интерметаллидов (Zn-Ni-Co), фаз твердого раствора (Co-Ni-Mn), так и непрерывных твердых растворов (Cr-Ni-Co). На основании сопоставления расчетных значений работ нуклеации  $\alpha$ -Ni и  $\beta$ -Ni показано, что при электроосаждении никеля

возможно в ряде случаев формирование гексагональной фазы  $\alpha$ -Ni, которая сменяется в результате фазового перехода кубической фазой  $\beta$ -Ni.

2. Установлено, что применение адсорбционной теории на основе близости потенциалов ионизации (ПИ) добавок к ПИ соосаждаемых металлов, использование би- и трифункциональных добавок позволяет направленно формировать фазовый состав сплавов Zn-Ni-Co ( $\gamma$ -фаза  $\gg$   $\alpha$ -Co); Co-Ni-Mn ( $\alpha$ -Co  $\gg$   $\alpha$ -Mn, Co(OH)<sub>2</sub>); Cr-Ni-Co ( $\alpha$ -Cr,  $\beta$ -Ni,  $\alpha$ -Co), а так же поверхностную наноструктуру и размерные эффекты (Co-Ni-Mn). Все покрытия тройными сплавами экономичнее, производительнее и качественнее бинарных сплавов.

3. Показано, что использование метода высокочастотного переменного тока при осаждении сплава Co-Ni-Mn позволяет получать покрытия с заданным фазовым составом ( $\alpha$ -Co  $\gg$   $\alpha$ -Mn), наноструктурой, требуемыми размерными эффектами за счет регулируемого содержания аморфной фазы Co(OH)<sub>2</sub>.

4. На основании полученных функциональных свойств тройных сплавов рекомендованы к использованию покрытия Zn-Ni-Co для защиты от солевой коррозии нефтедобывающего оборудования и в автомобильных двигателях; сплав Co-Ni-Mn – в качестве катализатора реакции Фишера-Тропша; сплав Cr-Ni-Co в качестве конструкционного материала для ответственных деталей и в радиоэлектронике, а так же в микроэлектронике для резисторных и тензорезистивных элементов.

### Список цитируемой литературы

1. Жихарев А.И. Ориентированная электрокристаллизация / А.И. Жихарев, И.Г. Жихарева // Тюмень: ТюмГНГУ, -1994. - 290 с.
2. Жихарев А.И. К вопросу формирования структуры электролитического кобальта / А.И. Жихарев, И.Г. Жихарева // Электрохимия. - 1994. - Т.30. - №8. - С. 977 - 981.
3. Багмут А.Г. Структура и магнитное состояние пленок, осажденных лазерной абляцией составных мишеней никеля и палладия / А.Г. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков // Журнал технической физики. - 2011. - Т.81. - вып.4. - С.102 - 110.
4. Yoon Tae Jeon. Comparison of the magnetic properties of metastable hexagonal close-packed Ni nanoparticles with those of the stable face-centered cubic Ni nanoparticles / Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee, Jeunghee Park, Yongmin Chang // The journal of physical chemistry. В 2006. -110(3). - P.1187 - 91.
5. Gong J. Structural and magnetic properties of hcp and fcc Ni nanoparticles / J. Gong, L.L. Wang, Y. Liu, J.H. Yang // J. Alloys and Compounds. - 2008. - V.457. - P.6 - 9.

### Основные публикации по теме диссертации:

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах*

1. Жихарева И.Г. Поверхностная структура магнитных сплавов кобальт - марганец / И.Г. Жихарева, В.В. Шмидт, Ю.В. Пахаруков, А.А. Ракашов // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – №5. - С.39 - 43.
2. Шмидт В.В. Влияние адсорбции на равновесное образование граней при электрокристаллизации смешанных кристаллов металлов / В.В. Шмидт, И.Г. Жихарева, Ю.В. Пахаруков, А.А. Ракашов // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – №5. - С.50 - 53.
3. Жихарева И.Г. Повышение антикоррозионных свойств нефтепромыслового оборудования с помощью покрытий Zn-Ni / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, В.В. Шмидт, В.П. Щипанов // Известия Высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2013. - №3. - С.82 - 88.
4. Жихарева И.Г. Прогнозирование антикоррозионных свойств покрытий сплавами на основе цинка / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, В.В. Шмидт // Известия Высших учебных заведений. Нефть и газ. - 2013. - №4. - С. 111 - 115.

