

УДК 669.017.14

**ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СРЕДНЕЭНТРОПИЙНАЯ СИСТЕМА  
Fe–Ni–Co–Cu, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО  
ЗАМЕЩЕНИЯ**

© 2024 г. А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков \*, Е. А. Ермолаева

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Россия, 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

\*e-mail: kolpme@kstu.ru

Поступила в редакцию 15.02.2024 г.  
После доработки 24.05.2024 г.  
Принята к публикации 24.05.2024 г.

Получена полиметаллическая дисперсная система Fe–Ni–Co–Cu в водном растворе хлоридов металлов с использованием гальванического замещения дисперсным алюминием. Рентгенофлуоресцентным и рентгенофазовым методами определены элементный и фазовый составы полученных порошков. Установлено, что содержание элементных металлов (Fe, Ni, Co, Cu) в осадке достигает 98 мас.%. По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (~20 нм) и параметры элементарных ячеек. Частицы характеризуются как сферические микроразмерные каркасные структуры (~75 мкм) с большим количеством зародышей размером 50–60 нм.

**Ключевые слова:** многоэлементные сплавы, частицы алюминия, хлориды металлов, электрохимическое осаждение

DOI: 10.31857/S0002337X24050058, EDN: MXBMTZ

**ВВЕДЕНИЕ**

Система многоэлементных сплавов, в которой используется рост конфигурационной энтропии за счет смешивания нескольких элементов, в настоящее время рассматривается как перспективный подход к созданию современных материалов с уникальным сочетанием различных свойств. Разрабатываются практически все типы таких сплавов (конструкционные, крио- и жаропрочные, коррозионностойкие, с особыми магнитными и электрическими свойствами) и соединений (карбиды, нитриды, оксиды, бориды, силициды) [1]. Также они имеют перспекти-

вы использования в качестве гетерогенных катализаторов химических и электрохимических реакций.

В работе [2] предложен критерий, касающийся взаимосвязи между составом и конфигурационной энтропией системы:  $\Delta S_{conf} = R \ln n$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/К моль), а  $n$  – количество элементов.

Сплавы, содержащие разное число элементов в эквимольных количествах, характеризуются различными значениями конфигурационной энтропии (табл. 1).

**Таблица 1.** Конфигурационная энтропия эквимольных сплавов [1]

| $n$               | 1 | 2     | 3    | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9    | 10   | 11   | 12    | 13    |
|-------------------|---|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| $\Delta S_{conf}$ | 0 | 0.69R | 1.1R | 1.39R | 1.61R | 1.79R | 1.95R | 2.08R | 2.2R | 2.3R | 2.4R | 2.49R | 2.57R |
|                   |   |       |      |       |       |       |       |       |      |      |      |       |       |

Сплавы в соответствии со значениями конфигурационной энтропии подразделяют на три типа [2]:

- низкоэнтропийные сплавы, содержащие один-два элемента,  $\Delta S_{conf} \leq R$ ;
- среднеэнтропийные сплавы, содержащие три-четыре элемента,  $1.5R \geq \Delta S_{conf} \geq R$ ;
- высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), содержащие пять и более элементов,  $\Delta S_{conf} \geq 1.5R$ .

Высокая конфигурационная энтропия системы способствует образованию однофазных твердых растворов с простой кристаллографической структурой [3]. Фазы твердого раствора, характеризующие ВЭС, обычно относят к пяти типам: неупорядоченная гранецентрированная кубическая (ГЦК,  $A1$ ), неупорядоченная объемноцентрированная кубическая (ОЦК,  $A2$ ), упорядоченная ГЦК ( $L1_2$ ), упорядоченная ОЦК ( $B2$ ) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ,  $A3$ ) [4].

