

УДК 543.429.3

## МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ

© 2023 г. Т. Ю. Киселева<sup>1,\*</sup>, А. А. Новакова<sup>1</sup>, Т. Ф. Григорьева<sup>2</sup>, Н. З. Ляхов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

\*E-mail: Kiseleva.tyu@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Представлен обзор исследований в области технологии механохимического синтеза композиционных функциональных материалов с использованием метода мессбауэровской спектроскопии, проводившихся более 25 лет в МГУ имени М.В. Ломоносова (кафедра физики твердого тела физического факультета) и в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (лаборатория химического материаловедения).

DOI: 10.31857/S0023476123700042, EDN: XANITQ

### ОГЛАВЛЕНИЕ

#### Введение

1. Мессбауэровские исследования систем с разными энthalпиями смешения
  2. Мессбауэровские исследования механохимических реакций в многокомпонентных интерметаллид-оксидных системах
  3. Мессбауэровская спектроскопия в технологии синтеза композиционных материалов методом СВС на механоактивированных прекурсорах
  4. Механохимический синтез частиц ферритов и содержащих их композиционных материалов
- Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Механохимический синтез — один из эффективных методов синтеза интерметаллических фаз, твердых растворов, оксидных и сложных многокомпонентных композиционных систем в промышленных масштабах [1]. Этот метод успешно конкурирует с другими и для большинства систем обеспечивает значительное расширение концентрационных границ пересыщенных твердых растворов, формирование метастабильных состояний, наноразмерных и наноструктурных материалов. В обзорах [1, 2] описаны процессы, происходящие при механоактивации (МА): измельчение, уменьшение размеров зерен, аморфизация, формирование наноструктур, кристаллизация и рекристаллизация, протекание химических реакций. В результате достигаются нано-

размер зерна, высокая доля поверхностных атомов, формируются локальные активированные состояния с высокой реакционной способностью.

Смешанные гетерофазные системы (два и более компонентов), образующиеся на начальных этапах механохимического синтеза в условиях интенсивной механической обработки, называются *механокомпози́тами*. Их отличительной особенностью является исключительно развитая межфазная поверхность, определяющая *высокую реакционную способность*. Механокомпози́ты используются, например, в металлургии как прекурсоры, позволяющие уменьшать температуры плавления, или в механически активированном самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, когда варьируются скорости прохождения химических реакций взаимодействия.

К концу 90-х гг. в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН был накоплен многолетний опыт проведения исследований по механоактивации различных соединений в высокоэнергетических активаторах планетарного типа, позволяющих проводить синтез за короткое время. Было детально изучено влияние условий эксперимента (соотношения шаров, весовых пропорций и исходного размера реагирующих частиц) на термодинамику механохимического взаимодействия. Главная сложность при исследованиях механизма формирования механокомпози́тов — его особенности, не позволяющие пользоваться только обычными структурными методами: неравновесный и локальный характер прохождения

синтеза, формирование метастабильных и локально-неоднородных состояний на многочисленных внутренних межфазных границах, образование высокой концентрации дефектов структуры.

В то же время в мессбауэровской лаборатории кафедры физики твердого тела Физического факультета МГУ был накоплен опыт изучения методом мессбауэровской спектроскопии разнообразных железосодержащих аморфных и наноструктурных материалов, а также исследования структурных процессов, происходящих при их синтезе. При использовании в синтезе соединений железа в качестве составляющих структурных единиц метод мессбауэровской спектроскопии является высокоэффективным для анализа структурных превращений, приводящих к формированию новых наноматериалов [3].

Сотрудничество двух групп: группы мессбауэровской спектроскопии кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ и лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН дало начало работам по исследованию взаимодействия в термодинамически несмешиваемой системе Fe–In [4–6]. Результаты анализировались по изменениям сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, происходящим в результате механически индуцированного формирования новых локальных окружений атомов железа. Анализ сверхтонкой структуры спектров позволил решать нестандартные задачи исследования свойств изучаемых материалов, идентифицировать пространственно разделенные области различного магнитного порядка, исследовать сверхмалые концентрации железосодержащей фазы и магнитную фазовую неоднородность. Разработанная методика измерений характеристик образцов, полученных на разных этапах МА, может применяться как к простым бинарным системам [7–11], так и к более сложным – механосинтезированным многофазным многокомпонентным и металлооксидным композитам [12–41].

В предлагаемой работе представлен краткий обзор результатов, полученных за годы сотрудничества.

## 1. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ С РАЗНЫМИ ЭНТАЛЬПИЯМИ СМЕШЕНИЯ

Согласно одной из распространенных моделей Миедемы [42] склонность системы к сплавообразованию может быть охарактеризована энергией смешения. В этом рассмотрении системы подразделяются два типа: с отрицательной величиной энергии смешения и большой склонностью к образованию соединений и с положительной вели-

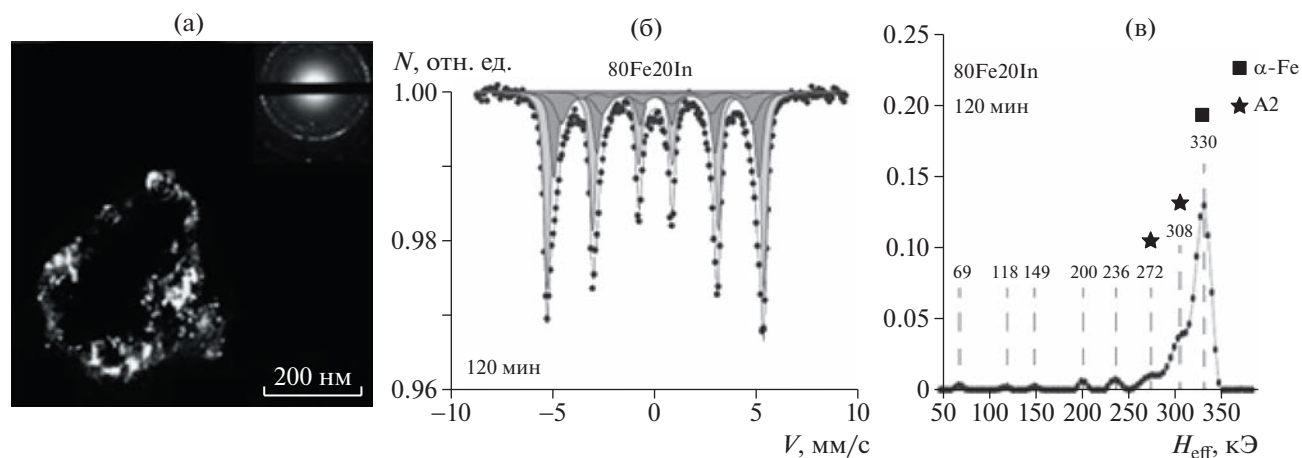
чиной энергии смешения. Последние называются несмешиваемыми – в них практически отсутствуют растворимость и склонность к образованию соединений и твердых растворов.

