

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

**ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

На правах рукописи

ФАЛКОВА Александра Николаевна

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ МЕХАНОСИНТЕЗЕ И  
ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe-Al(Ga)-O**

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник

А.А. Новакова

Москва– 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	8
§1.1 Исследование структуры и свойств граничной области зерен в нанокристаллических материалах.....	10
§1.2 Методы получения нанокомпозитов интерметаллид/оксид на основе оксидов Al, Ga, Cr.....	13
§1.2.1 Механическая активация и механосинтез нанокомпозитов в процессе механического размола.....	14
§1.2.2 Структурные превращения, происходящие при механическом размолении многокомпонентных смесей.....	20
§1.2.3 Процесс восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе механоактивации при добавлении металла-восстановителя.....	24
§1.2.4 Механохимическое восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в высокоэнергетической шаровой мельнице без добавления металла-восстановителя.....	25
§1.2.5 Восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при его измельчении с железом и алюминием.....	27
§1.2.6 Получение нанокомпозитов химическими методами.....	29
§1.3 Разновидности углеродных нанотрубок и методы их синтеза.....	31
§1.3.1 Одностенные нанотрубки.....	32
§1.3.2 Многостенные нанотрубки и нановолокна.....	33
§1.3.3 Методы синтеза углеродных нанотрубок. Роль металлических катализаторов в процессе образования углеродных нанотрубок.....	35
§1.3.4 Электродуговой синтез.....	35
§1.3.5 Пиролитический синтез углеводородов.....	37
§1.4 Механизмы образования нанотрубок.....	40
§1.5 Взаимодействие графита с переходными металлами.....	45
§1.6 Постановка задачи.....	46
<b>ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	47

§2.1 Приготовление образцов для исследования.....	47
§2.2 Мессбауэровская спектроскопия.....	51
§2.2.1 Изменение параметров мессбауэровских спектров при уменьшении размеров частиц. Явление суперпарамагнетизма.....	51
§2.2.2 Структурные и мессбауэровские параметры исследуемых окисных соединений железа.....	54
§2.3. Просвечивающая электронная микроскопия.....	57
§2.4. Рентгеновская дифракция.....	57
§2.5. ИК-спектроскопия.....	58
<b>ГЛАВА III. Структурные превращения оксида железа <math>Fe_2O_3</math> при восстановлении его алюминием в процессе механического размола.....</b>	<b>61</b>
<b>ГЛАВА IV. Механосинтез в системах <math>Fe_2O_3 - Ga</math> и <math>Fe_2O_3 - Ga - Fe</math>.....</b>	<b>71</b>
§4.1 Исследование кинетики восстановления в исходной стехиометрической смеси $Fe_2O_3-Ga$ .....	73
§4.2 Исследование кинетики процесса восстановления после добавления Fe в исходную стехиометрическую смесь $Fe_2O_3-Ga$ .....	77
§4.3 Обсуждение результатов.....	82
Глава V. Структурные и фазовые превращения, происходящие в результате механического размола и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системах Fe-Al и Fe-Al- $Cr_2O_3$ .....	86
§5.1 Механический размол и СВС в системе Fe-Al.....	86
§5.2 Механический размол и СВС в системе Fe-Al- $Cr_2O_3$ .....	93
<b>Глава VI. Влияние методики приготовления композитов Fe-Al-O на их фазовый состав, морфологию и каталитические свойства.....</b>	<b>97</b>
<b>Глава VII. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>107</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>111</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  находят широкое применение в современной технике благодаря уникальному сочетанию своих свойств: износостойкости, огнеупорности, теплопроводности и химической инертности. На основе этих керамик создается широкий спектр высококачественных материалов для электроники, электротехники, машиностроения и ряда других отраслей промышленности. Упрочнение хрупкой керамики интерметаллическими фазами рассматривается в современных технологических процессах как возможность получения материалов с улучшенными свойствами.

Стоит отметить, что физические и химические свойства получаемых керамических матриц в значительной степени определяются свойствами нанокompозитов, используемых в качестве прекурсоров для их синтеза. В этой связи особенно актуальным является исследование структурных превращений, которые происходят в процессе синтеза подобных нанокompозитов. Данная информация может быть использована в дальнейшем для оптимизации методик их получения.

### **Цель работы**

Целью диссертационной работы является исследование особенностей процесса синтеза нанокompозитов интерметаллид/оксид в зависимости от выбранной методики получения, относительных концентраций исходных компонентов смеси. Для этого надо провести исследование структурных и фазовых превращений, происходящих на разных этапах механосинтеза в системах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga--Fe}$ ,  $\text{Fe--Al}$  и  $\text{Fe--Al--Cr}_2\text{O}_3$  в зависимости от относительных концентраций исходных компонентов смеси и времени размола. Также надо исследовать влияние исходной взаимной концентрации  $\text{Fe:Al}$  на структурное и фазовое состояние нанокompозитов  $\text{Fe--Al--O}$ , синтезированных химическим методом, включающим в себя этап химического диспергирования (совместного осаждения солей  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$  с

получением гидроксидов) и этап восстановления, когда полученные гидроксидные соединения восстанавливаются при нагреве в атмосфере водорода. Отдельно следует исследовать возможность применения полученных нанокompозитов в качестве катализаторов в процессе пиролитического синтеза углеродных нанотрубок.

Применение комплексной методики исследования (мессбауэровская спектроскопия, электронная просвечивающая микроскопия (ПЭМ), рентгендифракционный анализ, ИК-спектроскопия) даст возможность провести количественный фазовый анализ компонентов смеси и получить наиболее полное представление о структурных и фазовых превращениях, происходящих на различных стадиях синтеза нанокompозитов.

### **Научная новизна**

Впервые методом мессбауэровской спектроскопии проведено детальное исследование кинетики процесса восстановления окисла Fe металлами Al, Ga, Fe, происходящего в ходе механоактивации в системах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga-Fe}$ ,  $\text{Fe-Al}$  и  $\text{Fe-Al-Cr}_2\text{O}_3$  в зависимости от относительных концентраций исходных компонентов смеси и времени активации.

Для системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  выявлены оптимальные условия (взаимные концентрации исходных веществ и время механоактивации), при которых происходит формирование гомогенной смеси интерметаллид/оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Впервые проведено детальное сравнение результатов механосинтеза, полученных для систем  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga-Fe}$  с результатами по системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ .

Проведено сравнение кинетики процессов получения нанокompозитов Fe-Al-O при механосинтезе в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  и при использовании химического метода синтеза, сочетающего этапы химического диспергирования и восстановления.

В случае композитов Fe-Al-O, полученных химическим методом, отдельно исследовано влияние взаимной концентрации исходных

компонентов смеси на каталитические свойства финальных композитов, используемых при получении углеродных нанотрубок в пиролитическом синтезе.

### **Научная и практическая ценность**

1. Проведенное исследование структурных и фазовых превращений позволило определить факторы, препятствующие протеканию процесса восстановления в полной мере в системах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga--Fe}$ .
2. Для системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}$  определены оптимальные взаимные концентрации исходных компонентов, для которых финальный композит представляет собой однородную смесь интерметаллид/оксид.
3. Показано, что для систем  $\text{Fe--Al}$  и  $\text{Fe--Al--Cr}_2\text{O}_3$  сочетание высокоэнергетического размола и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет довести до конца процесс взаимодействия между компонентами смеси и получить нанокompозит  $\alpha\text{-Fe(Cr,Al)/Fe}_{0.7-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}/\text{Al}_2\text{O}_3$
4. В случае композитов  $\text{Fe--Al--O}$ , полученных химическим методом, определены оптимальные взаимные концентрации исходных компонентов смеси для создания эффективных нанокompозитов, которые могут быть использованы в качестве катализаторов в процессе пиролитического синтеза углеродных нанотрубок.
5. Все проведенные исследования могут быть использованы для оптимизации технологических процессов получения функциональных нанокompозитов.

### **Основные положения, вынесенные на защиту**

Детальное исследование структурных превращений, происходящих на различных этапах получения нанокompозитов в ходе механосинтеза в системах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga--Fe}$ ,  $\text{Fe--Al}$  и  $\text{Fe--Al--Cr}_2\text{O}_3$ , а также в ходе получения композитов  $\text{Fe--Al--O}$  химическим методом.

Результаты исследования различных факторов, влияющих на скорость процесса восстановления, на морфологию и фазовый состав финальных нанокompозитов, а также на их каталитические свойства (в случае композитов, полученных химическим методом).

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: 10-ой международной конференции «Ломоносов-2007» (2007 г., Москва, Россия); национальных конференциях по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем **РСНЭ-НБИК** (2007 г., 2009 г. Москва, Россия); 14<sup>th</sup> International Symposium on Metastable and Nano- Materials **ISMANAM-2007** (2007, Corfu, Greece); III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, **IC-CCPCM'2008** (2008, Москва, Россия); 16<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements **SCTE-2008** (2008, Dresden, Germany); международной конференции **CALPHAD XXXVIII** (2009, Prague, Czech Republic); III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» **FNM-2010** (2010, Суздаль, Россия); International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials **ACIN 2011** (2011, Namur, Belgium).

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 15 печатных работах: 6 статьях (из них 5 в журналах, входящих в список ВАК) и 9 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включая 47 рисунков и 12 таблиц, и состоит из введения, семи глав, списка литературы из 173 наименований. Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ им М.В. Ломоносова.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Одной из актуальных проблем физики твердого тела является исследование нанокристаллического состояния вещества, которое своим атомным упорядочением в значительной степени отличается от поликристаллического и аморфных состояний [1]. Нанокристаллические материалы состоят из множества поликристаллитов, размер зерна которых может колебаться от 5 нм до 100 нм. При этом от 10% до 50% атомов расположены в приграничных областях зерен, что обуславливает значительное изменение их структуры и физико-химических свойств [2].

В случае, когда размеры частицы вещества соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими размерность длины (например, длина свободного пробега электрона, длина волны де Бройля, характерный размер магнитного домена и т.д.), то у вещества могут проявиться соответствующие физические свойства [3]. Как показали многочисленные эксперименты, с уменьшением размера частиц вещества до 5 – 50 нм происходит резкое изменение его магнитных [4 – 9], механических [10 – 13], оптических [14 – 18] и каталитических [19, 20] свойств.

