ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1421–1429

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.654.2

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ Fe–Ni–Co–Al В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2023 г. А. Ф. Дресвянников[a],*, М. Е. Колпаков[a], Е. А. Ермолаева[a]

[a] *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

**e-mail: alfedr@kstu.ru*

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.
После доработки 21.04.2023 г.
Принята к публикации 27.04.2023 г.

Показана возможность получения полиметаллической дисперсной системы Fe–Ni–Co–Al в водных растворах посредством редокс-процесса, протекающего между ионами железа(III), никеля(II), кобальта(II) и микрочастицами алюминия в водных растворах. При этом в водном растворе формируется структура, представляющая собой с позиции фазового состава, механическую смесь элементных металлов. Установлено, что синтезируемая система Fe–Ni–Co–Al состоит из частиц металлического алюминия, покрытых элементными металлами (железо, никель, кобальт) с минимумом содержания оксидной фазы. Дополнительная ВЧ-модификация исследуемого образца полиметаллической системы в плазме индукционного разряда пониженного давления приводит к образованию ряда интерметаллических соединений, преимущественно CoFe (~60%) и FeNi (~15%), а также обеспечивает сфероидизацию частиц. Полученная интерметаллическая порошковая композиция потенциально пригодна для использования в технологиях аддитивного производства.

Ключевые слова: алюминий, металлы семейства железа, плазма, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0044453723100072, **EDN:** TQMNAS

В настоящее время актуальным вопросом является получение интерметаллидов на основе алюминия и металлов семейства железа. Этот процесс осуществим при использовании прекурсоров интерметаллидов – полиметаллических систем, полученных различными методами. Сочетание интерметаллических сплавов с элементными металлами позволяет получать композиционные материалы, обладающие комплексом высоких механических свойств, и может быть предложено в качестве решения проблем производства и обработки, связанных со склонностью интерметаллических соединений к низкотемпературному растрескиванию. Интерметаллиды обеспечивают высокие прочностные характеристики материала, а пластичный металл повышает показатели трещиностойкости и ударной вязкости.

Изготовление деталей из интерметаллических соединений возможно методами литья или порошковой металлургии. Однако, в этом случае затраты на производство высоки, а конфигурация конечного изделия не может быть очень сложной из-за использования в этих способах специальной формы-основы [1]. Среди новых методов аддитивные технологии продемонстрировали хороший потенциал для изготовления деталей близких к конечной форме (без геометрических ограничений) из интерметаллических соединений благодаря возможностям в разработке новых сплавов [2].

При выборе технологических параметров процесса селективного лазерного сплавления рассматривают группы аналогичных материалов, в том числе никель, кобальт, алюминий и их сплавы [3]. Физические, химические и магнитные свойства сплавов Fe–Ni–Co широко исследуются [4], в том числе на основе системы Fe–Ni–Co–Al [5].

Сплавы, содержащие ферромагнитные элементы (Fe, Co и Ni), проявляют функциональные свойства, включая магнитомягкие и электрические [6]. В частности, некоторые сплавы, фазовый состав которых характеризуется наличием ГЦК- и ОЦК-фаз, обладают хорошими магнитными и механическими свойствами [7], что позволяет использовать их в новых магнитомягких материалах трансформаторов, электродвигателей и генераторов. Алюминий улучшает механические [8] и магнитные свойства [9] сплавов на основе элементов семейства железа.

Сплавы Co–Fe–Ni могут быть получены с помощью различных методов синтеза, таких как ме-

ханическое сплавление [10], ультразвуковое облучение [11], золь–гель-метод [12], электроосаждение [13], литье металлов под давлением [14].

На основе сплавов, состоящих из железа, кобальта и никеля с различным атомным соотношением, разработаны нанокатализаторы для электроокисления этиленгликоля в безмембранных топливных элементах [15]. Тройной сплав FeCoNi, полученный электроосаждением, может использоваться в качестве катализатора выделения кислорода при электролизе воды [16].

В работе [3] образцы магнитных сплавов Co–Fe и Ni–Fe с градиентным составом получали лазерным спеканием элементарных порошков Fe, Co и Ni.

При этом традиционно применяют порошки металлов, полученные металлургическими методами. Также создаются малозатратные способы получения металлопорошковых композиций [17], в том числе, и на основе восстановления ионов металлов до элементного состояния в водных растворах [18, 19].

Предпочтительная форма частиц порошка, предназначенного для использования в технологиях аддитивного производства, сферическая. Поэтому необходимой составляющей производства металлопорошковых композиций для аддитивных технологий является процесс сфероидизации частиц.