В проведенных мессбауэровских исследованиях [4–6, 11, 12] весьма информативными оказались результаты изучения формирования зерно- и межграницных областей в результате процессов массопереноса и фазообразования при МА Fe в смесях с легкоплавкими компонентами с разной термодинамической способностью к смешению и фазообразованию.

Результаты изучения механохимического взаимодействия в несмешиваемой системе Fe–In ( $T_{пл} = 156.6^\circ\text{C}$ , энтальпия смешения  $\Delta H_{см} = +43$  кДж/моль) [4–6], в системе с ограниченной растворимостью Fe–Ga ( $T_{пл} = 29^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{см} = -55$  Дж/моль) [8–11], а также в смесях железа с жидкой эвтектикой (Ga–In) [12] оказались важными для отработки технологии направленного синтеза функциональных структур: прекурсоров технических керамик, низкотемпературных припоев и клеев, наполнителей гибридных функциональных полимерных композитов [1, 13–16].

Было показано, что в используемых условиях МА наноразмер зерен (меньше 20 нм) для ОЦК-структуры  $\alpha$ -Fe достигается при длительности активации  $\sim 60$  мин. При механохимическом взаимодействии железа с легкоплавкими металлами, обладающими низкими температурами плавления (ниже  $700^\circ\text{C}$ ), формирование пары твердый–жидкий металл способствует увеличению контактной поверхности между компонентами, что увеличивает скорости взаимной диффузии и, соответственно, взаимодействия. Также было показано, что металлы с низкой температурой плавления действуют как поверхностно-активные вещества, проникая в поры и дефекты, образующиеся при МА, и облегчая диспергирование частиц железа.

При взаимодействии железа с несмешиваемыми в процессе МА металлами на рентгеновских дифрактограммах наблюдалось исчезновение рефлексов второго металла при увеличении длительности взаимодействия. Были проведены подробные мессбауэровские исследования взаимодействия Fe и In при различных исходных взаимных концентрациях и временах МА. Для изучения экспериментальных данных, полученных из мессбауэровских спектров, в частности распределения эффективных магнитных полей на ядрах  $\text{Fe}^{57}$ , были использованы представления о формировании в процессе МА дефектных и искаженных поверхностных и межграницных областей кристаллических зерен железа [5, 6]. Оценены объемная доля этих состояний и ее изменение в процессе взаимодействия металлов при МА. В результате анализа сделаны выводы: интенсив-



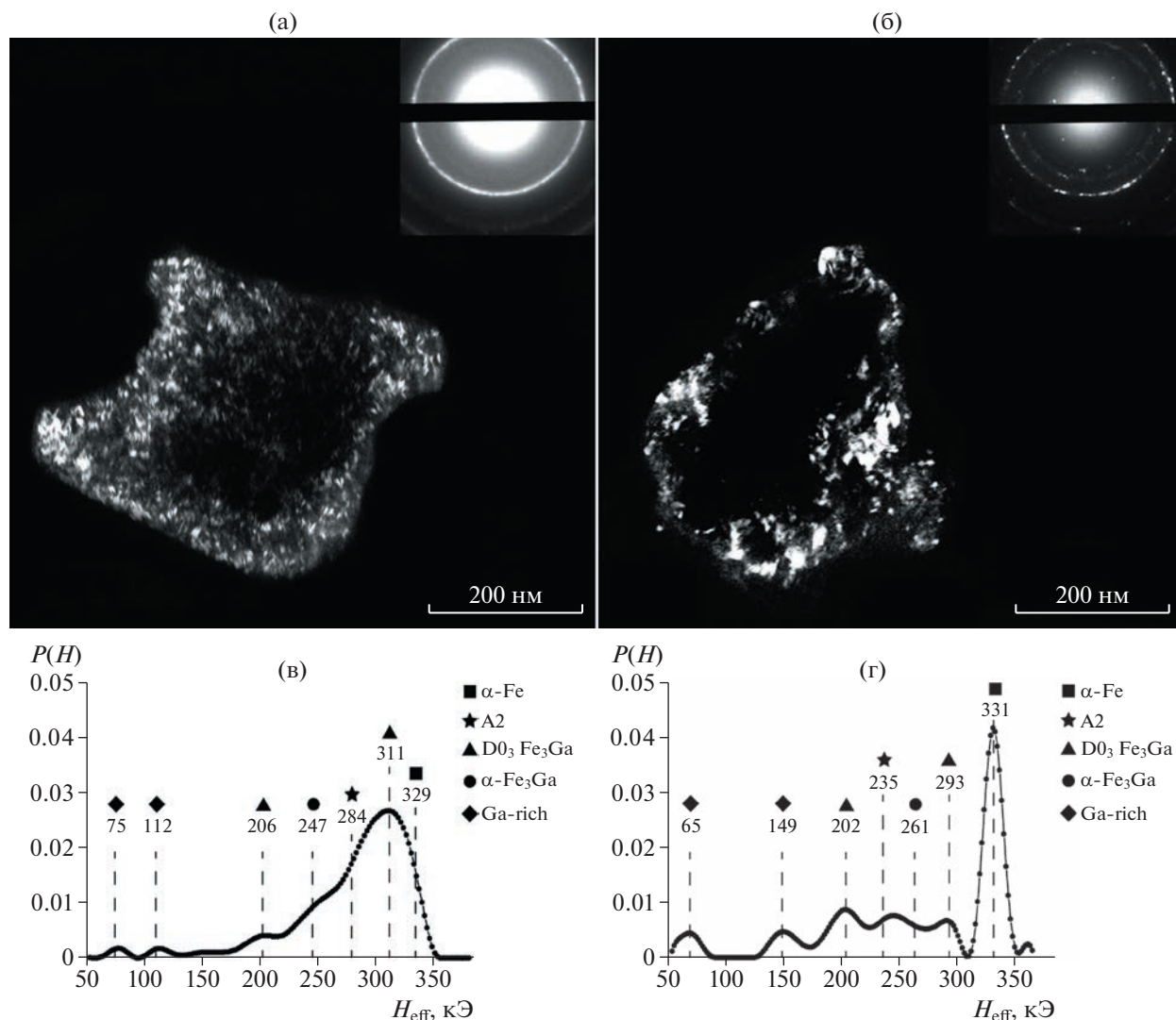
**Рис. 1.** Темнопольное ПЭМ-изображение композитной частицы Fe–In (а), мессбауэровский спектр (б) и функция распределения сверхтонких магнитных полей (в).

ная механическая обработка смеси Fe–In приводит к проникновению атомов индия по границам зерен железа и образованию в межграницных областях частиц локальных состояний по типу неупорядоченных твердых растворов индия в железе, в зависимости от концентрации индия обладающих разными температурами Дебая [7]. Формирование таких областей хорошо видно на изображениях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в темнопольном режиме (рис. 1). В мессбауэровских спектрах появлялись дополнительные парциальные спектры, соответствующие неэквивалентным положениям железа в ОЦК-решетке, обусловленные присутствием индия в зернограницных областях. По результатам измерений температурных зависимостей намагниченности [6] эти области имеют температуру Кюри, отличную от температуры нанокристаллического  $\alpha$ -Fe.