ВЭС также условно подразделяют на однофазные и многофазные. Однофазные ВЭС с ГЦК-структурой обладают исключительной пластичностью, но низкой прочностью [5], с ОЦК-структурой – высокой прочностью, но небольшой пластичностью [6]. Как правило, для получения ВЭС используют элементы с ОЦК (Cr, Fe, Mo, V), ГЦК (Al, Cu, Ni) и ГПУ (Co, Ti) решетками [7]. Наиболее распространенными химическими элементами в составе ВЭС являются металлы: Fe на первом месте, Ni на втором, Co и Cr на третьем [8].

В литературе описан ряд стратегий, направленных на разработку многофазных ВЭС, содержащих как пластичные, так и прочные фазы. Например, ВЭС  $\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{41}\text{Al}_{19}$  имеет двухфазную структуру  $\text{BCC}(B2)\text{--FCC}(L1_2)$  с превосходными свойствами при растяжении [9], а  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{10}\text{Ti}_{15}$  содержит пластичную ГЦК-матрицу с небольшой объемной долей упрочняющей дисперсной ОЦК-фазы [10]. Присутствие Al в ВЭС приводит к образованию структуры  $B2$ , которая является термодинамически стабильной и одновременно

влияет на повышение прочности и пластичности [11].

Многоэлементные сплавы можно синтезировать различными способами, в результате чего получают материалы разных размеров, включая нульмерные частицы (0D, диаметр  $< 1$  мм), одномерные волокна (1D, диаметр  $< 1$  мм), двумерные пленки (2D, толщина  $< 1$  мм) и трехмерные объемные материалы (3D, размеры  $\geq 1$  мм) [12]. Наиболее распространенные методы получения сплавов [13] – механическое сплавление, плазменное искровое спекание, метод Бриджмена, дуговая плавка в вакууме, аддитивный метод.

Основным методом синтеза ВЭС является механическое сплавление, позволяющее получать различные равновесные и неравновесные сплавы из элементарных или предварительно легированных порошков [14, 15]. Однако такой подход имеет ряд недостатков, связанных с высокими энергозатратами и загрязнением порошка сплава частицами мелющих тел.

Метод синтеза плазменным искровым спеканием применяют как дополнение к другим методам или для улучшения свойств уже известных материалов [11, 13]. Например, он может дополнять такие методы, как физическое или химическое осаждение из паровой фазы, атомно-слоевое или электрохимическое осаждение [16].

Гальваническое замещение является одним из приемов электрохимического осаждения элементных металлов, при котором ионы восстанавливаются и осаждаются на поверхности металла темплата, причем атомы последнего окисляются с образованием соответствующих ионов. Этот метод обеспечивает простой и универсальный путь к получению широкого спектра различных структур с контролируемым элементным составом [17].

К металлам, подходящим в качестве темплата для гальванического замещения, относится алюминий, обладающий значительным отрицательным редокс-потенциалом. Алюминий является “мягким” восстановителем, способным замещать в растворе ионы металлов с более положительным стандарт-

ным потенциалом [18]. Этот процесс может быть использован для нанесения покрытий другими металлами на поверхность алюминия при получении дисперсных полиметаллических систем [19].

Целью настоящей работы является выявление возможности получения предшественников среднеэнтропийных сплавов Fe–Ni–Co–Cu в водных растворах методом гальванического замещения дисперсного алюминия и установление их физико-химических характеристик.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения предшественников среднеэнтропийных сплавов Fe–Ni–Co–Cu использовали метод гальванического замещения на поверхности дисперсного алюминия. Дополнительно в реакционную смесь вводили ионы Cr(III), способствующие формированию каркасной структуры осадка и подавлению процесса окисления железа [20].

Эксперименты проводили с узкофракционированными образцами дисперсного алюминия ( $85 \pm 15$  мкм, чистота не менее 99,0 %) с удельной поверхностью  $260 \text{ см}^2/\text{г}$ . В качестве реактивов использовали  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации “х.ч.”. Мольное соотношение исходного дисперсного алюминия и восстанавливаемых металлов во всех экспериментах составляло 1,5 : 1. Процесс проводили в течение 10–30 мин, после этого осадок отделяли магнитной сепарацией, промывали бидистиллированной водой, этанолом и высушивали при температуре  $80^\circ\text{C}$ .