Целью работы является изучение возможности получения металлопорошковой композиции Fe–Ni–Co–Al путем осаждения железа, никеля и кобальта в определенном соотношении на поверхности дисперсного алюминия с последующей сфероидизацией частиц ВЧ-плазмой пониженного давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с узкофракционированными образцами дисперсного алюминия (85 ± 15 мкм, чистота не менее 99.0%) с удельной поверхностью 260 $см^2/г$. В качестве реактивов использовали $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ (квалификации “ч.д.а.”). Мольное соотношение исходного дисперсного алюминия и прекурсора во всех экспериментах составляло 1.5 : 1.

Кинетику процесса изучали методом отбора проб через фиксированные промежутки времени и их последующего анализа методом рентгенофлуоресцентного анализа. Полноту выделения металла оценивали по изменению концентрации ионов соответствующих элементов в растворе. Погрешность эксперимента определяется использованными методами анализа и не превышает 5%.

Электрохимические измерения проводили в процессе восстановления ионов металлов дисперсным алюминием в стеклянном термостатируемом сосуде. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве индикаторного – платиновый проволочный электрод. Исследования выполняли с помощью импульсного потенциостата Р-30IM. Значения потенциала платинового электрода в реакционной смеси приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Часть полученного дисперсного материала дополнительно обрабатывали в диффузном разряде высокочастотной индукционной плазмы на установке ВЧИ. Обработку проводили при кратковременном (не более 0.1 с) контакте частиц с плазмой при пролете через ВЧ-разряд, образованный кольцевым током в плазмотроне. Частота разряда – 1.76 МГц, расход аргона – 0.04 г/с, давление в разряде – 30 Па, мощность генератора по постоянному току – 4.8 кВт, время обработки навески порошка (35 г) – 10 мин.

Микросъемку частиц синтезированных образцов проводили на электронных сканирующих микроскопах EVEX Mini-SEM SX-3000 (Carl Zeiss) и AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss) с совмещенным рентгеновским спектральным микроанализатором.

Образцы исследовали также рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра S1 TITAN (Bruker) на предмет получения информации об элементном составе. Фазовый состав образцов определяли посредством дифрактометра ДРОН-7 в геометрии Брегга–Брентано (тета–2тета), излучение CuK_α (CuK_α с бета-фильтром, режим трубки 40 кВ/25 мА). Обработку спектра осуществляли с использованием программы MAUD v.2.33.

Информацию о распределении частиц по размерам получали посредством лазерного анализатора Mastersizer 2000 (Malvern). Диспергирование и подачу образца через зону измерения проточной кюветы осуществляли при помощи модуля диспергирования Hydro 2000S со встроенной мешалкой (2500 об./мин) и ультразвуковым титановым зондом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совместное выделение металлов семейства железа на дисперсном алюминии в водных растворах носит сложный характер и определяется в случае применения фиксированного по составу и размерам частиц образца дисперсного алюминия только концентрацией ионов этих металлов в растворе.

Содержание алюминия в таких композициях можно легко регулировать с помощью дополнительной обработки концентрированным раствором гидроксида натрия, при этом происходит

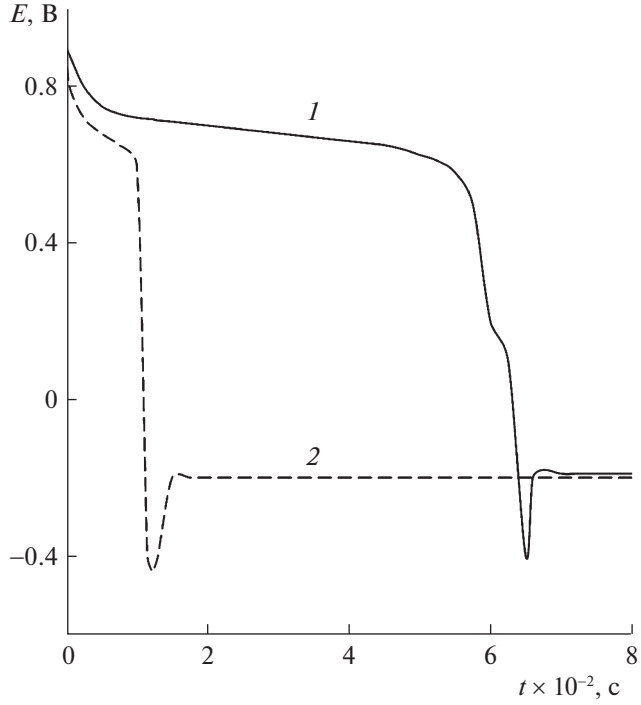


Рис. 1. Зависимости потенциала платинового электрода от времени в реакционной смеси при осаждении металлов семейства железа на дисперсном алюминии в водных растворах: *1* – 0.4 M $FeCl_3$ + 0.5 M $CoCl_2$ + 0.4 M $NiCl_2$; *2* – 0.7 M $FeCl_3$ + 0.6 M $CoCl_2$ + + 0.7 M $NiCl_2$.