В частности, уменьшение размера частиц до некоторого критического размера (1 – 10 нм) может приводить к переходу в суперпарамагнитное состояние [21].

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением структуры вещества. Это может проявляться как в изменении межплоскостных расстояний, так и в переходе к другому типу упаковки атомов. Электронографические исследования висмута и бериллия, проведенные в работе [22], показали, что наноразмерные частицы этих металлов имеют кубическую структуру, в то время как в массивном состоянии эти металлы имеют ГПУ решетку. В работе [23], используя метод электронной дифракции, было показано, что параметр решетки наночастиц серебра диаметром 3.1 нм на 0.7% меньше соответствующего параметра для

массивного Ag. Аналогично, уменьшение диаметра частиц Al с 20 нм до 6 нм приводит к уменьшению периода решетки на 1.5%.

Подобные размерные эффекты могут быть вызваны тем, что с уменьшением размера частиц вклад поверхностной энергии  $F_s$  в общую свободную энергию  $F = F_s + F_v$  увеличивается ( $F_v$  – это объемный вклад в свободную энергию). Поэтому если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза А ( $F_v^{(A)} < F_v^{(B)}$ ), то при уменьшении размера вклад в свободную энергию от поверхностных атомов может стать доминирующим и при достаточно малых размерах частиц устойчивой фазой будет уже фаза В (т.е.  $F_v^{(B)} + F_s^{(B)} < F_v^{(A)} + F_s^{(A)}$ ).

Состояние с минимальной полной свободной энергией является более выгодным. Поэтому в случае, когда поверхностная энергия сравнима по порядку величины с объемной составляющей, становится более выгодной деформация кристалла, снижающая вклад поверхностной энергии. Это может быть достигнуто изменением кристаллической структуры наночастицы по сравнению со структурой массивного образца. Поскольку поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительными с точки зрения минимизации поверхностной энергии становятся структуры типа ГПУ и ГЦК, что и подтверждается результатами экспериментов. Уменьшение периода решетки в случае наноразмерных частиц по сравнению с массивным веществом может стать следствием нескомпенсированности разорванных межатомных связей атомов на поверхности частицы в отличие от атомов, находящихся внутри частицы. В результате этого происходит сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы.

## **§1.1 Исследование структуры и свойств граничной области зерен в нанокристаллических материалах**

В настоящее время наиболее эффективными технологиями получения консолидированного нанокристаллического состояния вещества являются механический размол вещества (приводящий к уменьшению размера зерна в поликристаллах до 5 – 10 нм) и химический метод, включающий в себя этап химического диспергирования (совместного осаждения солей металлов с получением гидроксидов) и этап восстановления, когда полученные гидроксидные соединения восстанавливаются при нагреве в атмосфере водорода.

Структура границ раздела нанокристаллов определяется типом межатомных взаимодействий и ориентацией соседних кристаллитов относительно друг друга. В результате, атомы, принадлежащие границам раздела, имеют существенно иное ближайшее окружение нежели, атомы, находящиеся внутри кристаллитов. В этой связи мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее чувствительных методов исследования структуры граничных областей [24 – 27]. В случае исследования магнитоупорядоченной системы наиболее чувствительными к изменению структурного состояния характеристиками мессбауэровского спектра являются эффективные магнитные поля на атомах железа. Таким образом, исследуя распределение эффективных магнитных полей, исследователь может определять самые незначительные структурные изменения, такие как, например, начало процессов кристаллизации [28, 30] и расслоение аморфной структуры [29].

Одним из первых исследований структуры приграничных областей в нанокристаллических материалах является исследование, проведенное У. Гонзером [31]. В рамках этой работы проводились исследования нанокристаллического железа, полученного методом конденсации в инертном газе с последующим компактированием в высоком вакууме при давлении 5 ГПа. Оценка размеров частиц по результатам просвечивающей

электронной микроскопии показала, что средний размер кристаллитов, составляющих компактированное железо, равен 6 нм. Результаты математической обработки Мессбауэровского спектра, полученного при температуре 77 К, приведено в таблице 1. Спектр был описан двумя секстетами. Сверхтонкие параметры одного их секстетов совпадали с параметрами, отвечающими кристаллическому железу. Параметры же второго секстета существенно отличались от этих параметров.

Таблица 1. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра нанокристаллического компактированного железа с размером зерна 6 нм, полученного при  $T = 77\text{ K}$  [31]

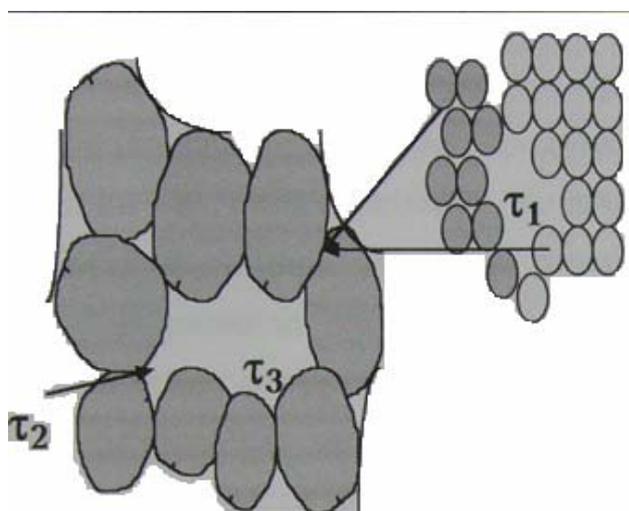
	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Сверхтонкое магнитное расщепление $H$ , кЭ	Ширина линии $\Gamma$ , мм/с
Секстет 1	0.10	343	0.32
Секстет 2	0.14	351	1.60

Авторами было сделано предположение о том, что изменения сверхтонких параметров второго секстета могут быть объяснены, исходя из представлений об уменьшенной электронной плотности границы. Действительно, увеличение изомерного сдвига может быть связано с уменьшением электронной плотности в граничной области, а рост величины сверхтонкого магнитного поля может быть объяснен увеличением расстояний между атомами, являющимися ближайшими соседями, и увеличением значения магнитного момента, приходящегося на один атом. Это полностью согласуется с представлением об уменьшенной плотности атомов, находящихся в граничной области.

В работе *Fultz et al.* [32] методами мессбауэровской микроскопии и магнитных измерений были исследованы свойства граничной области размолотого железа. Долю атомов, находящуюся в граничной области, оценивали по относительной площади соответствующего ей подспектра. Было показано, что подспектр, отвечающий граничной области, наблюдается при размерах зерен менее 12 нм и площадь под ним составляет 10% от

площади всего спектра. После проведения ряда отжигов доля атомов, находящихся в граничной области, снижается до полного исчезновения.

Результаты исследований, представленные в работе [33], показали, что границы раздела нанокристаллических материалов могут содержать три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансионные агломераты или образующиеся в тройных стыках кристаллитов нанопоры (см. рис. 1). В работе [34] было проведено исследование вакансий в наночастицах металлов методом аннигиляции позитронов. Данная методика является наиболее надежной при изучении свободных объемов в нанокристаллических материалах [35].



**Рис. 1.** Двумерная модель нанокристаллического материала с микроскопическими свободными объемами, обнаруженными методами аннигиляции позитронов [35]

В бездефектных металлах позитроны аннигилируют, находясь в свободном состоянии, с характерным временем жизни порядка 100 пс. Захват позитронов вакансиями или порами приводит к увеличению времени жизни позитронов. Таким образом, по величине времени жизни позитрона можно судить о типе дефекта: чем больше размер дефекта, тем больше величина времени жизни позитрона. Применение этой методики позволило обнаружить существование вакансий и наноразмерных пор в нанокристаллических металлах Cu, Mo, Pd, Ni, Fe и Al [35]. В полученных

спектрах времени жизни позитронов обычно можно выделить две высокоинтенсивные и одну менее интенсивную составляющие с интенсивностями  $I_1, I_2, I_3 = 1 - I_1 + I_2$ , которым соответствуют времена жизни  $\tau_1, \tau_2$  и  $\tau_3$ . Время жизни  $\tau_1$  по величине сравнимо с временем жизни позитронов в решеточных моновакансиях крупнозерновых металлов. Размер этих вакансий соответствует одному или двум удаленным атомам. Принадлежность этих вакансий границам раздела, а не кристаллитам доказывается тем, что даже после отжига при температуре выше температуры отжига решеточных моновакансий время жизни  $\tau_1$  по-прежнему присутствует в спектре. Аннигиляция позитронов на порах, размер которых соответствует примерно 10 удаленным атомам, характеризуется временем  $\tau_2$ . Наибольшее время жизни позитронов  $\tau_3$  соответствует аннигиляции позитронов в порах, размер которых близок к размеру кристаллита.

Согласно данным, полученным методом электронной микроскопии высокого разрешения, атомы границ раздела в наноматериалах, как и в случае обычных поликристаллов, испытывают влияние только двух соседних кристаллитов. При этом плотность атомов в межкристаллических границах оказалась практически такой же, как и в кристаллах [36].

## **§1.2 Методы получения нанокompозитов интерметаллид/оксид на основе оксидов Al, Ga, Cr**

Керамика на основе  $Al_2O_3, Ga_2O_3, Cr_2O_3$  благодаря уникальному сочетанию свойств (высокая механическая прочность, твердость, износостойкость, огнеупорность, теплопроводность, химическая инертность) широко применяется в современной технике. На основе этой керамики создается широкий спектр высококачественных материалов для электроники, электротехники, машиностроения и ряда других отраслей промышленности. Для улучшения механических характеристик, технологических свойств и получения заданной микроструктуры практически все используемые в настоящее время керамические материалы содержат различные

модифицирующие добавки. Упрочнение хрупкой керамики интерметаллическими фазами рассматривается в современных технологических процессах как возможность получения новых материалов с улучшенными свойствами. Использование наноразмерных интерметаллических включений в пористых керамических матрицах позволяет достигать уникальных механических высокотемпературных свойств наряду с прозрачностью этих материалов к СВЧ излучению.