Микросъемку частиц синтезированных образцов проводили на электронном сканирующем микроскопе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss) с совмещенным рентгеновским спектральным микроанализатором Inca X-Max 80 мм<sup>2</sup>.

Образцы также исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра S1 TITAN (Bruker) на предмет получения информации об элементном составе. Рентгенофазовый анализ

полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHAZER (Bruker) методом порошка с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения и высокоскоростного полупроводникового линейного детектора LYNXEYE. Режим работы рентгеновской трубки – напряжение 30 кВ, ток 10 мА. При расшифровке дифрактограмм использовали базу данных PDF-4.

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.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хлорид-ионы имеют среди анионов наивысшую степень проницаемости сквозь пленку естественного оксида алюминия вследствие малого размера и подвижности. Растворы хлоридов металлов могут не только стать источниками хлорид-ионов для ускорения появления дефектов в оксидной пленке на алюминии, но также интенсифицировать окисление алюминия вследствие выделения второго металла на поверхности алюминия в процессе гальванического замещения. При этом формируются микрогальванические элементы с алюминием в качестве анода и вторым металлом в качестве катода, основанные на значительной разнице окислительно-восстановительных потенциалов алюминия и второго металла (например, металлов семейства железа) [18].

При совместном присутствии ионов Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cu(II) в исходном растворе в процессе взаимодействия с дисперсным алюминием имеет место совместное с железом(0) и медью(0) выделение элементарных никеля и кобальта, о чем свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа осадка (табл. 2).

**Таблица 2.** Результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu

| Элемент     | Содержание, мас. % |
|-------------|--------------------|
| Fe          | 20.85 ± 0.17       |
| Co          | 21.66 ± 0.16       |
| Ni          | 22.65 ± 0.21       |
| Cu          | 32.85 ± 0.25       |
| Al          | 0.96 ± 0.09        |
| Cr          | 0.71 ± 0.05        |
| Σ(S, P, Pb) | 0.32 ± 0.03        |

Взаимодействие ионов металлов и хлорид-ионов с поверхностью частиц алюминия в водной среде сопровождается саморазогревом реакционной смеси. Экспериментально установлено [20], что тепловой процесс можно представить условно состоящим из четырех стадий:

1) незначительный разогрев суспензии до 28–30 °С вследствие инициирования процесса окисления и ионизации алюминия;

2) небольшой по длительности период (30–60 с), в зависимости от природы покрытия поверхности частиц или степени пассивации, растворения алюминия и образования первичных зародышей металлической фазы, сопровождающийся разогревом до ~60 °С;

3) резкий рост температуры до точки кипения реакционной смеси (~100 °С) в результате интенсивного растворения алюминия, выделения большей части металлической фазы и водорода. Выделяющийся водород создает восстановительную среду

и в некоторой степени препятствует образованию пассивного окисдно-гидроксидного слоя на частицах алюминия и окислению выделившихся в элементном состоянии металлов;

4) уменьшение тепловыделения вследствие снижения скорости реакции приводит к постепенному понижению температуры реакционной смеси за счет естественного охлаждения в условиях эксперимента.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, синтезированный дисперсный образец состоит преимущественно из кристаллитов металлов семейства железа, меди и алюминия (рис. 1), фактически представляющих собой механическую смесь элементарных металлов.

По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметры элементарных ячеек (табл. 3). Размеры ОКР всех фаз осажденных металлов близки (около 20 нм), что указывает на однородное нанокристаллическое структурное состояние образца.

Полученный в результате гальванического замещения осадок представляет собой мелкокристаллический порошок (рис. 2), состоящий из частиц с размерами 50–100 мкм. Частицы синтезированного дисперсного образца системы Fe–Ni–Co–Cu характеризуются как сфероподобные микроразмерные каркасные структуры (рис. 2б) с большим количеством зародышей размером порядка 50–60 нм (рис. 2в).