Изучение механизма процесса механохимического образования твердых растворов на основе железа в системах с отрицательной энтальпией смешения (Fe–Al [7], Fe–Ga [13–16]) показало, что на начальных стадиях происходит формирование нанокристаллического железа и локальных неупорядоченных закалочных состояний в местах контакта частиц железа и второго элемента (Ga, Al), а также образование интерметаллических соединений на основе легкоплавкой компоненты, несмотря на состав, соответствующий по диаграмме состояния области твердого раствора железа. И только на последующих стадиях, при большей длительности МА, формируются пересыщенные твердые растворы. Необходимо отметить различие размерных характеристик промежуточных интерметаллических соединений на различных стадиях механохимического форми-

рования твердых растворов. Наибольшие (микронные) размеры характерны для интерметаллидов с наибольшим содержанием легкоплавкого металла. При дальнейшем *механохимическом* взаимодействии образуются наноразмерные промежуточные соединения, и наименьший размер характерен для механохимически полученных твердых растворов (~5–16 нм). Образование твердого раствора происходит при достижении предельной степени измельчения кристаллитов до 10 нм для железа с ОЦК-решеткой. Установлено, что для формирования интерметаллической фазы на основе легкоплавкой компоненты для разных систем требуется различная длительность активации. В многокомпонентных системах при взаимодействии твердого металлического сплава с жидким при образовании первого интерметаллида возможно высвобождение металлов как из твердого, так и из жидкого компонента. Эти металлы могут взаимодействовать между собой, а также влиять на структурные характеристики всех образующихся фаз.

Для изучения явных эффектов взаимодействия жидкого и твердого металлов при МА проведены исследования механического измельчения железа с жидкой эвтектикой, сформированной галлием и индием (состав 80Fe20(Ga:In-эвтектика)). Сравнительный анализ механохимического взаимодействия в системах Fe–Ga, Fe–In, Fe–(Ga:In-эвтектика) показал, что введение In подавляет процесс образования интерметаллической фазы на локальном уровне (рис. 2). При этом формирование характерных для системы Fe–Ga твердых растворов разной степени упорядочения стабилизируется локальными состояниями межзеренных границ, содержащих In [13].



**Рис. 2.** Темнопольные ПЭМ-изображения и распределения сверхтонких полей в мессбауэровском спектре ( $P(H)$ ) образцов механокompозитов 80Fe<sub>20</sub>Ga<sub>80</sub> (а, в) и Fe<sub>20</sub>(Ga–In) (б, г).

## 2. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИД-ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Регулирование механически активируемых химических реакций взаимодействия оксида железа  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смесях с металлами-восстановителями разной активности (Al, Zr, Ga, Fe) (рис. 3), сопровождающихся большим выделением тепла, проводилось как изменением состава реагирующей смеси, так и режимов проведения МА [18–30]. Различные хрупкость и пластичность компонент в многокомпонентных смесях, подвергаемых МА, приводят к формированию слоистых композитов с большим количеством межграницных областей смешанного состава и разной толщины. Накопление дефектов в этих областях

ускоряет диффузионные процессы и протекание химических реакций.

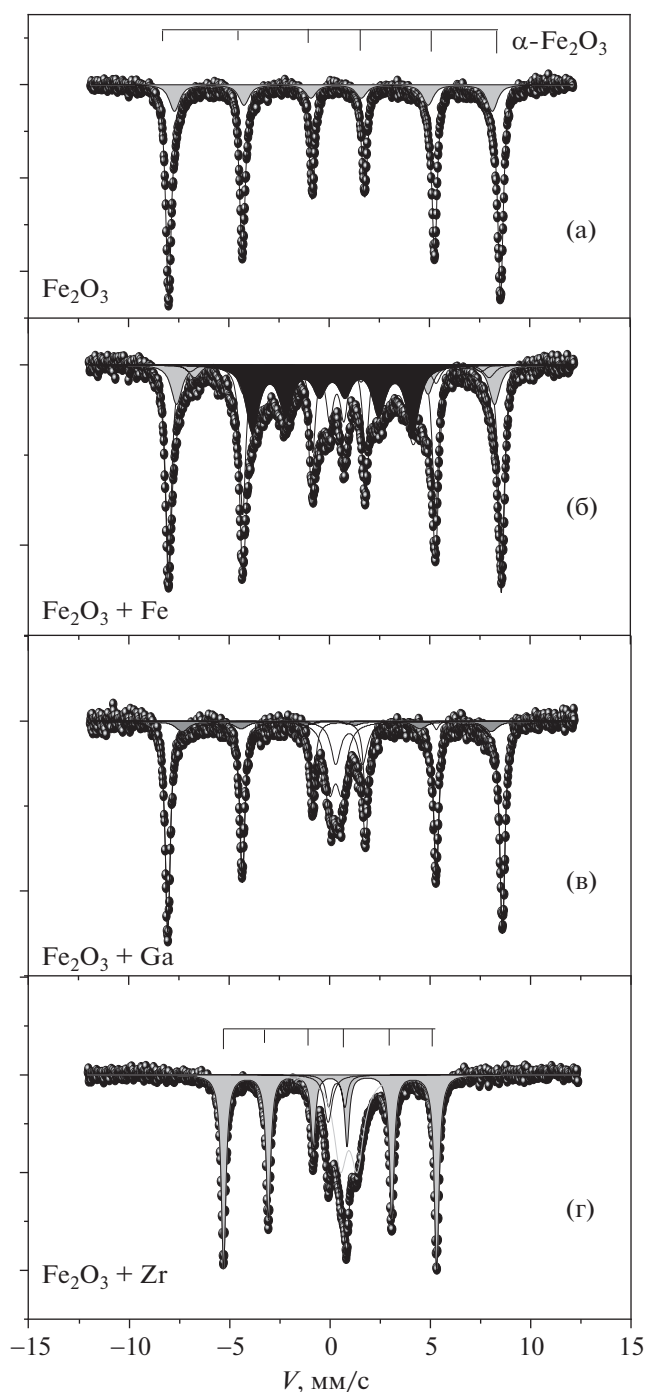
Подробный анализ результатов мессбауэровской спектроскопии структурных состояний, формирующихся в системах  $x\text{Fe}-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  при разном содержании ( $x$ ) железа и различных режимах МА, позволил выявить эффекты аморфизации поверхности частиц железа с образованием локальных областей по типу неупорядоченных твердых растворов Fe(O) [17]. Механоактивация железа и  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , приводящая к разрушению структуры оксида и выходу из него кислорода, сопровождалась формированием неупорядоченных (аморфных) состояний на поверхностях как частиц оксида, так и частиц железа (рис. 4). В многокомпонентных составах этот фактор оказался решающим для возможности регулирования скоростей механохимического взаимодействия, на-

пример, в высокоэнтальпийных реакциях. Было установлено, что аморфизация частиц железа на ранних стадиях МА положительно влияет на скорость диспергирования и взаимодействия.