Одним из наиболее эффективных способов получения нанокompозитов интерметаллид/оксид в настоящее время является комплексная методика, сочетающая в себе **механоактивацию/механосинтез** с последующим возможным применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Другая методика основывается на применении **химического метода**, включающего в себя этап химического диспергирования (совместного осаждения солей металлов с получением гидроксидов) и этап восстановления, когда полученные гидроксидные соединения восстанавливаются при нагреве в атмосфере водорода. Для оптимизации процесса синтеза нанокompозитов в настоящее время остаются актуальными вопросы поиска способов регулирования структуры конечного продукта и скоростей протекания процессов, приводящих к образованию нанокompозитов.

### **§1.2.1 Механическая активация и механосинтез нанокompозитов в процессе механического размола**

Физико-химические явления, происходящие при механическом размоле на контакте трущихся частиц размалываемого вещества, шаров и стенок мельницы, не только создают благоприятные условия для достижения нанокристаллического состояния вещества. В результате образования огромной активной поверхности происходит увеличение химической активности измельчаемых веществ. Таким образом, открывается путь к модифицированию условий, в которых обычно протекают химические

реакции либо путем изменения активности измельчаемых веществ (механическая активация увеличивает скорости реакции, понижая температуры реакций порошков), либо путем инициирования химических реакций в процессе измельчения (механохимия).

Практически все мельницы, используемые в экспериментах по механосинтезу, являются вариантами шаровой мельницы – контейнер из упрочненной стали или карбида вольфрама, в который закладываются шары того же материала, что и контейнер, и измельчаемое вещество. Основное отличие заключается в способе движения контейнера с шарами (планетарное движение, вибрация, продувка газом и т.п.). Свойства продуктов размола, такие как распределение частиц по размерам, степень их разупорядочения или аморфизации, определяются условиями размола: типом и материалом мельницы, загрузкой мельницы, отношением массы шаров к массе порошка, временем размола, частотой вращения или вибрации мельницы, атмосферой и температурой, при которых производится размол (см. рис. 2).

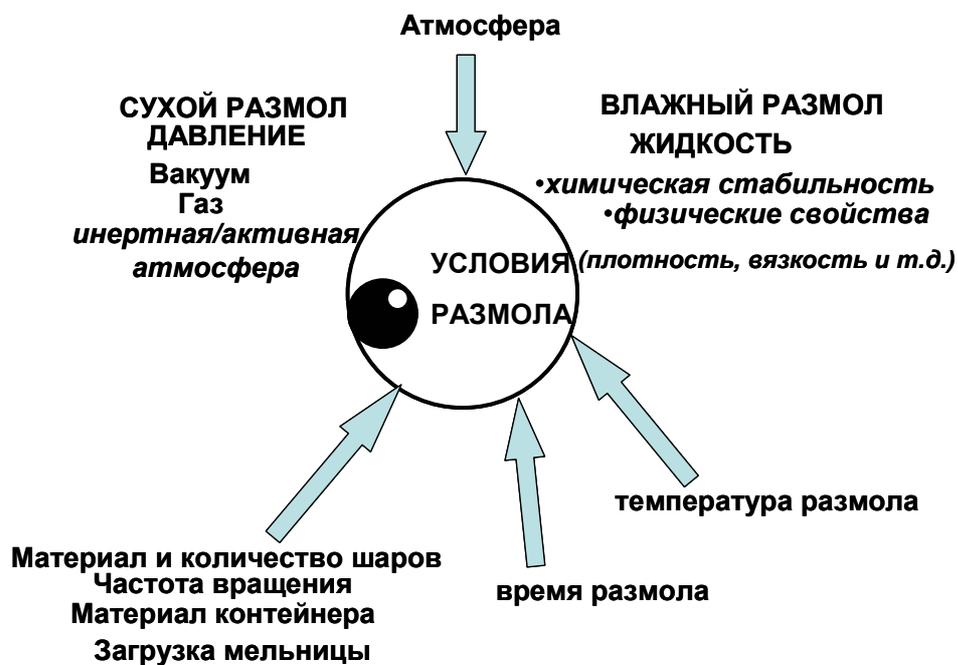


Рис. 2. Факторы, оказывающие влияние на условия размола [37]

Понятия высокоэнергетического и низкоэнергетического размол определяются соотношениями масс шаров и порошковой смеси. Так низкоэнергетическим называется размол, проходящий при соотношениях 3:1 ÷ 7:1; высокоэнергетический размол – при соотношениях 10:1 ÷ 20:1 [38–39]. Физические свойства размалываемого материала изменяются во времени и окончательное количество энергии, переданное «зернам», напрямую зависит от времени размол [40]. Известно, что с увеличением времени размол могут наблюдаться «эффекты насыщения», например, стабилизация структуры или размера частиц. Большое влияние на процесс диспергирования оказывает среда, температура и добавки поверхностно-активных веществ [41].

Присутствие большого числа факторов, влияющих на ход размол, может частично объяснить, почему теоретическая проблема предсказания неравновесных фазовых переходов при измельчении находится еще в стадии обсуждения.

Механический размол твердых тел сопровождается целым комплексом физико-химических явлений, происходящих в области непосредственного контакта между размалываемыми частицами и приводящих к изменениям в структурах исходных веществ. К таким явлениям относятся процессы массопереноса и диффузии, вызванные интенсивной пластической деформацией, увеличение химической активности веществ, локальные вспышки температур до  $10^3$  К и давлений до  $15 \cdot 10^8$  Па на площади порядка 1 – 2 межатомных расстояний. При упругой пластической деформации твердых тел происходит образование неравновесных структурных дефектов различного типа. Это могут быть дефекты, локализующиеся в пределах микроструктуры (например, смещенные из положения равновесия атомы, напряженные и деформированные связи, точечные дефекты и т.д.), или дислокации и макроскопические дефекты типа трещин и границ раздела между элементами структуры (одномерные и двумерные дефекты) и др. При этом дефекты второго типа являются менее энергоемкими, более

устойчивыми, и поэтому играют более существенную роль в процессах течения твердых тел. Типичными двумерными дефектами являются области несогласованности в местах соприкосновения соседних зерен. Экспериментальные измерения энергии межзеренных границ дают значения в пределах от 0.1 до 1 Дж/м<sup>2</sup>, в зависимости от состава и ориентировки соседних зерен. Предельно возможное количество энергии, запасенной за счет поверхностной энергии и энергии межзеренных границ, находится на уровне теплоты плавления неорганических веществ (10 – 150 Дж/моль) [41].

Явления переноса могут существенно ускоряться в процессе диспергирования. При этом, как было показано в работе [41], они могут реализовываться двумя способами. Первый способ заключается в перемещении частиц в объеме или на поверхности вещества, что характерно для развития деформации. Второй способ заключается в перемещении вещества по диффузионному пути, т.е. по движущимся вакансиям. Основными «стоками» вакансий являются границы зерен, при этом время жизни вакансий может насчитывать от 20 до 300 с. Ускорение диффузии вакансий напрямую связано с увеличением их коэффициента диффузии, который вычисляется исходя из следующего уравнения:

$$\frac{D_p}{D} = 1 + \frac{\eta \cdot \tau_v \cdot D_v \cdot \varepsilon}{D} \quad (1),$$

где  $\eta$  - коэффициент пропорциональности,  $\tau_v$  - время жизни вакансий,  $\varepsilon$  - скорость деформации,  $D_v$  - коэффициент диффузии вакансий,  $D_p$  - коэффициент диффузии,  $D$  - коэффициент диффузии в деформированном материале.

В работе [42] авторы показали, что работа против сил трения высвобождается в виде тепла. При этом температура в местах контактов при трении скольжения может достигать уровня температуры плавления одного из веществ, но не выше. В случае тугоплавких веществ температурные вспышки со средним временем жизни  $10^{-4}$  с могут доходить до 1300 К,

локализуясь на площади  $10^{-7} \div 10^{-9} \text{ м}^2$ . Для оценки локальных температур авторами была предложена следующая формула:

$$\Delta T = \frac{\mu \cdot P \cdot v}{4 \cdot a \cdot I} \cdot (k_1 + k_2) \quad (2),$$

где  $\mu$  - коэффициент трения;  $P$  - сила давления, действующего на поверхность контакта;  $v$  - скорость скольжения;  $a$  - радиус контактной площади;  $I$  - механический эквивалент тепла;  $k_{1,2}$  - коэффициенты теплопроводности трущихся тел.

Причины увеличения химической активности веществ в результате диспергирования были исследованы в работе [43]. Было обнаружено, что 98% химических реакций при диспергировании ускоряются вследствие насыщения дислокациями и создания градиента напряжений вокруг них, что, в свою очередь, приводит к обрыву старых химических связей и образованию новых. Остальные 2% химических реакций ускорялись в ходе диспергирования из-за увеличения свободной поверхности. Было показано, что скорость химической реакции прямо пропорциональна плотности дислокаций, в то время как энергия активации реакции – обратно пропорциональна. Исходя из предложенной автором физической модели, все атомы на поверхности, находящиеся в поле упругих дислокаций, энергия которых достигла или превысила некоторый уровень, стремятся разорвать старые межатомные связи и образовать новые.

Описание механизмов выделения тепла при пластической деформации можно найти в работах [44, 45]. В работе [44] был предложен следующий механизм выделения тепла при пластической деформации. В областях интенсивного сдвига отдельные пары дислокаций с антипараллельными векторами Бюргерса способны аннигилировать, восстанавливая совершенную структуру и приводя тем самым к выделению энергии порядка энергии дислокации. Величина этой энергии может быть оценена по следующей формуле:

$$U = E \cdot b^2 \cdot a \quad (3),$$

где  $E$  - модуль Юнга,  $b$  - вектор Бюргерса. При этом зона выделения энергии будет иметь размеры порядка межатомного расстояния. По оценкам авторов на один атом в зоне аннигиляции приходится энергия в 0.1 эВ, что эквивалентно локальному разогреву до 1000 К.