Рентгеновский спектральный микроанализ поверхности образца позволил устано-

**Таблица 3.** Результаты количественного рентгенофазового анализа образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu

| Фаза | Содержание, мас. % | ОКР, нм | Пр. гр.            | Параметр элементарной ячейки, нм |
|------|--------------------|---------|--------------------|----------------------------------|
| Fe   | 28                 | 14      | <i>Im-3m</i> (229) | 0.286                            |
| Co   | 13                 | 16      | <i>Fm-3m</i> (225) | 0.354                            |
| Ni   | 19                 | 25      | <i>Fm-3m</i> (225) | 0.355                            |
| Cu   | 33                 | 20      | <i>Fm-3m</i> (225) | 0.362                            |
| Al   | 3                  | 47      | <i>Fm-3m</i> (225) | 0.404                            |
| Cr   | 4                  | 22      | <i>Fm-3m</i> (225) | 0.360                            |

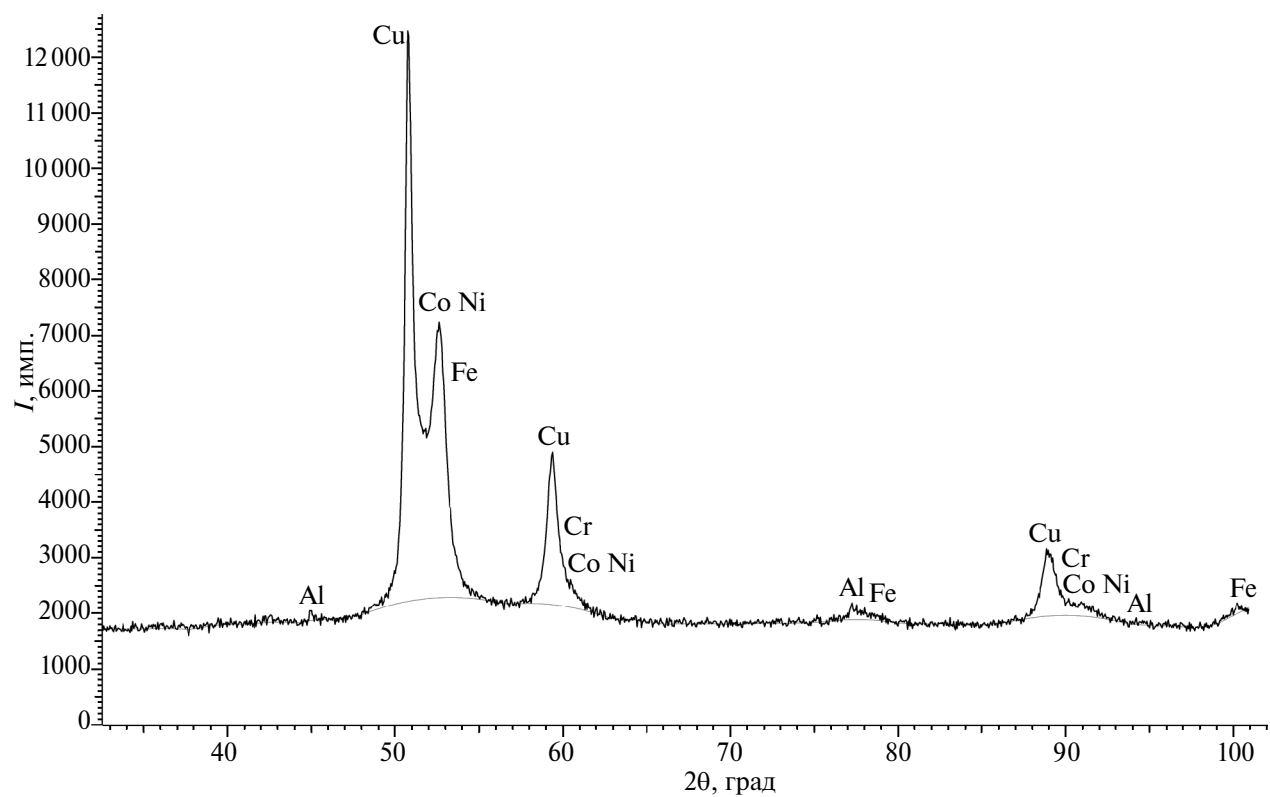


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu.