Механоактивация высокоэнергетических составов ( $x\text{Fe}_2\text{O}_3 + y\text{Me} \rightarrow y\text{Me}_2\text{O}_3 + x\text{Fe}(\text{Me}) + \Delta H^\uparrow$ ) представляет отдельное направление в области формирования композитных материалов (рис. 3). Эти составы являются как самостоятельными композитными смесями, так и прекурсорами для формирования материалов функционального назначения. Целью МА данных систем является получение либо мелкозернистых (нанокристаллических) продуктов, либо сверхактивного состава. Для получения функциональных композиционных материалов (например, материалов электротехнического назначения, токопроводящей керамики и защитных покрытий) используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на механически активированных прекурсорах. Механическое активирование смесей приводит к тому, что хрупкие реагенты размалываются до более мелких частиц, а пластичные реагенты (как правило, металлы) подвергаются многократному расплющиванию, образуя слоистые композиты, толщина слоев в которых уменьшается по мере возрастания продолжительности активации. При активации не только уменьшается размер реагентов, но и увеличивается площадь контакта между ними, происходит очистка поверхности контакта от оксидных пленок и других примесей, накапливаются дефекты кристаллической структуры. Все это приводит к возрастанию химической активности горючей смеси. Уже на стадии активации может произойти частичное или полное растворение одного реагента в другом (механическое легирование или механосплавление), а также химическая реакция между компонентами смеси с образованием нового соединения (механосинтез). В некоторых случаях происходит самовоспламенение смеси непосредственно в процессе активации. Механическая активация позволяет получить наноструктурные реакционные композиты с размерами структурных составляющих (фаз)  $\sim 10\text{--}100$  нм. Известно также, что в результате МА наблюдается резкое изменение свойств реакционных смесей, например падение температуры самовоспламенения на несколько градусов.

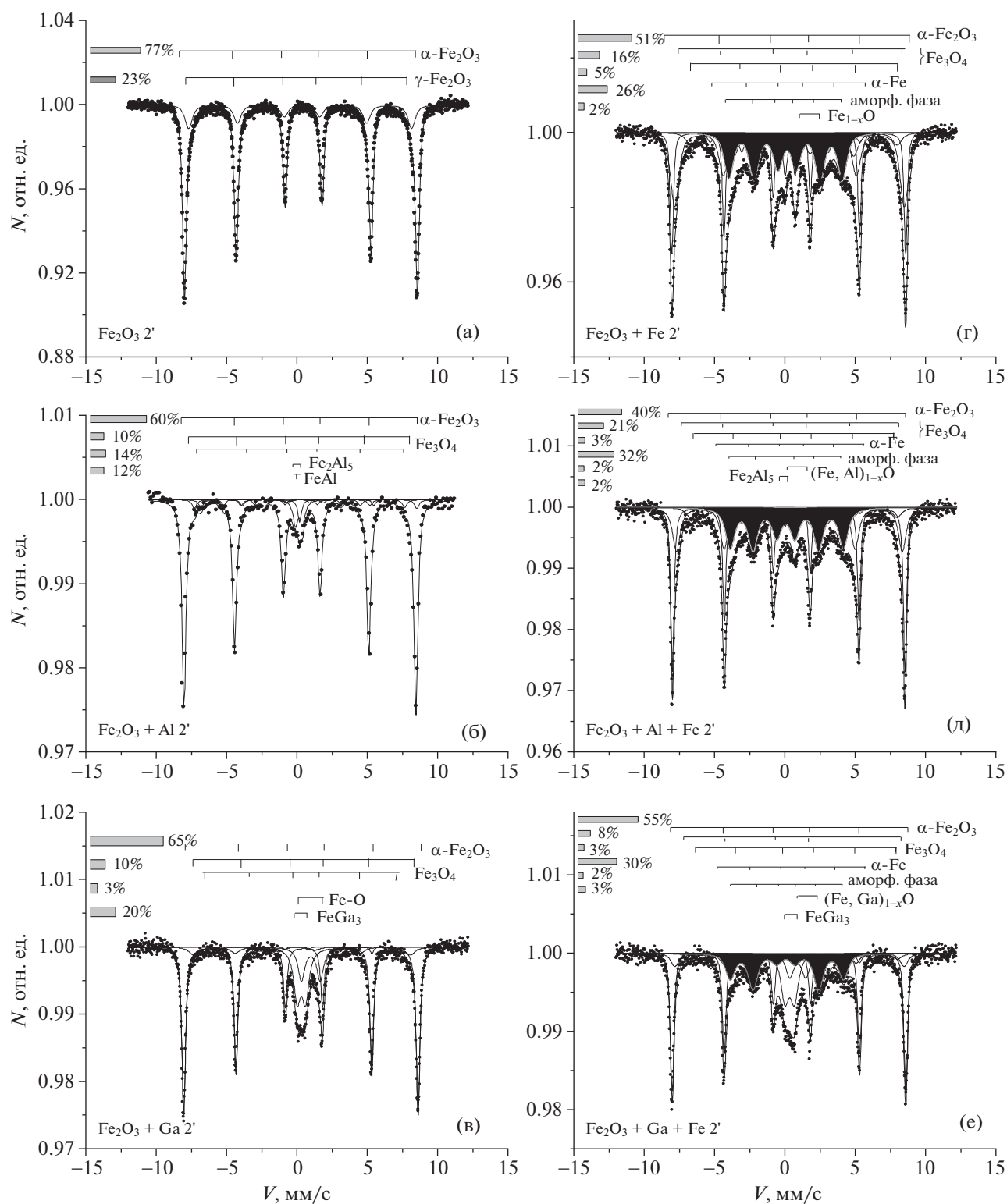
### 3. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВС НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРАХ

В основе классического метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) лежит реакция экзотермического взаимо-



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры композитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (а),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  (б),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}$  (в),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Zr}$  (г): сравнение активности механохимического взаимодействия в системах  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Me}$  (Ga, Zr, Fe) по мессбауэровским спектрам механокомпозитов, полученных в результате МА в течение 2 мин.

действия нескольких химических элементов, протекающая в режиме направленного горения после локального инициирования процесса. СВС в зависимости от условий может протекать в режимах послойного горения или объемного



**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры механокомпозиов, полученных при активации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (а), смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  (б),  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}$  (в) (2 мин) и этих же смесей, разбавленных избытком железа (г, д, е).