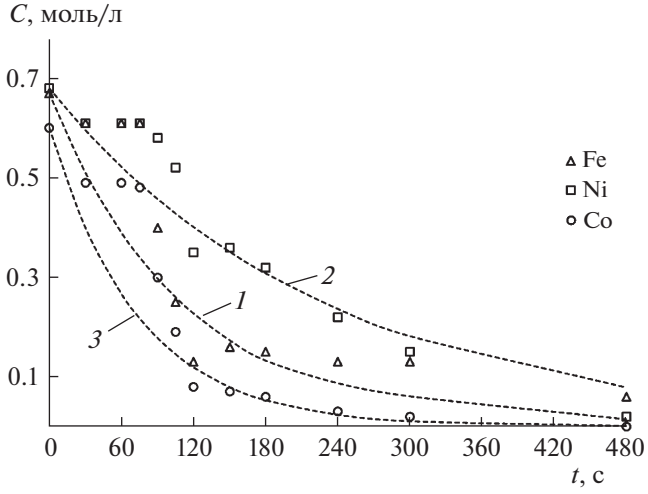


Рис. 2. Кинетические кривые совместного выделения железа (*1*), никеля (*2*) и кобальта (*3*) из водного раствора (0.7 M Fe(III) + 0.6 M Co(II) + 0.7 M Ni(II)) на дисперсном алюминии. Точки – результат эксперимента, линии – результат расчета.

растворение алюминия и его количество может быть уменьшено до десятых долей процента по массе. Если полученный при восстановлении на алюминии металлический осадок не подвергать обработке раствором щелочи, то со временем в нем формируется аморфная фаза псевдобемита и кристаллическая фаза байерита, которые образуются из метастабильных продуктов окисления алюминия [20]. Выделяющийся при контакте с жидкой средой водород, перемешивая суспензию и насыщая реакционную смесь, создает восстановительную среду и способствует сохранению металлических фаз в элементном состоянии. Присутствие водорода в осадках также препятствует их окислению в процессе термического воздействия.

Сравнение хронопотенциограмм платинового электрода (рис. 1), полученных в процессе совместного осаждения металлов семейства железа на частицах дисперсного алюминия, указывает на существенное влияние концентрации исходных реагентов на индукционный период активации алюминия и скорость протекания процесса в целом. Потенциал платинового электрода, после резкого снижения в направлении отрицательных значений, довольно быстро смещается в сторону более положительных величин, а затем стабилизируется (рис. 1). Это указывает на полное блокирование осажденным металлом поверхности частиц алюминия.

Следует заметить, что исследуемый редокс-процесс сопровождается достаточно сильным разогревом реакционной смеси (до 90–95°C), что также вносит вклад в изменение потенциала платинового электрода.

Кинетические кривые совместного выделения металлов группы железа указывают (рис. 2) на взаимное влияние ионов железа, кобальта и никеля на процессы осаждения металлов. Наблюдается снижение скорости восстановления ионов Ni(II) и рост скорости восстановления ионов Co(II). В литературе соосаждение ионов железа, кобальта и никеля известно, как “аномальный” процесс [21], при котором скорость осаждения более электроотрицательных элементов (Fe и Co) выше, чем более благородного (Ni).

В ранних исследованиях аномальное осаждение объясняется образованием гидроксида железа, который предотвращает восстановление ионов никеля [22]. Однако, поскольку аномальное осаждение также наблюдалось при очень низких значениях pH [23], такая причина признана маловероятной. В более современной модели [22] предполагается, что скорость восстановления ионов железа выше скорости выделения ионов никеля, и, таким образом, многие участки поверхности покрываются железом, что, в свою очередь, препятствует осаждению никеля. Аномальное соосаждение железа и кобальта рассмотрено в работе [24]. Установлено, что в присут-

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Al

Элемент	Содержание, мас. %
Fe	40.72 ± 0.25
Co	32.02 ± 0.22
Ni	25.85 ± 0.25
Al	0.81 ± 0.23
Σ(S, P, Hf, Pb, Ti)	0.60 ± 0.22

ствии ионов железа происходит ингибирование образования зародышей кобальта, но не изменения скорости осаждения.

Сопряженные реакции восстановления ионов Fe(III), Ni(II), Co(II) могут быть описаны кинетическими уравнениями первого порядка (рис. 2)

$$C(Fe^{3+}) = C_0(Fe^{3+})\exp(-kt),$$

$$C(Ni^{2+}) = C_0(Ni^{2+})\exp(-kt),$$

$$C(Co^{2+}) = C_0(Co^{2+})\exp(-kt).$$

Сопоставление хронопотенциограммы (рис. 1), полученной на платиновом электроде в реакционной смеси, с кинетическими кривыми (рис. 2) показало, что в течение первых 90 с электродный потенциал незначительно и плавно уменьшается, а степень выделения металлов почти не меняется. Длительность этого индукционного периода в значительной степени зависит от содержания исходных компонентов в растворе и обусловлена, в первую очередь, наличием на поверхности частиц алюминия оксидной пленки. Кроме того, существенного снижения потенциала электрода не происходит до начала выделения Ni(0).