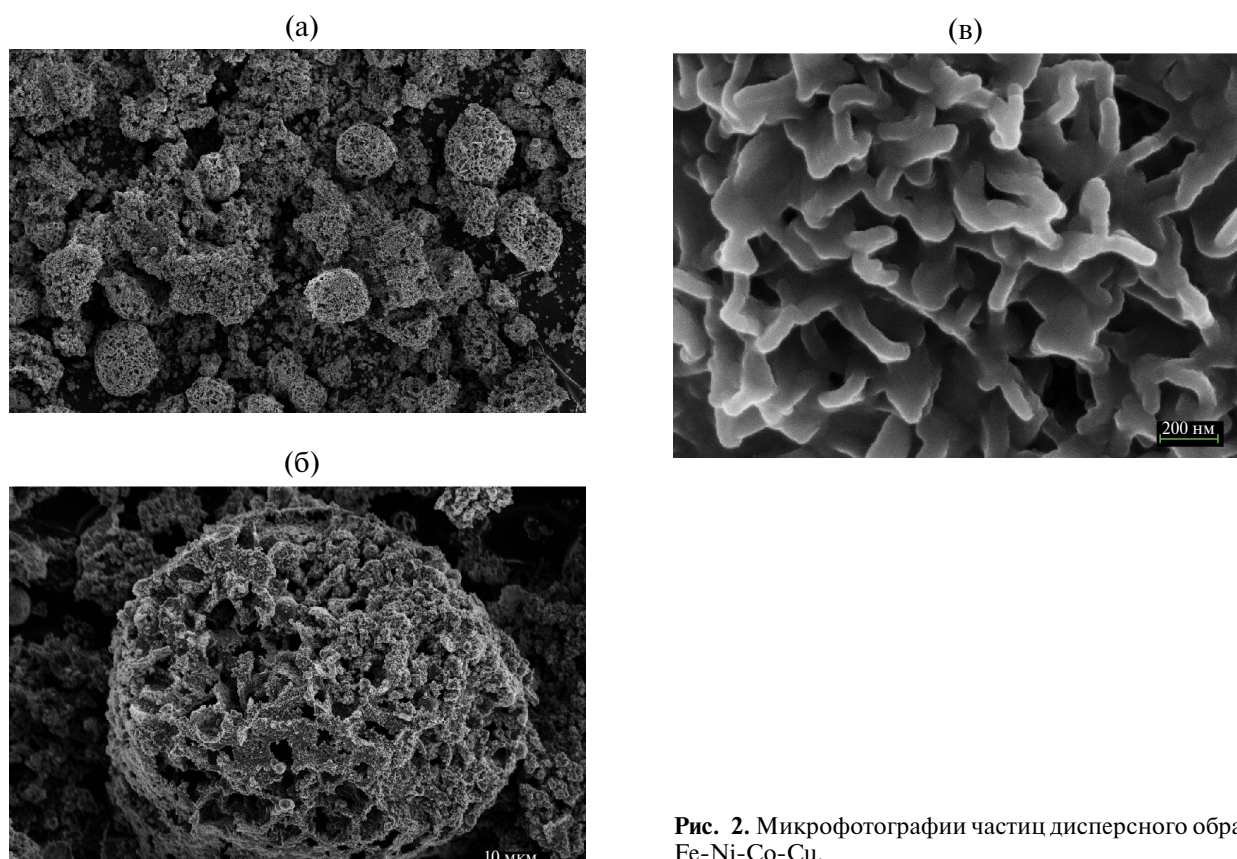


Рис. 2. Микрофотографии частиц дисперсного образца Fe–Ni–Co–Cu.