теплового взрыва. Целенаправленно влиять на структурное состояние реакционной шихты и параметры синтеза, обеспечивая возможность

регулирования механизма фазо- и структурообразования материалов в процессе синтеза, позволяет использование предварительно МА-компо-

зитов. Задача предварительной МА — создать порошковую гомогенную наноструктурную систему, в которой частицы-реагенты для термитной реакции разделены по объему смеси, находятся в хорошем контакте, но процесс взаимодействия еще не закончен (кратковременность МА — ключевой момент). Роль мессбауэровских исследований в мониторинге технологической цепочки железосодержащих систем заключалась в установлении степени прохождения локальных реакций, выявлении моментов сплавления нежелательных фаз, начала инициирования термитной реакции восстановления, оценке количества и размеров локальных областей и определении их фазового состава. Проведенные систематические исследования разных составов и режимов активации позволили установить оптимальные условия формирования композитов и выявить факторы, влияющие на особенности формирования необходимой структуры материала, управляя режимами горения порошковых прекурсоров при СВС композитов.

Методом мессбауэровской спектроскопии был исследован механизм разбавления активного металла циркония или алюминия (Zr, Al) более инертным к восстановлению  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> металлом — железом (Fe) путем проведения дополнительного этапа МА компонентов смеси (Fe/Zr; Fe/Al) [30–37].

Результаты исследования взаимодействия железа и циркония Fe–20% Zr при МА (рис. 5) показали, что при совместном измельчении цирконий диспергируется до наноразмеров, располагаясь преимущественно в виде самостоятельных включений в объеме более пластичных частиц железа по границам зерен. В спектрах образцов на разных временах активации содержатся компоненты с параметрами, характерными для состояния атомов железа в твердых растворах  $\alpha$ -Fe(Zr), Zr(Fe), интерметаллидах FeZr<sub>2</sub>, FeZr<sub>3</sub>. Эти структурные состояния не определяются рентгенографически, так как по данным мессбауэровской спектроскопии их не более 3%. Образование незначительного количества (~2–5%) неупорядоченных твердых растворов железа в цирконии (и циркония в железе), а также интерметаллических соединений FeZr<sub>2</sub> и FeZr<sub>3</sub>, параметры которых соответствуют наблюдаемым на спектрах компонентам, формируется на контактной поверхности, в дефектных межграницных и зернограницных областях.

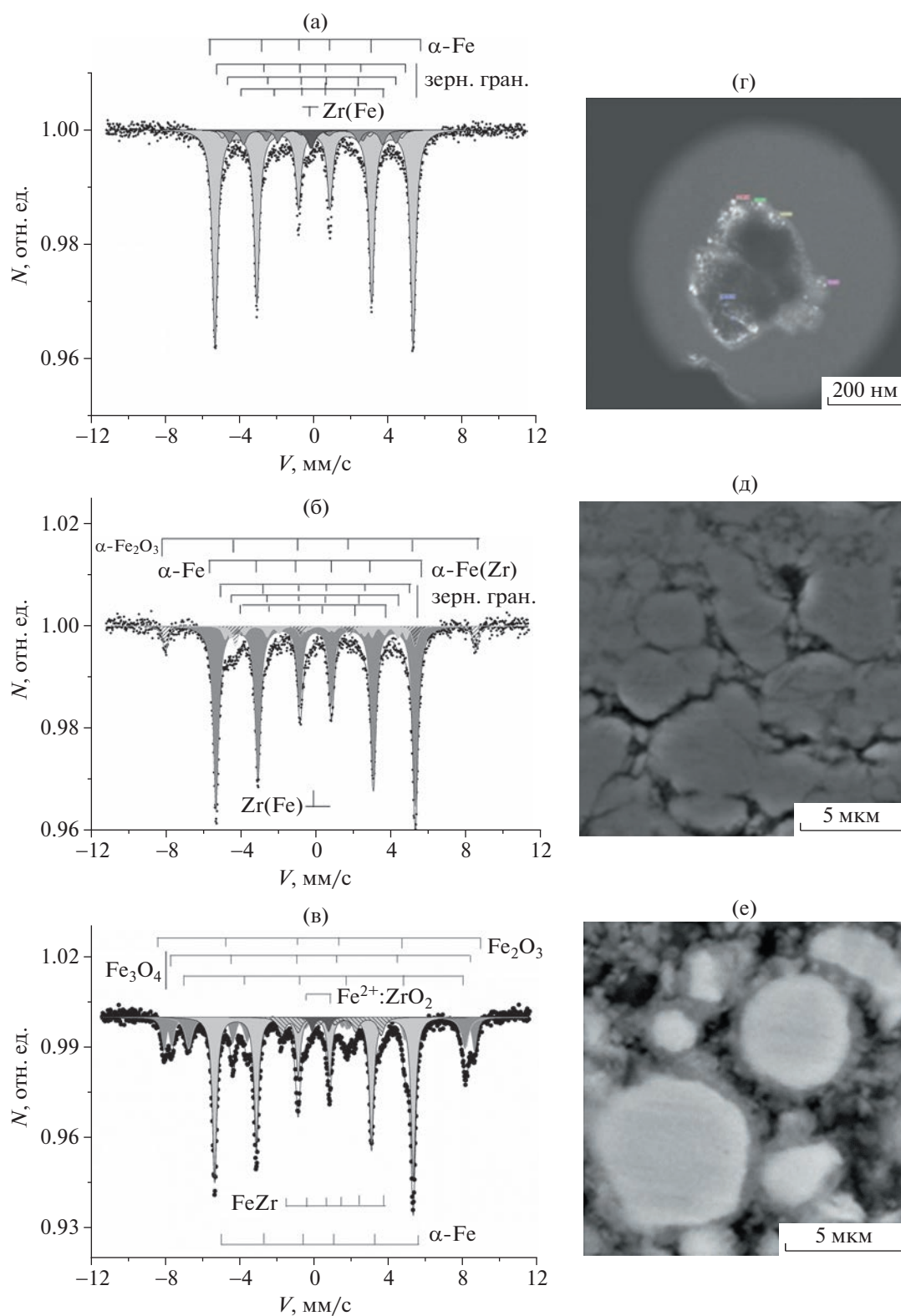
При кратковременной активации аморфизации поверхности частиц железа не происходит. Взаимодействие таких разбавленных железом циркониевых вкраплений с оксидом железа при МА происходит менее интенсивно. Однако времени активации больше четырех минут достаточно для запуска локального взаимодействия с прохождением частичной реакции восстановления.

Об этом свидетельствует анализ мессбауэровских спектров композитов, сформированных в результате взаимодействия Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe/Zr. Было показано, что структура продуктов СВС на таких прекурсорах очень сильно зависит от степени прохождения процесса, фазового состава и морфологии композитного прекурсора. Установлено, что МА высокоэнтальпийной смеси позволяет получить в результате протекания реакции синтеза гомогенный слоистый композит без пор и пустот. Методом мессбауэровской спектроскопии установлен состав смешанных соединений, который нельзя определить методами рентгенодифракции или сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) ввиду его высокой дисперсности и нестехиометричности.