При исследовании фазовых переходов, вызываемых высоким давлением и происходящих под влиянием измельчения, авторами работы [46] было показано, что между этими явлениями есть много общего. Так, исследуя продукты механического размол веществ с известными давлениями фазовых превращений ( $B_2O_3$  –  $18.5 \cdot 10^8$  Па,  $SiO_2$  –  $13.5 \cdot 10^8$  Па,  $PbO$  –  $5.5 \cdot 10^8$  Па), авторы обнаружили модификации, существующие при высоких давлениях. На основании полученных данных был сделан вывод о том, что давления, развивающиеся на контактных участках размалываемых частиц, могут достигать порядка  $10^9$  Па.

Таким образом, в процессе механического размола твердых смесей происходят измельчение и пластическая деформация вещества, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, а также активируется химическое взаимодействие компонентов смеси. В приграничных областях частиц вещества создается поле напряжений, релаксация которого может происходить несколькими способами: через выделение тепла, образование новой поверхности, активное образование дефектов в кристаллах, возбуждение химических реакций в твердой фазе. Способ релаксации напрямую зависит от свойств вещества, размеров и формы частиц, мощности подведенной при размоле энергии. Причем по мере увеличения мощности передаваемого веществу механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации через диспергирование и пластическую деформацию материала, приводящую к аморфизации и образованию наноструктур [3]. На рис. 3 схематично показаны физико-химические реакции твердого тела на механическое воздействие.

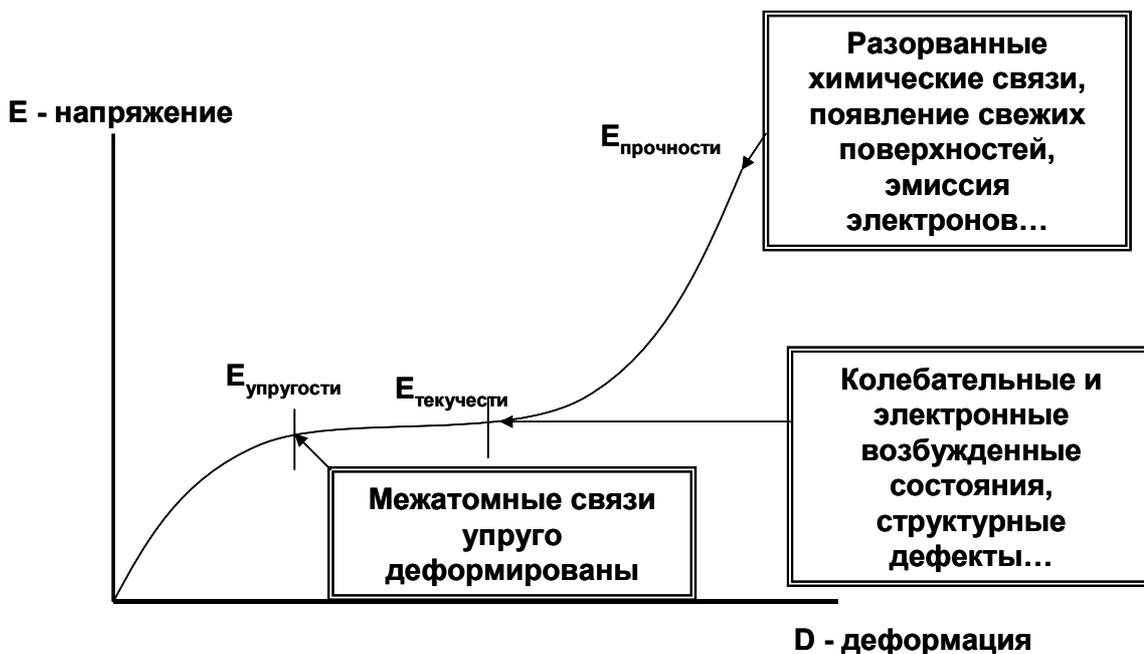


Рис. 3. Реакция твердых тел на диспергирование [47]

### §1.2.2 Структурные превращения, происходящие при механическом размоле многокомпонентных смесей

Физико-химические явления, происходящие при механическом размоле на контакте трущихся частиц размалываемого вещества, стенок мельницы и шаров, не только создают благоприятные условия для образования нанокристаллического состояния вещества, но и могут приводить к инициированию химической реакции (механического сплавления) измельчаемых веществ как друг с другом, так и со средой размола. Реакции механического сплавления сопровождаются различными структурными и фазовыми превращениями, такими, как образование новых фаз в нанокристаллическом или аморфном состоянии, расширение областей растворимости и полиморфные превращения в исходных элементах.

Для объяснения механизмов сплавления веществ в процессе механосинтеза предложен ряд моделей [48 – 54], описывающих процессы образования метастабильных твердых растворов и соединений, а также аморфизацию в бинарных системах. В работах [48 – 50] были предложены следующие идеи:

- в процессе механосинтеза происходит принудительное смешивание компонентов на атомарном уровне, вызванное деформацией, что в свою очередь приводит к гомогенизации смеси
- происходит релаксация дефектов структуры и образование новых фаз
- соотношение скоростей образования дефектов структуры при механической обработке, переход их в продукты реакции характеризуется параметром, равным отношению количества молей продуктов реакции к количеству механической энергии, необходимой для получения этих продуктов.

Авторы работ [52 – 54] предположили, что в результате многократных пластических деформаций смеси порошков и твердофазных превращений в них образуется слоистая структура. И в результате взаимной диффузии компонентов разных слоев происходит образование метастабильных и аморфных фаз.

В работе [51] было дано следующее объяснение механического сплавления. Если механические свойства элементов А и В сильно отличаются, то при их совместной деформации происходит измельчение более хрупкой фазы, скажем фазы В, и, соответственно, сдвиг предела растворимости элемента В в элементе А. При этом избыточная энергия, связанная с образованием в механоактивируемом материале таких дефектов, как дислокации, границ зерен (при размере зерна меньшем 10 нм) и вакансий, может достигать лишь 1.5 – 2.0 КДж/моль. Этой энергии явно недостаточно для образования пересыщенных растворов с сильным положительным отклонением от идеальности, энергия которых может превышать 10 КДж/моль. Было показано, что твердофазная аморфизация может происходить самопроизвольно при размере зерна меньше некоторого критического значения, задаваемого формулой:

$$R_c = \frac{1.5 \cdot g_b \cdot V_m}{G_{is}} \quad (4),$$

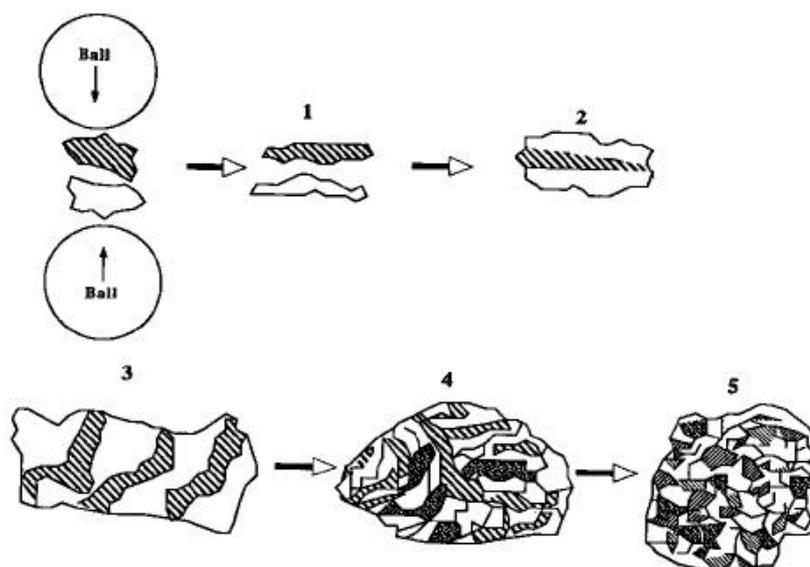
где  $g_b$  - энергия границы зерна,  $V_m$  - молярный объем,  $G_{is}$  - свободная энергия плавления.

Возможность получения аморфного состояния вещества в процессе механического размола была продемонстрирована на примере механического сплавления в системах Ni – Ti [55], Fe – Zr [56].

В работе [55] авторы называют необходимые условия, создание которых приводит к аморфизации в процессе механосинтеза: это отрицательная теплота смешения элементов и аномально быстрая диффузия одного элемента в другой.

Таким образом, предварительная механоактивация смеси порошков приводит к повышению реакционной способности компонентов смеси в результате «накачки» в них дополнительной энергии, через образование структурных несовершенств, увеличения площади реакционной поверхности и уменьшения масштаба гетерогенности системы. Это проявляется в непрерывном образовании в ходе измельчения «микрокомпозитов» - слоистых образований из исходных компонентов, с дальнейшим формированием из них новых более сложных структур. Предварительная механоактивация позволяет существенно снизить энергетический барьер, преодоление которого позволяет инициировать химическую реакцию. Все выше перечисленные факторы создают необходимые условия для инициирования твердофазных реакций, которые по своему кинетическому и термодинамическому поведению отличаются от термически инициированных. Стадии эволюции пластичных порошковых смесей в ходе механического размола представлены на рис. 4.

В процессе механоактивации пластичных порошковых смесей веществ А и В, частицы запираются между сталкивающимися шарами или между шарами и стенками камеры и подвергаются сильной пластической деформации в течение промежутков времени порядка микросекунд. Частицы неоднократно сплющиваются, дробятся и спекаются.



**Рис. 4.** Стадии образования слоистого нанокompозита при совместной механоактивации порошков А и В (заштрихован)

Дробление и спекание – два основных процесса, в ходе которых происходит постоянный обмен материей между частицами и смешивание различных элементов измельчаемых порошков. Таким образом, формируется слоистая структура конечного продукта. Смесь элементов наконец становится гомогенной, и элементы смешиваются на атомном уровне.

Механохимическое взаимодействие компонентов смесей используется для создания композиционных материалов, которые представляют собой гетерогенную систему, состоящую из двух или большего числа фаз, имеющих различную физико-химическую природу. Для такой системы характерно наличие внутренних поверхностей раздела, градиентов концентраций и механических напряжений.