вить (табл. 4), что содержание осажденных элементных металлов (железо, никель, кобальт, медь) в пределах фиксированного

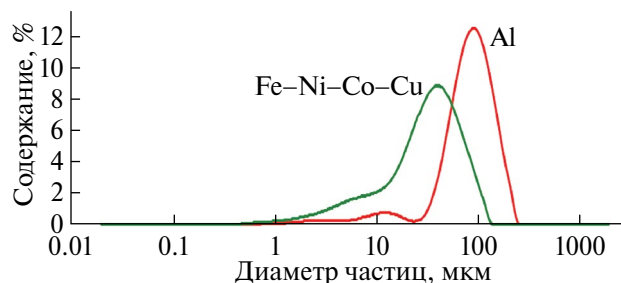
**Таблица 4.** Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности участка образца Fe–Ni–Co–Cu

| Элемент | Содержание, мас.% |
|---------|-------------------|
| Fe      | $17.70 \pm 4.27$  |
| Ni      | $19.04 \pm 5.84$  |
| Co      | $21.25 \pm 2.50$  |
| Cu      | $34.92 \pm 8.00$  |
| Al      | $1.37 \pm 0.84$   |
| Cr      | $0.64 \pm 0.24$   |
| O       | $5.08 \pm 1.09$   |

электронным лучом локального участка достигает 92 мас.%. Также в исследуемом образце обнаружено некоторое количество алюминия и кислорода, присутствие которого связано с наличием оксидной пленки в основном на поверхности частиц алюминия. Как было отмечено выше, выделение водорода в процессе гальванического замещения алюминия указанными металлами создает некоторую восстановительную среду в реакционной смеси и препятствует окислению элементных металлов. Это отражается и на фазовом составе полученных полиметаллических систем. Распределение элементов по поверхности образца представлено на рис. 3. Продемонстрированная картина свидетельствует о достаточно равномерном распределении осажденных металлов по поверхности частиц. Последнее свидетельствует о получении дисперсных систем с достаточно равномерным распределением элементов в частицах, что может способствовать более интенсивной взаимной диффузии элементных металлов при повышении температуры и, таким образом, открывает возможность получения фаз твердого раствора, характеризующихся большей энтропией смешения.

Результаты гранулометрического анализа дисперсного алюминия и синтезированного образца системы Fe–Ni–Co–Cu представ-

лены на рис. 4. Обнаружено, что основная часть полученных частиц имеет меньший средний диаметр (~75 мкм), чем средний диа-