Из табл. 1, в которой представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца системы Fe–Ni–Co–Al, следует, что количественный состав исследуемого объекта представлен элементными металлами: Fe, Ni, Co, Al, а также незначительным количеством примесей, изначально входящих в состав исходных реагентов. Соотношение содержания металлов группы железа в образце соответствует теории аномального соосаждения – при эквимолярном соотношении ионов железа, никеля и кобальта в растворе содержание более активного элемента (Fe) в осадке выше, нежели остальных. Низкое содержание алюминия обусловлено особенностью процесса – металлы осаждаются на поверхности частиц алюминия таким образом, что алюминий остается в виде “ядра” сформированной частицы и в ряде случаев недоступен для рентгеновского излучения.

Согласно результатам рентгеновского фазового анализа, дисперсный образец, полученный в водном растворе состава 0.7 M $FeCl_3$ + 0.6 M $CoCl_2$ + 0.7 M $NiCl_2$ на микрочастицах алюминия, в основном состоит из кристаллитов металлов семейства железа и алюминия (рис. 3а), фактически представляющих собой механическую смесь металлов с небольшим количеством оксидной фазы. Образец Fe–Ni–Co–Al, подвергнутый модификации ВЧ-разрядом, содержит значительное количество интерметаллидов CoFe и FeNi (рис. 3б). Интерметаллиды образуются при нагревании синтезированного порошкового продукта в процессе обработки высокочастотной плазмой, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Анализ рентгеновской дифрактограммы

Таблица 2. Результаты анализа рентгеновской дифрактограммы модифицированного ВЧ разрядом образца

Фаза	Содержание, мас. %	ОКР, нм	Микронапряжения, %	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм		
					a	*b*	*c*
CoFe	59.35 ± 16.88	94.18	2.104×10^{-3}	Pm-3m (221)	0.286	–	–
FeNi	15.35 ± 6.64	99.88	1.891×10^{-2}	P4/mmm (123)	0.253	–	0.338
$Al_{18.5}Co_{7.75}Ni$	9.89 ± 3.85	99.92	1.304×10^{-5}	Pnmm (59)	2.317	3.242	0.410
$Al_{0.13}Co_{0.87}$	5.55 ± 0.35	99.92	2.248×10^{-3}	Fm-3m (225)	0.358	–	–
Ni	4.39 ± 1.33	99.81	5.574×10^{-5}	Fm-3m (225)	0.352	–	–
$FeNi_3$	4.16 ± 2.43	99.70	1.296×10^{-3}	Pm-3m (221)	0.355	–	–
Al	1.31 ± 1.05	100.07	3.321×10^{-4}	Fm-3m (225)	0.405	–	–