Среди современных композиционных материалов широкое применение нашли керамические материалы на основе **оксида алюминия и оксида галлия**. Высокая химическая активность оксида галлия при высоких температурах открывает широкие перспективы в использовании его в качестве катализатора. Так, например, проявляемая  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  проводимость n-

типа позволяет использовать данную керамику как работающий в высокотемпературном режиме (600 - 900 °С) газовый сенсор, выявляющий присутствие в атмосфере метана [57]. Данная керамика входит как добавка в состав различных керамических групп, ее основные свойства: высокая твердость, стабильность при высоких температурах, высокое сопротивление коррозии, даже при высоких температурах, высокая теплопроводность.

Упрочнение хрупкой керамики интерметаллическими фазами рассматривается в современных технологических процессах как возможность получения новых материалов с улучшенными свойствами. Использование наноразмерных интерметаллических включений в пористых керамических матрицах позволяет достигать уникальных механических высокотемпературных свойств наряду с прозрачностью этих материалов к СВЧ излучению.

### **§1.2.3 Процесс восстановления $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ходе механоактивации при добавлении металла-восстановителя**

Одним из основных методов получения нанокompозита интерметаллид/оксид является использование механоактивированной реакции восстановления  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии различных металлов-восстановителей (Fe, Al, Ti и др.) в инертной атмосфере [37, 58-60].

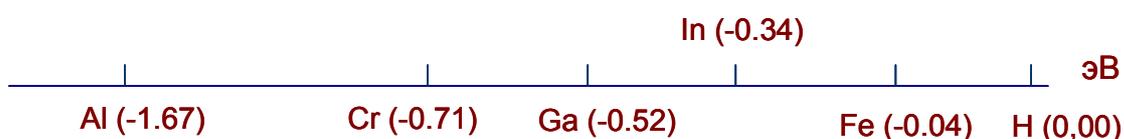
Известная высокоэкзотермическая химическая реакция восстановления оксида железа  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различными металлами-восстановителями может быть записана следующим образом [174]:



где  $\Delta\text{H}$  – теплота, выделяемая в ходе реакции, рассчитываемая в единицах  
[кДж/моль]

При этом кинетические особенности и механизм процесса восстановления во многом зависят от таких физико-химических свойств

восстановителя, как его 1) окислительно-восстановительный потенциал, 2) энтальпия смешения, 3) температура плавления и др. Основным параметром, характеризующим способность металла быть восстановителем в ходе реакции, является его окислительно-восстановительный потенциал. Чем выше абсолютное значение этой величины, тем более активным восстановителем является металл. На рис. 5 представлен окислительно-восстановительный ряд некоторых металлов, согласно которому наиболее активным восстановителем среди указанных металлов является алюминий.



**Рис. 5.** Окислительно-восстановительный ряд металлов [168]

В ходе механоактивации в присутствии восстановительной атмосферы (например, в атмосфере водорода) или металла-восстановителя (Me)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливается до  $\alpha$ -Fe через ряд промежуточных оксидов по следующей схеме:



При этом процесс восстановления на определенной стадии развития реакции может пойти в обратную сторону, т.е. в сторону вторичного окисления восстановленного Fe.

#### **§1.2.4 Механохимическое восстановление $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в высокоэнергетической шаровой мельнице без добавления металла-восстановителя**

Крайне интересными являются результаты по механохимическому восстановлению оксида железа  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при размоле в вакууме в течение 144

часов в высокоэнергетической мельнице, представленные в обзоре Кемпбелла и др. [37].

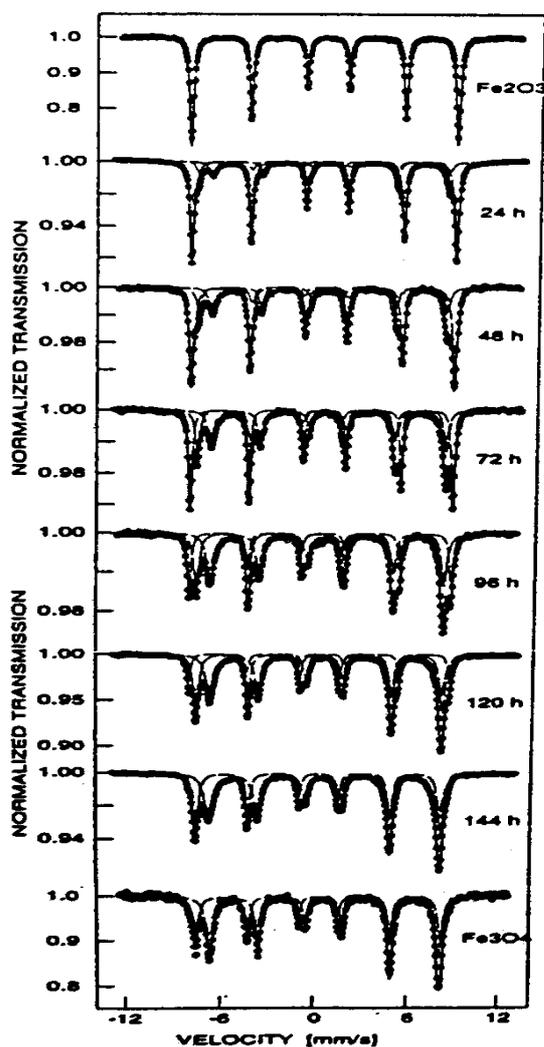


Рис. 6. Процесс восстановления  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

На мессбауэровских спектрах, полученных на различных стадиях размола (рис. 6), наблюдается уменьшение интенсивности и уширение пиков секстета, отвечающего исходному  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , с появлением в ходе дальнейшего размола сильно уширенных компонент спектра  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Таким образом, процесс восстановления начинается только после очень длительного 24-х часового размола. При этом финальная стадия размола, т.е. образование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , достигается только после 144 часов размола. Необходимо отметить, что столь длительный высокоэнергетический размол неизбежно приводит к намолу Fe с шаров и стенок камеры. Что в свою очередь создает

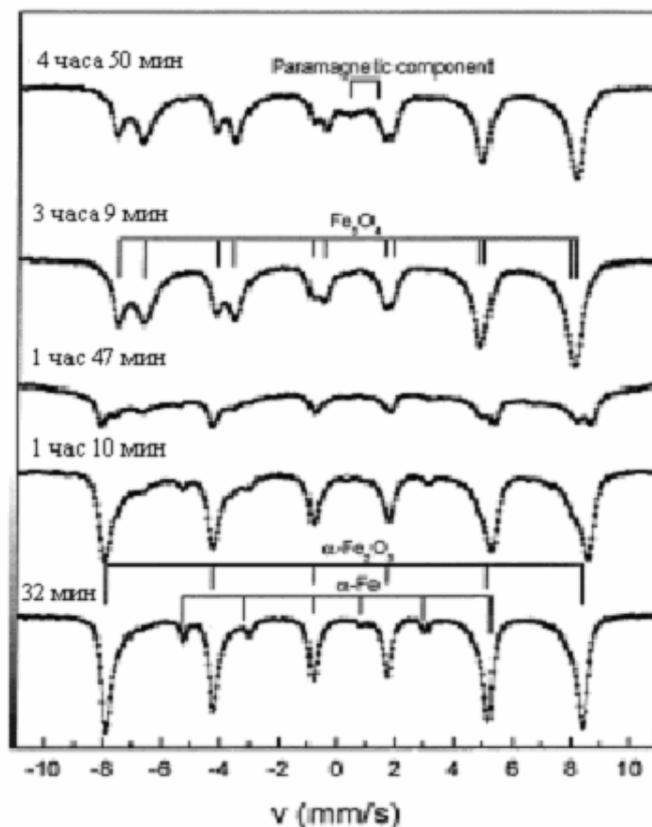
благоприятные условия для протекания реакции восстановления  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  железом с образованием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### **§1.2.5 Восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при его измельчении с железом и алюминием**

В работе *Alcala et al* [61] исследовались образцы, полученные на различных стадиях совместного измельчения порошков гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и железа в высокоэнергетической шаровой мельнице планетарного типа. Исходное соотношение порошков железа и гематита было взято в соответствии со стехиометрическими пропорциями реакции:  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1). На рис. 7 представлены мессбауэровские спектры образцов, полученных в процессе восстановления при размоле от 32 минут (спектр внизу рис. 7) до 4 часов 50 минут (спектр сверху рис. 7). Результаты, полученные авторами, говорят о том, что уже после 32 мин. размола происходит реакция (1): появляется уширение и асимметрия в форме линий секстета, отвечающего гематиту, что свидетельствует о разупорядочении его структуры и начале образования магнетита.

При дальнейшем размоле происходит уменьшение интенсивности и уширение линий секстета, соответствующего исходному гематиту. В то же время полная площадь компонентов спектра, отвечающих магнетиту, растет.

После 3 часов 9 мин размола ни гематит, ни металлическое железо обнаружены не были. Это указывает на то, что полное превращение уже произошло.



**Рис. 7.** Мессбауэровские спектры образцов, полученных в результате восстановления смеси  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}$

Однако анализ параметров мессбауэровских спектров свидетельствует об образовании нестехиометрического магнетита: уширение линий компонент октаэдрически координированных  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  объяснялось образованием в процессе размола большого количества дефектов решетки. При этом отмечалось появление парамагнитного дублета, соответствующего вюстититу (после 1 часа 10 мин), вклад которого в суммарный спектр продолжал увеличиваться в ходе размола. Это позволило авторам высказать предположение о том, что помимо преобразования гематита и железа в магнетит согласно уравнению (5), в процессе механического размола имеет место дальнейшая реакция восстановления между магнетитом и железом, которая может приводить к формированию фазы  $\text{FeO}$  (вюститита) согласно следующему уравнению химической реакции:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} \rightarrow 4\text{FeO}$ .