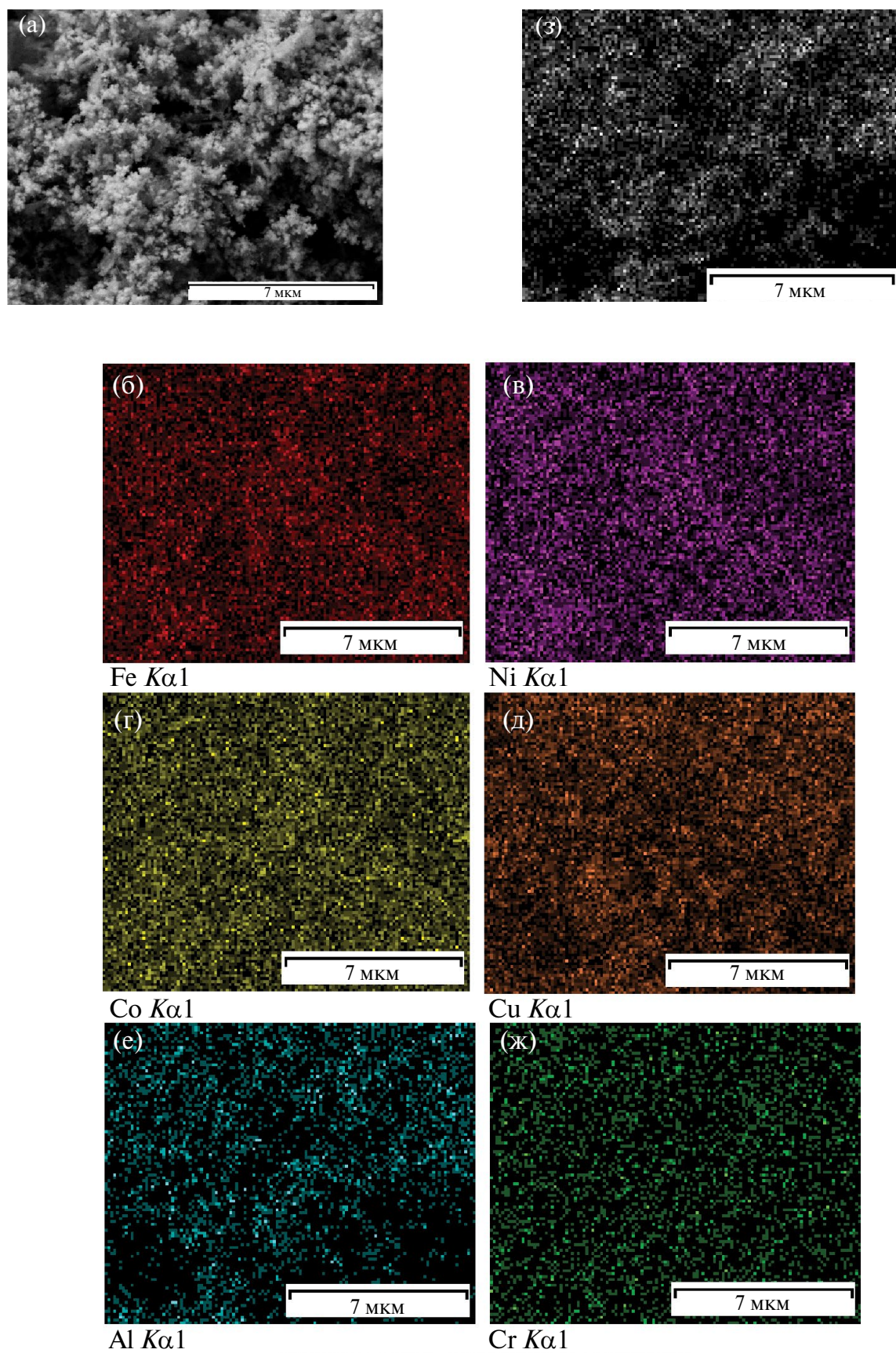


**Рис. 4.** Распределение частиц дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu и дисперсного Al по размерам.

метр частиц исходного алюминия (~93 мкм). При этом характер распределения частиц по размерам сохраняется, однако диапазон значений смещен 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность формирования полиметаллических систем, близких по элементному составу к среднеэнтропийным сплавам, методом гальванического замещения с применением алюминия в качестве восстановителя. Спектральными и электронно-микроскопическими методами установлено, что выделяемые на поверхности алюминиевой матрицы элементные металлы распределены относительно равномерно и находятся практически в эквимольном соотношении. Частицы синтезированного образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu представляют собой микроразмерные каркасные структуры (~75 мкм) с большим количеством зародышей размером порядка 50–60 нм. Среднеэнтропийные сплавы могут быть получены путем горячей консолидации данных дисперсных систем методами порошковой металлургии и индукционного плазменного спекания [11]. Как показали предварительные исследования, искровое плазменное спекание позволяет легко кон-



**Рис. 3.** Микрофотография (а) и результаты рентгеновского спектрального микроанализа (б–з) поверхности образца Fe–Ni–Co–Cu.

солидировать указанные дисперсные материалы, что ранее было показано на примере систем Fe–Al–Mo [19], Fe–Al–Cr [20].