Формирование на последовательных этапах сначала композита, в котором разбавлен активный металл, необходимый для создания центров кристаллизации на ранней стадии структурообразования, а затем формирование композита из компонентов химической реакции восстановления, обеспечивающей равномерное распределение реагирующих частиц по объему, позволяет тормозить процессы роста зерен в волне горения инертной матрицей и формировать взаимопроникающую структуру, таким образом влияя на морфологию, фазовый состав и размерность функционального композита.

Результаты работы показали, что в общем случае продукт СВС на механохимически активированных композитных прекурсорах характеризуется более тонкой (с нановключениями) и гомогенной структурой при повышенной глубине превращения по сравнению с композитами, синтезированными этим методом без использования активированных прекурсоров. Кроме того, меняя режимы механообработки и состав реагирующей смеси, можно существенно менять как механизмы процесса, так и морфологию и фазовый состав получаемого продукта.

Наиболее ярким результатом данной работы является выявление режимов формирования способом СВС уникальной композитной структуры, содержащей частицы железа, инкапсулированные смешанными оксидами железа и циркония. Эффект образования такой морфологии композита обусловлен формированием в результате двухэтапной МА микроструктуры прекурсора без сплавления компонентов в зонах контакта и образованием высокотемпературных и малоактивных к процессу восстановления интерметаллических фаз, что обеспечивает снижение температур и повышение скоростей взаимодействия в волне горения, перевода ее, как следует из термограммы процесса, к последовательному, поэтапному прохождению горения.



**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры с фазовым составом и СЭМ-изображения механокомпозигов Fe/Zr (а, г), Fe/Zr +  $Fe_2O_3$  (б, д) и СВС Fe/Zr +  $Fe_2O_3$  (в, е).

#### 4. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ И СОДЕРЖАЩИХ ИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Следующим этапом сотрудничества была отработка технологии механохимического синтеза ферритов. Механохимический синтез ферритов функциональных систем в порошковом виде привлек к себе внимание в последние десятилетия в связи с необходимостью получения в промышленных масштабах систем пониженной размерности и композиционных материалов. Интерес к нему обусловлен широким спектром областей использования в технологиях материалов для жизнеобеспечения: флюоресцентных и защитных экранов, материалов и компонентов оптоэлектроники и сенсорики, извлечения изотопных отходов. Среди оксидов практически важными все еще остаются ферритовые составы смешанных систем, характерными особенностями которых является их сложное магнитное упорядочение, являющееся результатом конкуренции различных видов обменных взаимодействий, образование смешанных валентных состояний, дефектности. Несмотря на существующий ряд работ, посвященных исследованиям взаимосвязи структуры и свойств частиц ферритовых систем, полученных классическими методами химии в растворах и их различных модификаций, в использовании твердофазных керамических методов до сих пор существует достаточно много открытых вопросов фундаментального и практического характера, связанных с механизмами формирования необходимой структуры и достижения чистоты фазового состава, уменьшения количества примесных фаз, влияющих на практически важные свойства.

Синтез методами механохимии смешанных оксидов, к которым относят и ферриты, имеет свои особенности [33]. Как правило, он осуществляется либо в смесях оксидов разных металлов, либо в смесях оксидов с металлами, либо в многокомпонентных оксидных смесях. Механизмы механического сплавления в оксидных системах принципиально отличаются от таковых для металлических систем и являются недиффузионными механизмами основного массопереноса при сверхбыстром течении механосинтеза. Несмотря на специфические особенности метода, связанные с формированием дефектных метастабильных состояний, механохимический способ получения ферритов имеет ряд преимуществ. *Во-первых*, он удешевляет процесс получения и уменьшает времена, необходимые для получения гомогенного продукта при последующем отжиге. Традиционно сложные оксиды получают твердофазными реакциями между оксидами, карбонатами, нитратами при высоких температурах (выше 1000°C), проводя отжиг в течение длительного

времени (иногда в несколько стадий) для получения однофазного продукта, что приводит к его удорожанию. *Во-вторых*, многие применения требуют метастабильных состояний, малых размеров частиц, высоких концентраций дефектов, нестехиометрических составов, что может быть достигнуто только механохимически, в то время как традиционный высокотемпературный синтез приводит к большому количеству зерен и равновесных фаз. Механосинтез дает возможность получить довольно стабильную дефектную структуру, которую невозможно получить другими способами. Вакансии, межузельные атомы, дислокации, являющиеся центрами развития фазовых превращений, возникновение разорванных связей, инициирующих различные реакции, в том числе цепные процессы, создание химически активных свежееобразованных поверхностей — это наиболее известные примеры, иллюстрирующие роль структурных дефектов в МА твердых реагентов. *В-третьих*, баланс между коалесценцией и фрагментацией, достигнутый во время МА, приводит к достаточно стабильному среднему размеру частиц. В результате синтеза путем механического измельчения возможно получить зерна с размерами в диапазоне ~5–30 нм, обладающие при этом сильно дефектной структурой поверхности. Механохимический синтез ферритов интересен ввиду сильной корреляции между магнитными и диэлектрическими свойствами, структурным порядком и его нарушением в результате формирования различных видов дефектов.

Одним из наиболее распространенных способов получения ферритовых составов является интенсивная МА смесей оксидов. В [9, 36–40] показано, что процесс взаимодействия в смесях  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и оксидов металлов начинается активацией и измельчением реагентов. При этом в зависимости от используемой атмосферы и взаимной концентрации в смесях формируется дефектная структура оксидов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_\Delta$ ,  $\text{MeO}_\Delta$ . Затем происходит механический контакт на дефектных поверхностях частиц, сопровождающийся ускорением диффузии атомов, разрывом связей при измельчении, потерей кислорода или, наоборот, его захватом из окружающей атмосферы. В зависимости от стехиометрии смеси, типа активатора и интенсивности измельчения можно достичь образования феррита с размерами зерен вплоть до нанометрических. При этом, как правило, частицы имеют неправильную форму и могут иметь структуру “ядро–оболочка”. Такая структурная морфология позволяет получать магнитные частицы, где в зависимости от состава и размера оболочки возможно изменение магнитных характеристик в результате спинового разупорядочения на поверхности и эффектов наведенного ферромагнетизма.

Недостатком механохимического метода считают невозможность получения однородного по фазовому составу материала с узким распределением частиц по размерам. Последний можно синтезировать методами коллоидной химии. Образование метастабильных и дефектных состояний, промежуточных и смешанных фаз может служить как целью синтеза, так и промежуточным результатом. Формирование однородного фазового состава и наиболее гомогенного распределения по размерам обеспечивается чередованием стадий активации и температурной обработки. Отжиг механосинтезированных частиц при невысоких температурах  $\sim 400^\circ\text{C}$  приводит к релаксации активированной структуры материала до равновесной и доводит, например, магнитные характеристики до типичных для объемного состояния феррита, сохраняя при этом малый размер частиц. Отжиг при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  приводит к увеличению размеров зерна фазы феррита и достижению стехиометрического распределения катионов по подрешеткам [4].