Известная высоко экзотермическая химическая реакция восстановления оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  алюминием



была использована для получения нанокompозитов интерметаллид-оксид в высокоэнергетичной шаровой мельнице в работах [62 - 64]. После продолжительного размола, время которого зависит от физико-химических условий измельчения конкретной мельницы, продукты реакции в разных работах представляют собой слоистые композиты, состоящие из агломератов крошечных кристаллитов, с высокой плотностью дефектов и площадью контакта. Композиты содержат наноразмерные фазы металла и оксида алюминия. При варьировании взаимной концентрации оксида железа и алюминия, а также времени размола, получают композитные смеси оксида алюминия  $Al_2O_3$  и различных интерметаллидов желез [65]. В работах [63, 66] при измельчении стехиометрической смеси  $Fe_2O_3 + 2Al$  наблюдалось образование промежуточных двойных и тройных оксидов, шпинельной структуры  $FeAl_2O_4$  (hercynite).

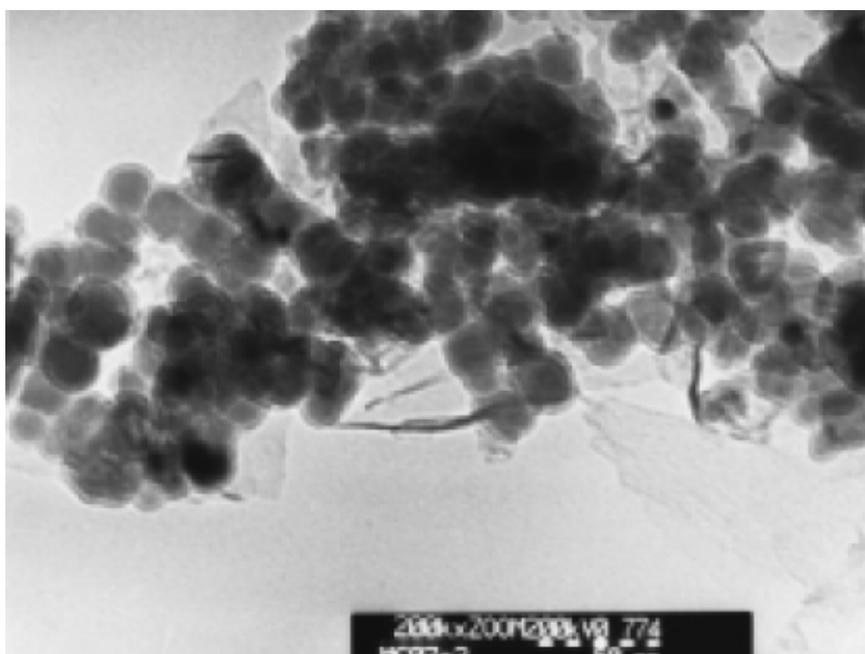
### **§1.2.6 Получение нанокompозитов химическими методами**

Как было упомянуто выше, к химическим методам получения нанокompозитов относятся комплексные методы, сочетающие в себе этап диспергирования (это может быть электролиз, совместное осаждение или термическое разложение) и этап восстановления (полученные прекурсоры нанокompозитов помещаются в восстановительную атмосферу). В рамках диспергирования можно выделить процессы формирования зародышей новых частиц, их рост и объединение.

В отличие от механосинтеза, применение химических методов синтеза дает возможность регулировать как химический состав финального нанокompозита, так и размер получаемых частиц. Среди химических методов синтеза следует выделить метод, сочетающий в себе осаждение гидроксидов металлов из растворов их солей щелочами с последующим отделением осадка и его восстановлением в атмосфере водорода [67].

В зависимости от режимов протекания реакции (в частности, температуры, pH) и параметров среды, в которой осуществляется осаждение,

химико-металлургический метод позволяет получать частицы различных размеров, форм и степени кристалличности. Так в работах [68, 69] было показано, что при восстановлении борогидратом натрия частиц  $\beta$ -FeOOH, имеющих игольчатую форму, в зависимости от режимов протекания реакции в результате могут быть получены как игольчатые частицы Fe длиной порядка 80 нм [69], так и близкие к кубической форме частицы железа размером 20-25 нм [68]. Микрофотография частиц, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), приведена на рис. 8.



**Рис. 8.** ПЭМ композитов, полученных при восстановлении борогидратом натрия частиц  $\beta$ -FeOOH

В работе [70] авторы исследовали зависимость морфологии частиц Fe, получаемых при восстановлении соли FeCl<sub>3</sub> гидро-триорганоборатом, от температуры реакционной среды, скорости перемешивания и других параметров синтеза. Было показано, что при выборе определенных условий синтеза происходит образование частиц железа, имеющих игольчатую форму, диаметром порядка 300 нм и длиной несколько микрометров. Также в этой работе, а также в ряде других было показано, что полученные с помощью этого метода нанокompозиты могут быть успешно использованы в

качестве катализаторов при выращивании углеродных нанотрубок и нановолокон [71].

### §1.3 Разновидности углеродных нанотрубок и методы их синтеза

Три наиболее распространенными аллотропными модификациями углерода являются алмаз, графит и карбин [72].

На рис. 9 представлена структура слоистого графита. Межатомное расстояние в плоскости графита равно  $1.41 \text{ \AA}$ , что практически соответствует длине химической связи в ароматическом углеводороде. Расстояние между слоями ( $3.35 \text{ \AA}$ ) соответствует взаимодействию Ван-дер-Ваальса [73].

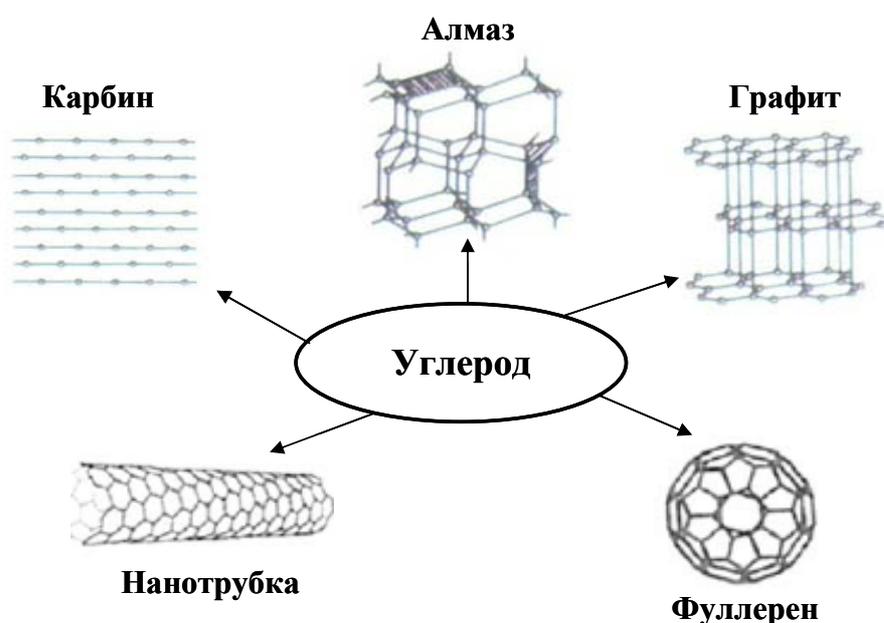
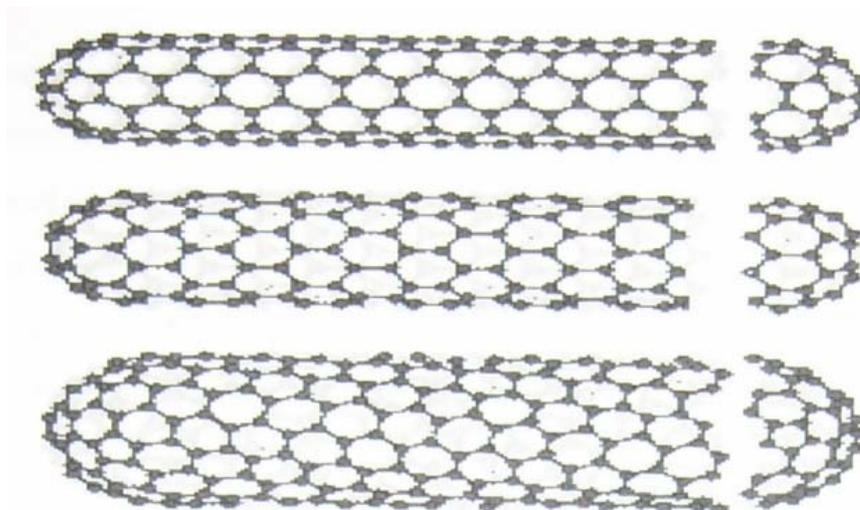


Рис. 9. Аллотропные формы углерода

Углеродные нанотрубки (УНТ) [74] – это еще одна форма углерода, представляющая собой графеновые листы, свернутые в цилиндры. УНТ могут быть одностенными или многостенными, закрытыми или открытыми (рис. 10).



**Рис. 10.** Модели одностенных углеродных нанотрубок

### **§1.3.1 Одностенные нанотрубки**

Одностенные нанотрубки (ОНТ) представляют собой замкнутые «сетки», построенные из квази- $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Диаметр ОНТ составляет от 1 до 2 нм, при этом длина одной трубки обычно составляет десятки нанометров, хотя в некоторых случаях может достигать и 5 см [75]. Минимальный диаметр ОНТ совпадает с величиной диаметра молекулы фуллерена  $C_{60}$  равен 0.714 нм.