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета”.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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. Тема исследования “Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения” (FZSG-2023–0008).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогачев А.С.* Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841. <https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
2. *Yeh J.W.* Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. 2013. V. 65. P. 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
3. *Tsai M.-H., Yeh J.W.* High-Entropy Alloys: A Critical Review // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2. № 3. P. 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
4. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
5. *Wu Z., Bei H., Pharr G.M., George E.P.* Temperature Dependence of the Mechanical Properties of Equiatomic Solid Solution Alloys with Face-Centered Cubic Crystal Structures // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 428–441. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>
6. *Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C.* Effect of Aluminum on the Microstructure and Properties of Two Refractory High-Entropy Alloys // Acta Mater. 2014. V. 68. P. 214–228. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.029>
7. *Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T.* Effect of Valence Electron Concentration on Stability of FCC or BCC Phase in High Entropy Alloys // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
8. *Soto A.O., Salgado A.S., Nino E.B.* Thermodynamic Analysis of High Entropy Alloys and Their Mechanical Behavior in High and Low-Temperature Conditions with a Microstructural Approach - A Review // Intermetallics. 2020. V. 124. P. 106850. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106850>
9. *Jin X., Zhou Y., Zhang L., Du X., Li B.* A Novel Fe<sub>20</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>41</sub>Al<sub>19</sub> Eutectic High Entropy Alloy with Excellent Tensile Properties // Mater. Lett. 2018. V. 216. P. 144–146. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.017>
10. *Fu Z., Jiang L., Wardini J.L., MacDonald B.E., Wen H., Xiong W., Zhang D., Zhou Y., Rupert T.J., Chen W., Lavernia E.J.* A High-Entropy Alloy with Hierarchical Nanoprecipitates and Ultrahigh Strength // Sci. Adv. 2018. V. 4. № 10. P. eaat8712. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat8712>
11. *Ujah C.O., Kallon D.V.V., Aigbodion V.S.* High Entropy Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering: Mechanical and Thermal Properties // Mater. Today Sustain. 2024. V. 25. P. 100639. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100639>
12. *Yan X., Zou Y., Zhang Y.* Properties and Processing Technologies of High-Entropy Alloys // Mater. Futures. 2022. V. 1. P. 022002. <https://doi.org/10.1088/2752-5724/ac5e0c>
13. *Гельчинский Б.Р., Балякин И.А., Юрьев А.А., Ремпель А.А.* Высокоэнтропийные сплавы: исследование свойств и перспективы применения в качестве защитных покрытий // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 6. P. RCR5023.
14. *Shahbazkhan A., Sabet H., Abbasi M.* Microstructural and Mechanical Properties of NiCoCrAlSi High Entropy Alloy Fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering //

- J. Alloys Compd. 2022. V. 896. P. 163041. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163041>
15. Поляков М.В., Ковалев Д.Ю., Волкова Л.С., Вадченко С.Г., Рогачев А.С. Эволюция структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiCu при длительном отжиге // ФММ. 2023. Т. 124. № 10. С. 949–960. <https://doi.org/10.31857/S001532302360082X>
16. He H., Wang Y., Qi Y., Xu Z., Li Y. Review on the Preparation Methods and Strengthening Mechanisms of Medium-Entropy Alloys with CoCrNi as the Main Focus // J. Mater. Res. Technol. 2023. V. 27. P. 6275–6307. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.266>
17. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. Получение полиметаллических порошковых систем Fe–Ni–Co–Al в водных растворах и их физические характеристики // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 10. С. 1421–1429. <https://doi.org/10.31857/S0044453723100072>
18. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. Кинетика процесса восстановления Fe(III)→Fe(0) на алюминии в водных растворах // Журн. приклад. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1602–1607.
19. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. Синтез дисперсной системы Fe–Al–Mo и получение объемных материалов на ее основе // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 368–374. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030072>
20. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. Формирование дисперсной системы Fe–Al–Cr в водных растворах и ее физические свойства // Неорг. материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 19–24. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1601005X>