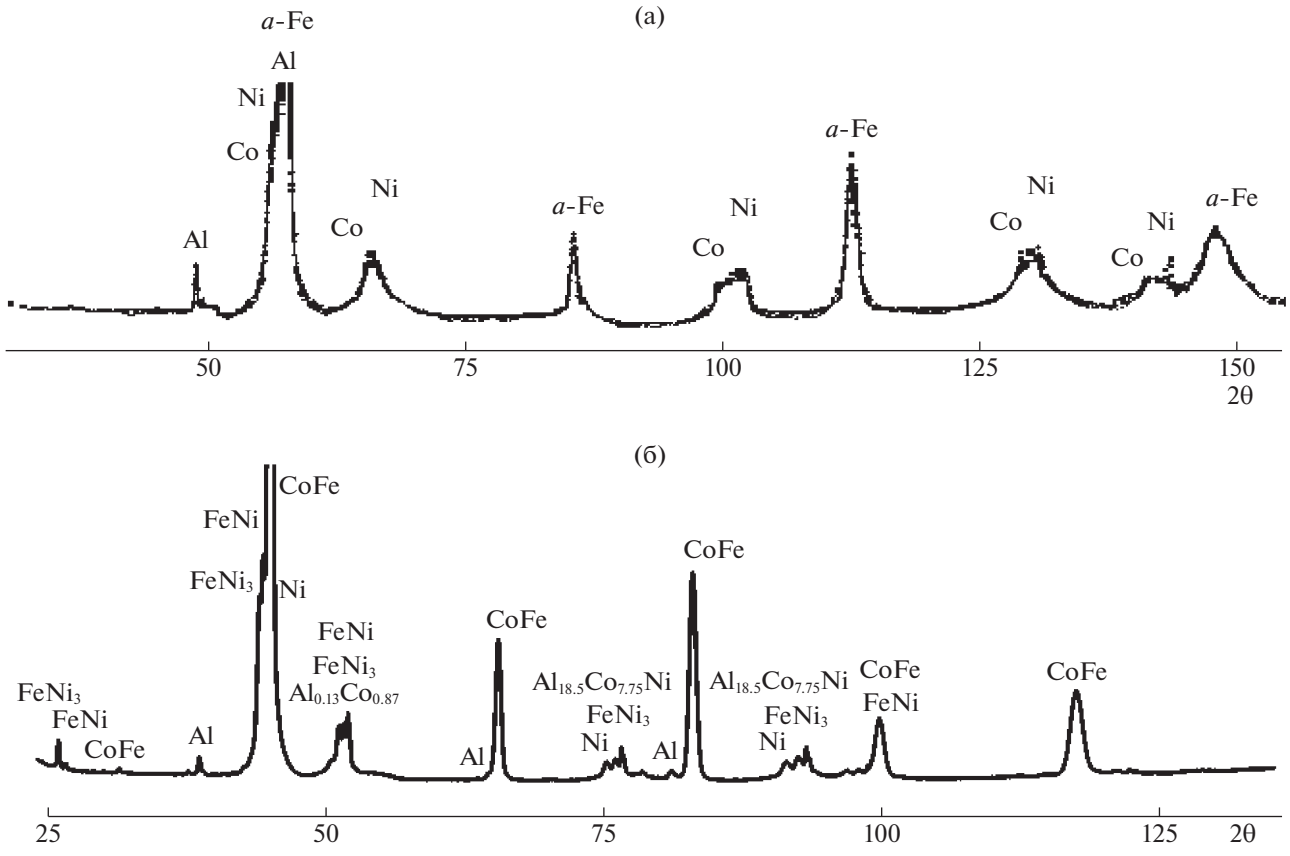


Рис. 3. Дифрактограммы дисперсных образцов: осадок из раствора 0.7 М $FeCl_3$ + 0.6 М $CoCl_2$ + 0.7 М $NiCl_2$ (а), после ВЧ-обработки (б).

ВЧ-модифицированного образца показал (табл. 2), что основную долю (~94%) составляют интерметаллические соединения различного состава, а доля элементных металлов (Ni и Al) незначительна.

Свойства поликристалического материала существенно зависят от размера ОКР и от микронапряжений, возникающих в кристаллитах. По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитаны значения микронапряжений, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметры элементарных ячеек (табл. 2). На размеры ОКР и микронапряжения влияют условия получения. Исследуемый образец характеризуется относительно низкими значениями микронапряжений (1×10^{-5}–2×10^{-2}%) в отличие от частиц порошка Fe, измельченного в шаровой мельнице (0.34–0.74%) [25]. Микронапряжения возникают как следствие неоднородности свойств материала, а их источниками являются несовершенства кристаллического строения (линейные, точечные дефекты и т.п.). Слабые микроискажения свидетельствуют о высоком уровне бездефектности ВЧ-модифицированного образца, что может положительно сказаться на его применении в аддитивных технологиях.

Размеры ОКР всех фаз близки и достигают предела наноразмерности (100 нм), что указывает на однородное нанокристаллическое структурное состояние образца.

Полученный в результате окислительно-восстановительного процесса осадок представляет собой мелкокристаллический порошок (рис. 4а), состоящий из частиц с размерами от 50 до 100 мкм. ВЧ-модифицированный образец системы Fe–Ni–Co–Al представлен частицами сферической формы с несколько более гладкой поверхностью, на которой присутствует относительно небольшое число зародышей (рис. 4б). Обработка полиметаллического порошка в плазме электрических разрядов инертных газов позволяет снизить энергию поверхности частиц, а также обеспечивает сфероидизацию частиц [26]. Насыпная плотность полученной порошковой полиметаллической системы составляет 1.26 г/см^3.

Рентгеновский спектральный микроанализ поверхности ВЧ-модифицированного образца позволил установить (табл. 3), что количество осажденных элементных металлов (железо, никель, кобальт) в пределах фиксированного электронным лучом локального участка достигает