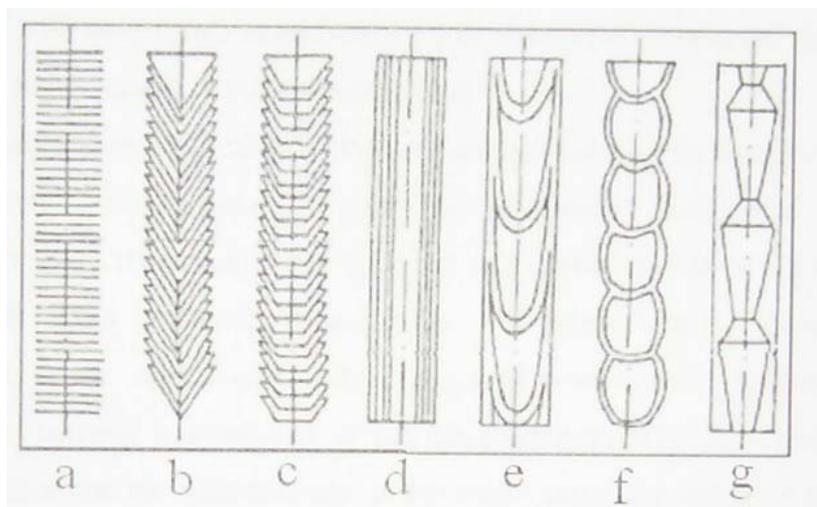
Нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками: плотность тока автоэлектронной эмиссии при напряжении около 500 В при комнатной температуре достигает значения  $0.1 \text{ А/см}^2$ . Что делает потенциально возможным их применение для создания дисплеев нового поколения.

Высокая удельная поверхность нанотрубок и их химическая стабильность с одной стороны и возможность присоединения к поверхности нанотрубок различных радикалов, которые в дальнейшем могут играть роль каталитических центров, делает НТ весьма перспективными материалами для использования в химической технологии. В настоящее время предложены различные варианты применения нанотрубок в газовых датчиках, принцип действия которых основывается на изменении термо-ЭДС или сопротивления

при адсорбции молекул различных газов на поверхности НТ. Также нанотрубки проявляют крайне разнообразные электронные свойства [76-87]. В работе [88] авторами было показано, что добавление электропроводящего наполнителя (одностенных или многостенных углеродных нанотрубок) в исходный полиацетилен при механическом перемешивании приводит к резкому росту проводимости и увеличению стабильности этого химического соединения на воздухе.

### §1.3.2 Многостенные нанотрубки и нановолокна

Многостенные нанотрубки могут иметь разнообразную структуру. На рис. 11. приведены основные известные сегодня типы нанотрубок и нановолокон: а) «столбик монет», б) «елочка» («рыбья кость», «стопка конусов»), с) «стопка чашек», d) «цилиндрическая НТ», е) «бамбукообразная», f) нановолокно со сферическими секциями, g) нановолокно с полиэдрическими секциями.



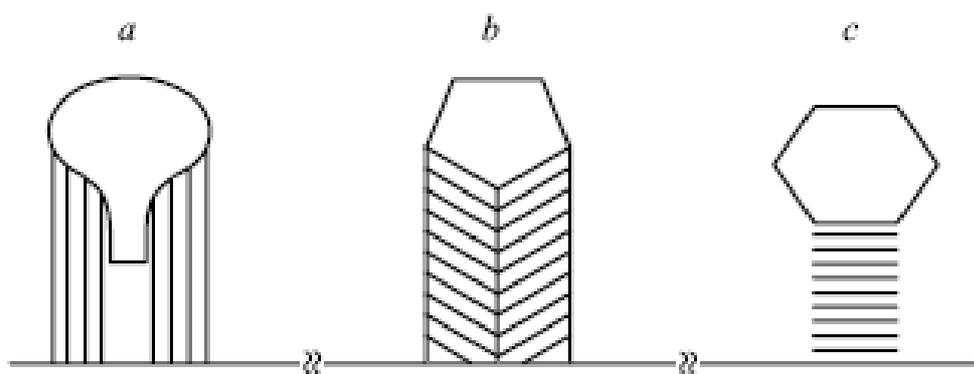
**Рис. 11.** Основные известные на сегодняшний момент типы нанотрубок и нановолокон

Многочисленные исследования структуры МНТ показали, что расстояния между слоями могут варьироваться от 0.34 нм до 0.68 нм. При этом увеличение межслоевых расстояний может свидетельствовать о

наличии дефектов в структуре, а именно о частичном отсутствии одного из графеновых слоев [88].

Многостенные углеродные нанотрубки могут обладать аналогичными физическими свойствами, присущими ОНТ. Однако у МНТ эти свойства, скорее всего, будут менее ярко выраженными [88-95]. К примеру, удельная поверхность многостенных трубок падает с увеличением числа слоев. МНТ имеют меньшую удельную прочность: это связано с «работой» только внешнего слоя трубки.

Однако химические свойства многостенных нанотрубок и нановолокон могут быть, наоборот, более ярко выраженными по сравнению с ОНТ. Это может быть объяснено большей плотностью топологических дефектов в МНТ. Например, многостенные нанотрубки окисляются на воздухе при более низкой температуре. При этом окисление сопровождается уменьшением внешнего диаметра трубки и увеличением диаметра внутренней полости.



**Рис. 12.** Структуры графитовых нитей с разным расположением базальных плоскостей: *a* – коаксиально-цилиндрические, *b*-коаксиально-конические, *c*-плоскопараллельные (в виде стопок пластин из графитовых плоскостей) [96]

Углеродные нановолокна (НВ) представляют собой многослойные нанотрубки, содержащие внутренние перемишки из графена. При «малом» количестве этих перемишек образуется бамбукообразная структура, при «большом» - конические структуры типа «елочки» и «стопы конусов» (рис. 12).

### **§1.3.3 Методы синтеза углеродных нанотрубок.**

#### **Роль металлических катализаторов в процессе образования углеродных нанотрубок**

Согласно классификации, предложенной в работе [97], каталитические методы синтеза углеродных нанотрубок можно разделить на пять групп:

- электродуговое испарение графита в присутствии катализаторов [85];
- лазерное испарение металл-графитовых электродов [98];
- диспропорционирование оксида углерода на металлических катализаторах;
- электролиз расплавленных солей на графитовых электродах
- каталитический пиролиз углеводородов [91, 99, 100]

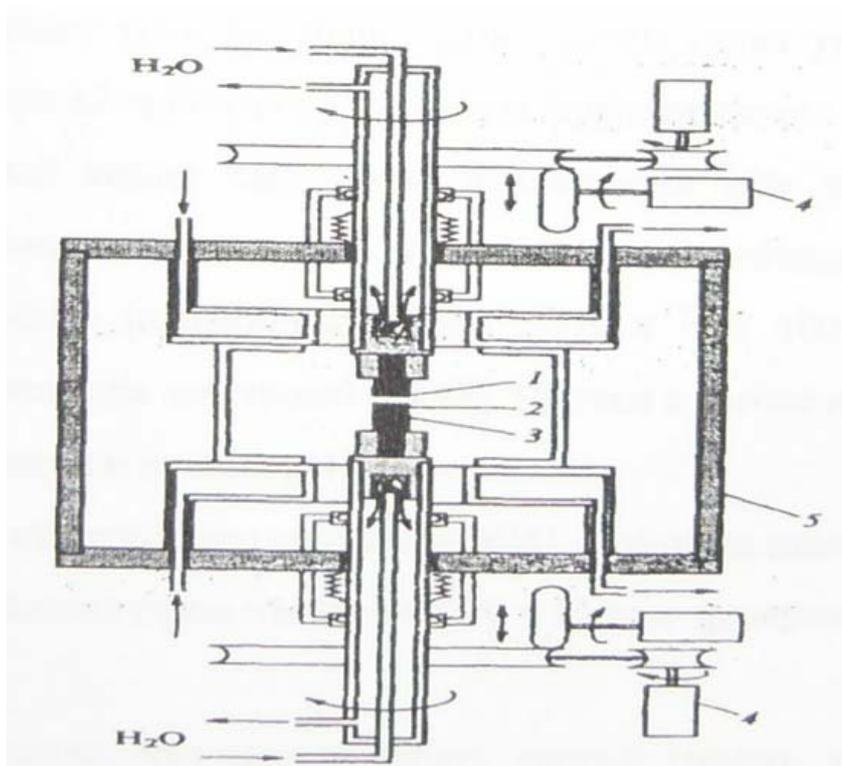
Остановимся на некоторых из этих методах более подробно.

#### **§1.3.4 Электродуговой синтез**

Электродуговой синтез углеродных нанотрубок является одним из наиболее широко применяемых методов, используемых для их получения. Данная методика использует термическое испарение графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. Первый вариант метода, позволяющий синтезировать фуллерены, был предложен Кретчманом в работе [85]. Впоследствии эта методика претерпела изменения [36], что позволило повысить ее производительность. Увеличение плотности тока и давления инертного газа позволили получать нанотрубки в количестве, необходимом для детального исследования их физико-химических свойств [101-103].

Схема экспериментальной установки, используемой для электродугового синтеза, представлена на рис. 13. Ее основные части: 1-графитовый анод; 2 – углеродная сажа, содержащая нанотрубки; 3-графитовый катод; 4 – устройства для поддержания расстояния между электродами на заданном

уровне; 5 – стенка камеры. Стрелками на рисунке показаны направления тока используемой для охлаждения воды.



**Рис. 13.** *Схема установки, применяемой при электродуговом синтезе углеродных нанотрубок*

В вакуумной камере поддерживается непрерывный поток гелия, создавая необходимое давление. В качестве электродов используются два графитовых стержня высокой чистоты, непрерывно охлаждаемые в процессе синтеза. Расстояние между электродами во время синтеза должно поддерживаться на уровне 1 мм или меньше. При этом скорость сгорания стержня составляет несколько миллиметров в минуту. Температура, достигаемая в электрической дуге, свыше 4000 °С, при этом происходит интенсивное испарение углерода [104]. В результате синтеза на стенках реактора и вокруг катода образуется углеродная сажа, в которой вместе с аморфным углеродом, фуллеренами и графитоподобными частицами также можно обнаружить многостенные нанотрубки. Инертный газ (чаще всего это гелий), закачиваемый в камеру, играет роль буфера: атомы гелия поглощают энергию, выделяемую при объединении углеродных фрагментов.

В работах [102, 105] было показано, что максимальный выход нанотрубок наблюдается при давлении гелия в 500 Торр и минимально возможной величине тока дуги, необходимой для ее стабильного горения (напряжение около 20 В и в зависимости от диаметра электрода сила тока варьируется от 100 до 300 А).