Феррит иттрия  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  со структурой граната является одним из востребованных с технологической точки зрения составов. Синтез чистых по составу частиц  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  — довольно сложная задача, экстремально зависящая от выбора используемого метода, исходных реагентов, гранулометрического состава, температурных режимов и прочих условий эксперимента. Наиболее распространенными методами синтеза частиц железитриевого граната являются методы «мокрой» химии, однако выход продукта в этих реакциях невелик. Промышленные масштабы получения возможны при использовании методов твердофазных реакций. Наиболее распространенным является метод твердофазного синтеза при длительном отжиге при высоких температурах (выше  $1000^\circ\text{C}$ ) из простых оксидов, взятых в соотношении  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 : 5$ , или из смеси оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и избытка железа на воздухе по реакции  $6\text{Y}_2\text{O}_3 + 20\text{Fe} + 15\text{O}_2 = 4\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . При формировании феррита-граната из простых оксидов общим является механизм их образования, включающий в себя стадию образования ортоферрита иттрия  $\text{YFeO}_3$  и его последующей реакции с избытком оксида железа в смеси. В твердофазных реакциях образование ортоферрита в смесях происходит при температурах  $700\text{--}900^\circ\text{C}$ , а образование феррита-граната — при существенно более высоких температурах ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ). Сложный и последовательный высокотемпературный механизм образования ферритов-гранатов при твердофазном синтезе приводит к высокой фазовой неоднородности продуктов синтеза и необходимости долгих высокотемпературных отжигов исходной шихты с проведением промежуточных измельчений продуктов термообработки. Режимы охлаждения

также могут приводить к нежелательному фазовому расслоению.

Отметим, что немногочисленные работы по механохимическому синтезу  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  практически сложно сравнивать из-за большого влияния на конечный продукт условий синтеза и типа мельницы. Однако общим для метода является создание высокого уровня дефектов, метастабильных и нестехиометрических локальных состояний, которые могут изменить скорость и механизмы кристаллизации частиц при последующем повышении температуры. В то же время чередующиеся процессы дробления, фрагментации, коалесценции, дефектообразования, окислительно-восстановительные реакции препятствуют стабильности и структурообразованию граната. Вместе с тем уменьшение размера частиц при механосинтезе дает возможность снизить температуру термической обработки для снятия напряжений и получения более совершенной структуры частиц.

Еще одна проблема механосинтеза — достижение однородного состава, что требует четкой отработки отдельных стадий взаимодействия компонентов смесей. Основываясь на опыте получения железосодержащих композиционных материалов в смесях с оксидами железа, из возможных реакций получения структуры граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  была выбрана реакция взаимодействия гематита и оксида иттрия:  $3/2\text{Y}_2\text{O}_3 + 5/2\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [40, 41].

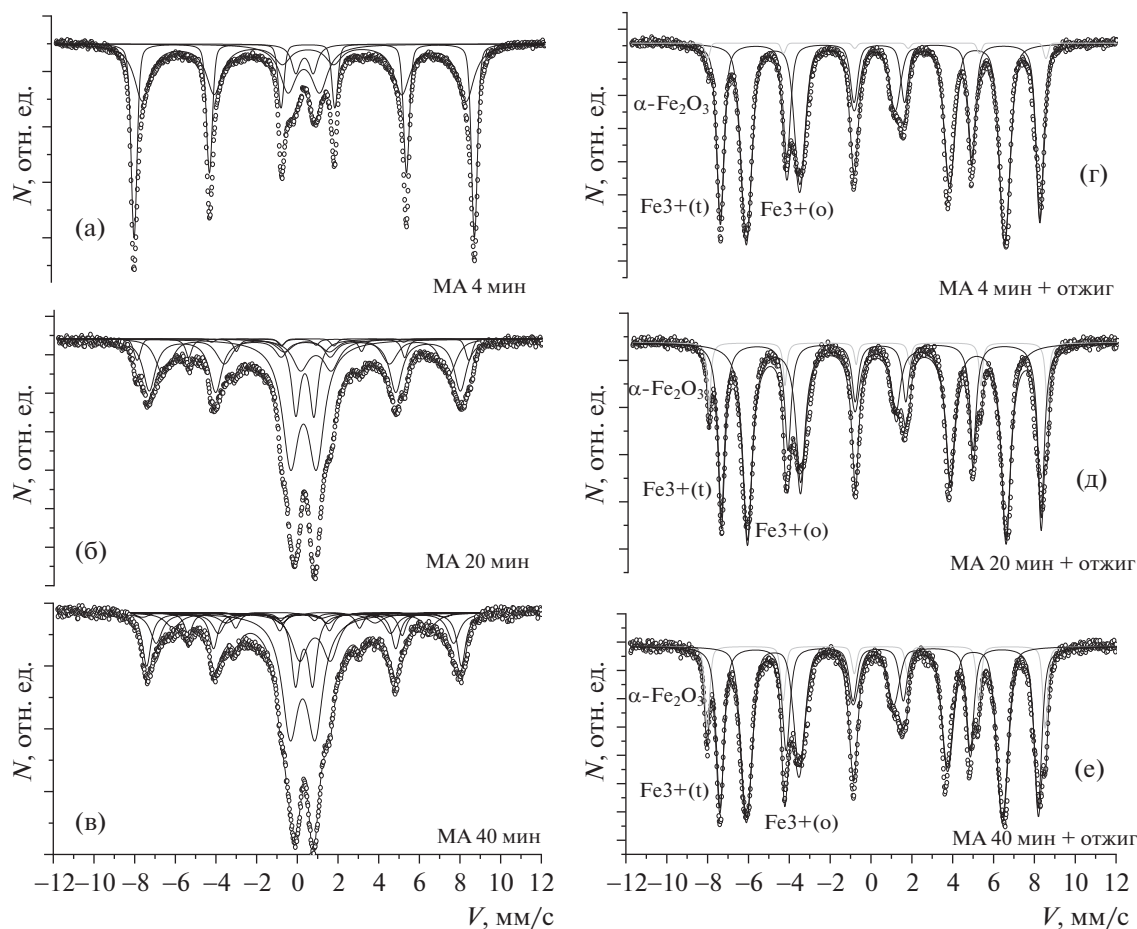
Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что в результате совместной активации с увеличением времени взаимодействия формируется композит, содержащий оксиды железа и смешанные оксиды железа и иттрия (рис. 6а–6в). Отжиг этих прекурсоров при температуре  $1150^\circ\text{C}$  приводит к формированию фазы граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (рис. 6г–6е).

Установлено, что присутствие в механокомпозитном прекурсор оксидов железа и ортоферрита иттрия коррелирует с количеством примесной фазы гематита в отожженных образцах.

Показано, что только кратковременная активация смеси, создающая большую контактную поверхность между частицами оксида железа и иттрия, позволяет при отжиге получить наименьшее количество примесной фазы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематические исследования механохимического взаимодействия в различных системах (от простых бинарных до многокомпонентных, многофазных и композитных) позволили выявить особенности формирования наноструктурного состояния в механокомпозитах и его влияния на функциональные свойства.