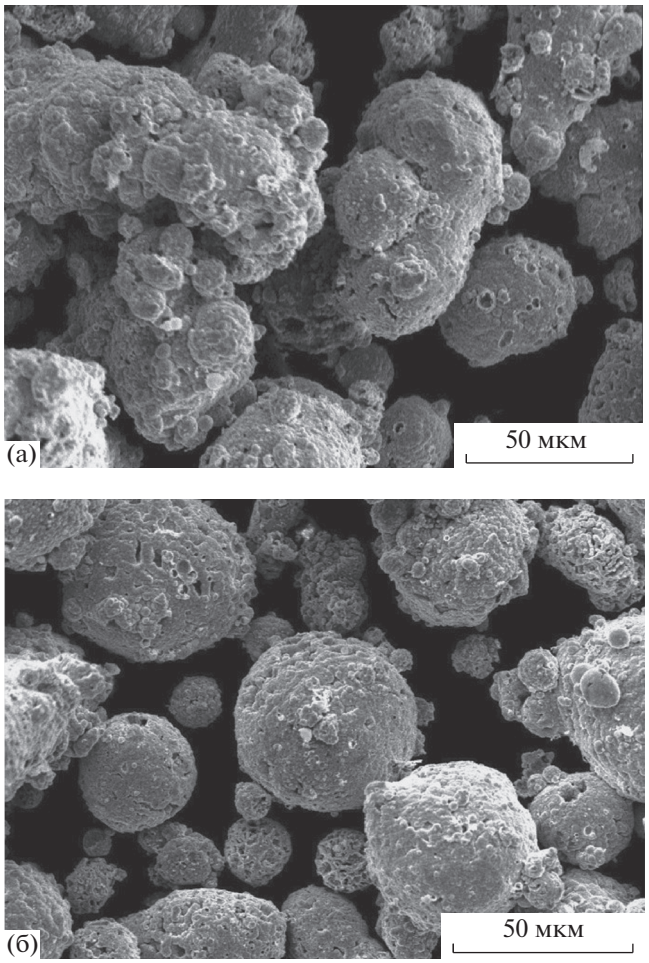


Рис. 4. Микрофотографии частиц дисперсных образцов: (а) осадок из раствора 0.7 М $FeCl_3$ + 0.6 М $CoCl_2$ + + 0.7 М $NiCl_2$, (б) после ВЧ-обработки.

96%. Также, в исследуемом образце обнаружено содержание некоторого количества алюминия, незначительное количество хлора, наличие которого обусловлено методом получения образцов в водных хлоридсодержащих растворах, и кислорода, присутствие которого связано с наличием оксидной пленки на поверхности трансформируемых частиц алюминия. Распределение указанных элементов по поверхности образца представлено на рис. 5. Продемонстрированная картина свидетельствует о достаточно равномерном распределении осажденных металлов по поверхности образца. Алюминий на поверхности частиц практически не фиксируется, за исключением отдельной частицы оксида алюминия. Это, по-видимому, связано с тем, что выделение элементных металлов (железа, никеля, кобальта) протекает на поверхности микрочастиц алюминия, образуя слой, практически полностью ее блокирующий.

Таблица 3. Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности участка образца после ВЧ-обработки

Элемент	Содержание, мас. %
Fe	43.95 ± 2.41
Co	30.81 ± 1.12
Ni	21.08 ± 2.26
Al	1.09 ± 0.64
O	2.86 ± 0.35
Cl	0.21 ± 0.02

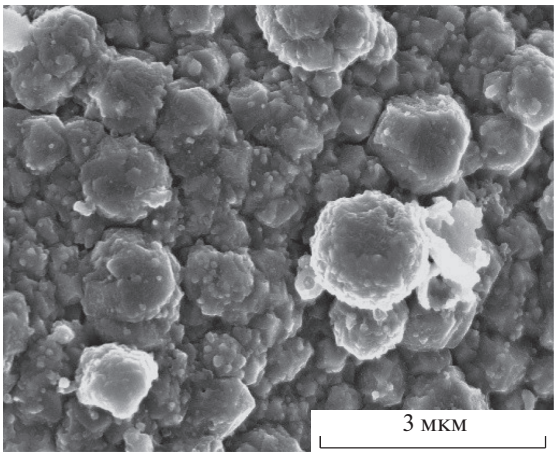
Результаты гранулометрического анализа дисперсного алюминия и ВЧ-модифицированного образца системы Fe–Ni–Co–Al представлены на рис. 6. Обнаружено, что основная часть полученных частиц имеет меньший средний диаметр (~73 мкм), чем средний диаметр частиц исходного порошка алюминия (~93 мкм). При этом характер распределения частиц по размерам сохраняется, но смещается в сторону меньших размеров. Это обстоятельство указывает на возможность получения синтезируемых частиц необходимого диаметра путем использования соответствующей фракции алюминиевого порошка с учетом уменьшения размеров частиц в ходе редокс-процесса.

Таким образом, установлено, что процесс получения полиметаллической системы Fe–Ni–Co–Al в водных растворах протекает путем взаимодействия между ионами железа(III), никеля(II), кобальта(II) и микрочастицами алюминия по аномальному механизму в течение короткого времени (3–5 мин) и сопровождается разогревом реакционной смеси до температуры 90–95°C. Косвенно о полноте протекания процесса (степени выделения металла) можно судить по зависимости потенциала платинового электрода, погруженного в реакционную смесь, от времени.