*Другие научные публикации*

5. Жихарева И.Г. Роль наноструктуры в упрочнении покрытий Ni-Co-Cr / И.Г. Жихарева, В.В. Шмидт, А.А. Ракашов // «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании». г. Одесса, Украина, 2010. - Т.30 - С.49 - 50.
6. Жихарева И.Г. Некоторые аспекты стационарной электрохимической нуклеации смешанных кристаллов / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, В.В. Шмидт // Межд. науч.-техн. конф. Нефть и газ Западной Сибири. – Тюмень. – 2011. - Т.3 - С.159 - 161.
7. Zhikhareva I.G. Improvement of Protective Corrosion Resistance of Oilfield Equipment in the Northern Environment Using Zn-Ni Electrolytic Coatings / I.G. Zhikhareva, A.A. Rakashov, V.V. Shmidt // Proceedings of the Tenth International Conference on Permafrost : «Resources and Risks of Permafrost Areas in a Changing World». Salekhard, Yamal-Nenets Autonomous District, Russia June 25 – 29, - 2012. - Vol.4/2. - P.673.
8. Жихарева И.Г. Структурные характеристики сплава Zn-Ni с повышенными антикоррозионными свойствами / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, В.В. Шмидт // Материалы II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. – Том 1.– Февраль - март. – Караганда: Изд-во: КарГУ, - 2012. - С.131 - 132.
9. Жихарева И.Г. Упрочнение покрытий сплавом Ni-Co-Cr за счет нанокристаллической структуры / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, Н.И. Дубенский, В.В. Шмидт // Материалы научно-практ. конф. Новые технологии – нефтегазовому региону. – Тюмень. – 2010. - Т.2 - С.25 - 27.
10. Жихарева И.Г. Вероятность совместного двумерного и трехмерного зародышеобразования при электрокристаллизации кобальта / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, В.В. Шмидт // Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Всероссийской научно-практ. конф. Т.2. – Тюмень: ТюмГНГУ, - 2012. - С.87 - 89.
11. Жихарева И.Г. Исследование поверхностной структуры сплава Zn-Ni методом атомно-силовой микроскопии / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, В.В. Шмидт, И.В. Курмангашинов // Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Всероссийской научно-практ. конф. Т.2.– Тюмень: ТюмГНГУ, - 2012. - С.89 - 92.
12. Жихарева И.Г. Защита нефтепромыслового оборудования с помощью покрытий Zn-Ni, устойчивых к коррозионной агрессивности ландшафтов криолитзоны / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, В.В. Шмидт // Сборник докладов научно-практ. конф. молодых ученых и специалистов Гипротюменнефтегаза, посв. 100-летию со дня рождения В.И. Муравленко «Инновации в проектировании, строительстве и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений» - Тюмень, ОАО «Гипротюменнефтегаз», - 2012.-С.23-26.
13. Жихарева И.Г. Влияние структуры на магнитные свойства сплавов Co-Ni-Mn / И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов, В.В. Шмидт // Сборник докладов научно-практ. конф. молодых ученых и специалистов Гипротюменнефтегаза, посв. 100-летию со дня рождения В.И. Муравленко «Инновации в проектировании, строительстве и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений» - Тюмень, ОАО «Гипротюменнефтегаз», - 2012.-С.146-148.
14. Ракашов А.А. Повышение микротвердости с помощью покрытий Ni-Co-Cr / А.А. Ракашов, В.В. Шмидт, И.Г. Сидорова, И.Г. Жихарева // Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Всероссийской научно-практ. конф. Т.1. – Тюмень: ТюмГНГУ, - 2013.- С.110-111.