**Рис. 6.** Мессбауэровские спектры механокомпози́тов-прекурсоров  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных после 4, 20 и 40 мин МА (а–в) и частиц иттриевого феррита  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , полученных в результате отжига прекурсоров (г–е).

Выбор объектов исследования — систем на основе железа — оказался удачным с точки зрения практического применения мессбауэровской спектроскопии в прикладных областях в дополнение к традиционным методам рентгенодифракции, электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Для анализа результатов применялись известные к настоящему времени теоретические подходы, основанные на моделях сплавообразования элементов с различными типами взаимодействия, термодинамических основ взаимодействия элементов, моделях наноструктурного состояния вещества и влияния размерного фактора на физико-химические свойства, роли аморфизации в достижении наноструктурного состояния вещества, факторах, влияющих на пределы минимального размера зерна и состоянии зернограницных и межграницных областей. Методические работы по изучению простых систем позволили систематизировать ряд закономерностей, давших возможность разработать стратегию анализа сложных нанокompозитных систем.

Авторы выражают благодарность коллегам, принимавшим участие на разных этапах работ, А.П. Бариновой, Е.Т. Девяткиной, С.В. Восмеринову, Э.Е. Левину.

Работа выполнена при поддержке Программы развития экспериментальной приборной базы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / Отв. ред. Ломовский О.И. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 469 с.
2. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах / Отв. ред. Аввакумов Е.Г. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
3. Киселева Т.Ю., Новакова А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 8. С. 1132.  
<https://doi.org/10.3103/S1062873815080122>

4. Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф. и др. // Поверхность. Рентген., нейтр. и синхротр. исследования. 2004. № 3. С. 105.
5. Kiseleva T.Yu., Novakova A.A., Grigorieva T.F. et al. // J. Alloys Compd. 2004. V. 383. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.015>
6. Novakova A.A., Grigoreva T.F., Kiseleva T.Yu. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434–435. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.102>
7. Киселева Т.Ю., Гостев Д.В., Потапкин В.Б. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, Астрономия. 2008. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.1007/s11972-008-1011-8>
8. Витязь П.А., Ковалева С.А., Киселева Т.Ю. и др. // Изв. национальной академии наук Беларуси. 2012. № 1. С. 5.
9. Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Ковалева С.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 6. С. 607. <https://doi.org/10.1134/S0031918X12060075>
10. Kiseleva T., Levin E., Novakova A. et al. // Proceed. Tenth Bi-National Workshop 2011 “The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials. Ariel. 2011. P. 1.
11. Grigor’eva T.F., Kiseleva T.Yu., Kovaleva S.A. et al. // Russian Metallurgy (Metally) 2021. V. 11. P. 1433. <https://doi.org/10.1134/S0036029521110057>
12. Kiseleva T., Levin E., Novakova A. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13477. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2227-2>
13. Kiseleva T., Zhuludev S., Novakova A. et al. // Compos. Struct. 2016. V. 138. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.11.030>
14. Kiseleva T.Yu., Zhuludev S.I., Novakova A.A. et al. // Solid State Phenomena. 2015. V. 234. P. 607. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.607>
15. Zhuludev S.I., Kiseleva T.Yu. // Hyperfine Interactions. 2014. V. 226. P. 375. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0957-8>
16. Kiseleva T.Yu., Zhuludev S.I. et al. // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. № 12. P. 1110. <https://doi.org/10.1134/S1063785013120201>
17. Kiseleva T., Novakova A., Zimina M. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 217. P. 012106. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012106>
18. Polyakov A.O., Kiseleva T.Yu., Novakova A.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 217. P. 012081. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012081>
19. Киселева Т.Ю., Поляков А.О., Новакова А.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2011. № 10. С. 1.
20. Kiseleva T.Yu., Novakova A.A., Chistyakova (Zimina) M.I. et al. // Solid State Phenomena. 2009. V. 152–153. P. 25. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.25>
21. Grigoryeva T.F., Novakova A.A., Kiseleva T.Yu. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 144. P. 012076. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/144/1/012076>
22. Falkova A., Novakova A., Kiseleva T. et al. // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.057>
23. Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Григорьева Т.Ф. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 11.
24. Жорник В.И., Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А. и др. // Докл. Национальной академии наук Беларуси. 2022. Т. 66. № 3. С. 365.
25. Kiseleva T.Yu., Novakova A.A., Grigorieva T.F. Proceed. of 12-th bi-national workshop “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials”. Chernogolovka. 2013. P. 208.
26. Kiseleva T., Novakova A., Gendler T. // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 139. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.170.139>
27. Киселева Т., Лецко А., Талако Т. и др. // Российские нанотехнологии. 2015. № 3–4. С. 44. <https://doi.org/10.1134/S1995078015020123>
28. Kiseleva T., Letsko A., Talako T. et al. // Hyperfine Interactions. 2018. V. 239. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10751-018-1490-6>
29. Kiseleva T.Yu., Letsko A.I., Talako T.L. et al. Proceed. of the fourteenth Bi-national workshop “The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials”. Ariel. W.S. 2015. P. 35.
30. Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Фалкова А.Н. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2008. № 4. С. 61.
31. Григорьева Т.Ф., Талако Т.Л., Новакова А.А. и др. // Фунд. проблемы совр. материаловедения. 2007. № 3. С. 26.
32. Григорьева Т.Ф., Новакова А.А., Ворсина И.А. и др. // Труды X Междунар. конф. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”. Ростов-на-Дону, Лоо. 2007. Т. 1. С. 43.
33. Grigoryeva T.F., Talako T.L., Novakova A.A. et al. Proceed. Of the Tenth Bi-national Workshop “The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials”, Ariel. 2007. P. 139.
34. Киселева Т., Новакова А., Фалкова А. и др. // Неорг. материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 827.
35. Novakova A., Khenkin L., Kiseleva T. et al. // Hyperfine Interactions 2009. V. 189. № 1–3. P. 105. <https://doi.org/10.1007/s10751-009-9934-7>
36. Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Витязь П.А. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 5. С. 483. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180505>
37. Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Жорник В.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 95. <https://doi.org/10.1134/S0367676518070220>
38. Kiseleva T., Grigoreva T., Tyapkin P. et al. // Hyperfine Interactions. 2021. V. 242. P. 57. <https://doi.org/10.1007/s10751-021-01770-2>
39. Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф. // Матер. междунар. симпоз. Перспективные материалы и технологии. Минск, 23–27 августа 2021 г. / Под. ред. Рубаника В.В. Минск. 2021. С. 180.
40. Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф., Лазарева Е.В. и др. // Сб. тр. “Актуальные проблемы прочности” / Под ред. Алифанов А.В., Рубаника В.В. Минск: УП ИВ Минфина, 2022. С. 460.
41. Bakker H. Enthalpies in Alloys. Switzerland: Trans. Tech. Publications Ltd., 1998. 78 p.