Результатом редокс-процесса является полиметаллическая система Fe–Ni–Co–Al, состоящая из соответствующих элементных металлов. Дополнительная ВЧ-модификация исследуемого образца полиметаллической системы в плазме индукционного разряда пониженного давления приводит к образованию ряда интерметаллических соединений, преимущественно – CoFe (~60%) и FeNi (~15%), а также обеспечивает получение частиц сферической формы (сфероидизацию).

Полученная интерметаллическая порошковая композиция характеризуется сфероподобной формой частиц, определенным и регулируемым соотношением интерметаллидных и металлических фаз и потенциально пригодна для использования в технологиях аддитивного производства.

(а)



(б)

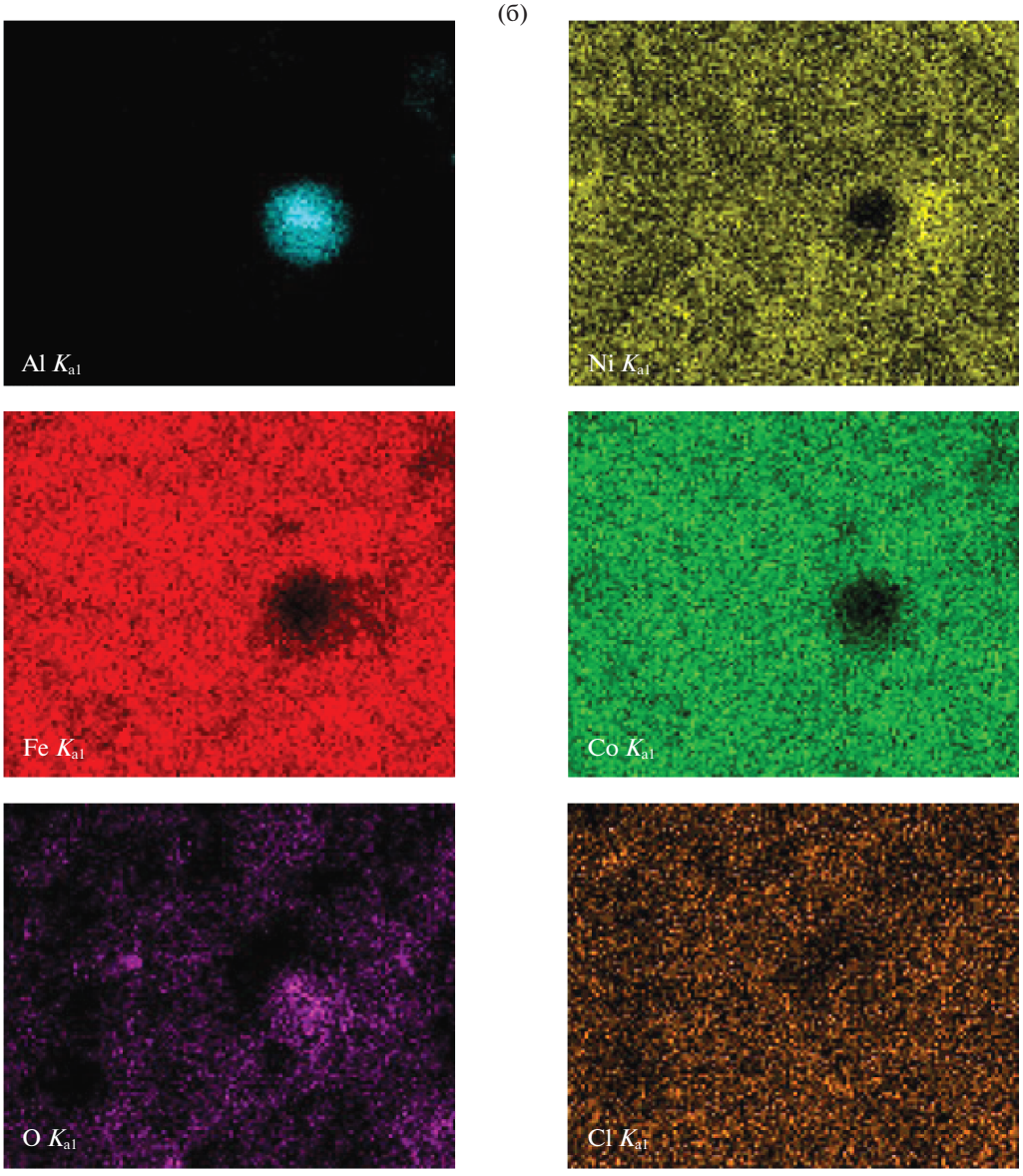


Рис. 5. Микрофотография (а) и результаты рентгеновского спектрального микроанализа (б) поверхности образца после ВЧ-обработки.

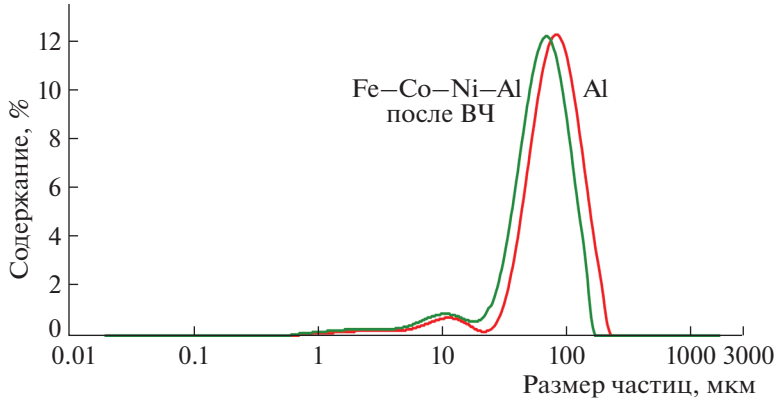


Рис. 6. Распределение частиц дисперсной системы Fe–Co–Ni–Al и дисперсного Al по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Наноматериалы и нанотехнологии" Казанского национального исследовательского технологического университета".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lasalmonie A.* // Intermetallics. 2006. V. 14. № 10–11. P. 1123. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.064
2. *Liu W., Dupont J.N.* // Metall. Mater. Trans. A. 2003. V. 34. P. 2633. https://doi.org/10.1007/s11661-003-0022-3
3. *Chaudhary V., Nartu M.S.K.K.Y., Mantri S.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 823. 153817. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153817
4. *Paganotti A., Bessa C.V.X., Silva C.C.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 261. 124215. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124215
5. *Tanaka Y., Kainuma R., Omori T., Ishida K.* // Mater. Today: Proc. 2015. V. 2. P. S485. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.333
6. *Tan X., Tang Y., Tan Y. et al.* // Intermetallics. 2020. V. 126. 106898. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106898
7. *LiP., WangA., Liu C.T.* // Ibid. 2017. V. 87. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.04.007
8. *Agustianingrum M.P., Yoshida S., Tsuji N., Park N.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 781. P. 866. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.065
9. *Zuo T.T., Li R.B., Ren X.J., Zhang Y.* // J. Magn. Magn Mater. 2014. V. 371. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.07.023
10. *Betancourt-Cantera L.G., Sánchez-De Jesús F., Bolarín-Miró A.M. et al.* // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 6. P. 14969. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.068
11. *Shafi K., Gedanken A., Prozorov R. et al.* // J. Mater. Res. 2000. V. 15. № 2. P. 332. https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0052
12. *Solanki V., Lebedev O.I., Seikh M.M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 420. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.087
13. *Csik A., Vad K., Tóth-Kádár E., László P.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. P. 1289. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.04.027
14. *Zhang Y., Ma R., Feng S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. 165982. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165982
15. *Gayathri A., Kiruthika S., Selvarani V. et al.* // Fuel. 2022. V. 321. 124059. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124059
16. *Wang Z., Cheng L., Zhang R. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 857. 158249. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158249
17. *Коч К., Овидько И.А., Сил С., Вепрек С.* Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / Пер. с англ. под ред. *М.Ю. Гуткина*. М.: Физматлит, 2012. 447 с. [*Koch C., Ovid'ko I.A., Seal S., Veprek S.* Structural Nanocrystalline Materials. Fundamentals and Applications. Cambridge University Press. 2007. 364 p.]
18. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 321. [*Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. № 2. P. 254. https://doi.org/10.1134/S0036024406020245]
19. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А.* // Там же. 2020. Т. 94. № 6. С. 823. [*Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E., Ermolaeva E.A.* // Ibid. A. 2020. V. 94. № 6. P. 1098. https://doi.org/10.1134/S0036024420060084]

20. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.* // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 2. С. 177. [*Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. № 2. P. 155. https://link.springer.com/article/10.1007/s11176-005-0190-5]

21. *Tseng Y.-T., Wu G.-X., Lin J.-C. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 885. 160873. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160873

22. *Torabinejad V., Aliofkhazraei M., Assareh S. et al.* // Ibid. 2016. V. 691. P. 841. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.329

23. *Hessami S., Tobias C.W.* // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. P. 3611. https://doi.org/10.1149/1.2096519

24. *Bertazzoli R., Pletcher D.* // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. № 5. P. 671. https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80237-T

25. *Martinez-Blanco D., Gorria P., Blanco J.A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 335213. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/33/335213

26. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Миронов М.М.* // Физика и химия обраб. матер. 2010. № 3. С.58. [*Dresvyannikov A.F., Kolpakov M.E., Mironov M.M.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2012. V. 3. № 3. P. 193. https://doi.org/10.1134/S2075113311030075]