Выбор инертного газа существенным образом влияет на эффективность синтеза: в аргоне и метане выход нанотрубок ниже, чем в гелии [102]. Следует отметить, что получение многостенных нанотрубок также возможно при использовании водородосодержащих газов, например,  $\text{CH}_4$  и водорода при давлении 40-60 Торр [106, 107].

Если в составе испаряемого анода помимо графита присутствуют металлы переходной группы (железо [82], никель [108, 109] или кобальт [109]), то в результате синтеза происходит образование паутинно-образной структуры, содержащей ОНТ и сгустки аморфного углерода, в которых находятся наночастицы металла.

Использование биметаллических катализаторов, в состав которых входят два металла переходной группы (Co-Ni, Co-Y, Co-Fe, Fe-Ni, Ni-Y, Ni-Lu [110-111]), существенно повышает эффективность выхода ОНТ, наблюдаемую в случае использования только металла одного типа.

Присутствующие в углеродной саже нанотрубки, как правило, объединены в пучки, при этом диаметр нанотрубок варьируется в пределах от 0.8 нм до 13.0 нм, а их длина может достигать до 5 мкм. В работе [101] показано, что распределение нанотрубок по диаметрам является неоднородным и зависит от используемого(ых) металла(ов)-катализатора(ов). При этом не отдельный атом, а металлический кластер, состоящий из атомов различных металлов, играет роль катализатора. Аналогичный вывод сделали авторы работы [100].

### §1.3.5 Пиролитический синтез углеводородов

Пиролитическое разложение углеводородов наряду с электродуговым и лазерными методами является одним из наиболее перспективных способов получения углеродных нанотрубок [90]. Этот метод, называемый также методом химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD), основан на том, что газообразный источник углерода (чаще всего для этой цели используется метан, ацетилен, другие углеводороды или монооксид углерода) подвергается воздействию какого-либо высокоэнергетического источника (например, плазмы) для расщепления молекулы на реакционно-активный атомарный углерод. Этот метод имеет множество модификаций, отличающихся друг от друга в основном способом введения катализатора. Исходя из этого критерия, все варианты CVD-метода разделяются на две группы: с катализатором на носителе и с летучим катализатором. В одном случае катализатор вводится в реакционную зону на подложке или твердом носителе, во втором случае – в виде паров или распыленных маленьких капель растворов [99, 112-114].

По применяемому для синтеза УНТ исходному сырью методы также могут быть разделены на две неравные группы, одна из групп включает диспропорционирование СО, вторая – пиролиз углеводородов.

В исследовании, проведенном в работе [115], был предложен метод, впоследствии получивший название метода NiPco [116]. Данный метод позволяет получать довольно чистые и однородные ОНТ путем диспропорционирования СО под давлением. Эта методика, а также процесс CoMoCAT [117] входят в первую из упомянутых выше групп.

Пиролиз *с летучим катализатором* предполагает введение катализатора в реакционную зону в виде капелек раствора солей или паров. Под влиянием высокой температуры происходит разложение паров с образованием частиц катализатора, имеющих необходимые малые размеры. В качестве исходных летучих соединений могут быть использованы металлоцены  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , карбонилы  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  или фталоцианины типа  $\text{FePc}$ . Также для синтеза могут

использоваться растворы этих соединений и солей металлов в ксилоле, бензоле и толуоле. Главное – необходимо обеспечить малый размер капель (не более 100-200 мкм), а также однородность их состава.

Описание процесса пиролиза с «летучим катализатором» (floating catalyst) приведено в работе [118]. Многими авторами было показано, что металлоцены переходных металлов и, в частности, ферроцен играют важную роль в процессах каталитического синтеза МНТ. При этом изменение условий синтеза позволяет получить как одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки [119, 120].

При пиролизе с катализатором на носителе могут быть использованы практически любые углеродосодержащие вещества. В частности, получение нановолокон возможно при использовании простейших углеводородов –  $\text{CH}_4$  (впервые эти исследования были проведены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [121] и в Pennsylvania State University (США) [122]),  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . Также в работах [112-114, 123] показано, что эффективный пиролиз также возможен при использовании циклических углеводородов (например, циклогексана) или ароматических углеводородов –  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$  и др.

Синтез углеродных нанотрубок по методу CVD сочетает в себе два этапа: приготовление катализатора и, собственно, пиролитический синтез углеродных нанотрубок. Реакторы, используемые для пиролитического синтеза, обычно представляют собой горизонтальную трубу, куда помещается лодочка с насыпанным катализатором, через которую в течение нескольких часов прокачивают углеродосодержащий газ. Температура в реакторе, обычно, колеблется в пределах от 500 до 1000 °С.

Помимо фазового состава катализаторов важную роль играет размер его частиц: для получения одностенных нанотрубок этот параметр должен находиться в пределах от 1 до 10 нм. Так как частицы металлов, имеющие столь малый размер, имеют сильную тенденцию к агрегированию, очень важно предотвратить его, путем применения особого способа введения

катализатора в реакционную среду, или путем использования носителя катализатора. Хороший катализатор должен обладать следующими свойствами: проявлять сильное взаимодействие с газом-носителем (способствует диспергированию металла и образованию большого количества каталитически активных центров), иметь большую удельную поверхность (способствует эффективной диффузии реагента и промежуточных продуктов реакции).

Следует отметить, что образование нанотрубок происходит только при строго соблюдаемых параметрах пиролиза. Метод CVD позволяет добиться точного воспроизведения направления роста нанотрубок, а также обеспечение точного контроля за диаметром нанотрубок и скоростью их роста. Было показано, что в зависимости от размера частиц катализатора синтезируются либо ОНТ, либо МНТ.

#### **§1.4 Механизмы образования нанотрубок**

Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу и изучению свойств углеродных нанотрубок, до сих пор не предложен единый механизм, позволяющий объяснить причины формирования различных типов углеродных нанотрубок в процессе пиролиза. Анализ предложенных в литературе механизмов каталитического формирования различных углеродных соединений, позволяет сделать вывод о том, что все они характеризуются наличием общих стадий: формирования металлической частицы, содержащей растворенный углерод, образования и роста углеродного зародыша на поверхности этой металлической частицы [124]. Поскольку изменение структуры графитоподобных материалов происходит при температурах существенно более высоких по сравнению с температурами, при которых происходит формирование углеродных частиц на поверхности металла, можно предположить, что именно параметры стадии зародышеобразования определяют критический размер углеродного

зародыша. Это в значительной степени и обуславливают в дальнейшем тип формирующегося графитоподобного соединения.

В настоящее время для объяснения механизма роста разнообразных углеродных соединений (ОНТ, МНТ и др.) предложен ряд механизмов. Кратко остановимся на некоторых из них:

1. К первой группе можно отнести механизмы, включающие в себя стадию растворения углерода в объеме металлической частицы, сопровождаемую диффузией и выделением углерода в виде графитоподобных соединений [124]. В качестве главной движущей силы процесса образования новых углеродных структур авторы называют концентрационный и температурный градиенты, существующие в пределах одной металлической частицы. Причиной возникновения градиента температуры в пределах отдельной металлической частицы, по мнению авторов, является локальный разогрев той части частицы, на которой происходит реакция разложения углерода. Температурный градиент, в свою очередь, приводит к возникновению градиента концентрации растворенного в объеме металлической частицы углерода. Данная модель применима для описания процесса каталитического пиролиза, происходящего при температурах от 500 до 800 К.

В свою очередь модель, предложенная А. Горбуновым [125] позволяет описать процесс синтеза, происходящий при более высоких температурах ( $T = 2500 \div 4000$  К). Как следствие, данная модель может быть использована для моделирования процессов, происходящих при электродуговом и лазерном методах синтеза. Авторы предполагают, что решающим условием, необходимым для формирования одностенных углеродных нанотрубок, является плавление частиц катализатора. Поскольку плавление каталитических наночастиц приводит к существенному увеличению растворимости углерода, что в свою очередь изменяет характер взаимодействия углерода с поверхностью металла. Это, в конечном итоге, и приводит к зарождению одностенных нанотрубок. Скорость роста ОНТ

может быть напрямую связана с увеличением скорости диффузии углерода сквозь частицы металлического катализатора.

В работе [126] было выдвинуто предположение о том, что структура растущей одностенной углеродной нанотрубки зависит от размера частиц катализатора. Если средний размер частиц существенно превышает диаметр нанотрубки, то из частицы будут расти множество закрытых ОНТ. Если же диаметр каталитических частиц не превышает диаметр нанотрубки, то каталитическая частица будет перемещаться вместе с растущим концом нанотрубки.

В результате термодинамического анализа, проведенного в работе [127], была получена зависимость между критическим радиусом углеродного зародыша ( $r_{кр}$ ) и условиями реакции, такими как температура, перенасыщение металлической частицы углеродом и параметрами, зависящими от природы металлического катализатора (работа адгезии металла к графиту, энергия связи металл-углерод). Анализ, проведенный авторами, позволил им сформулировать оптимальные параметры синтеза, необходимые для успешного синтеза ОНТ:

- Зарождение и рост одностенных нанотрубок происходит в основном на жидких металлических частицах
- Увеличение температуры реакции ведет к образованию зародышей меньшего радиуса и, как следствие, к росту одностенных углеродных нанотрубок
- Для синтеза одностенных трубок на твердых каталитических частицах необходима высокая степень пересыщения металлической частицы углеродом.
- При прочих равных условиях использование в качестве катализаторов металлов с высоким значением параметра энергии связи металл-углерод приводит к образованию нанотрубок меньшего диаметра.

Обычно, выше перечисленные условия реализуются при применении методов электродугового разряда и лазерного испарения.

При больших размерах критического радиуса зародыша ( $r_{кр} > 20$  нм) возможно образование протяженных углеродных слоев, которые в результате капсулируют металлические частицы. При размерах каталитических частиц порядка 0.4 – 1.5 нм вероятно образование ОНТ. Также было показано, что взаимодействие между зародышами может приводить к образованию пучков из плотно упакованных ОНТ.

2. Ко второй группе относятся механизмы, в которых частица катализатора принимает участие только в процессе зарождения углеродной трубки или волокна и не участвует в его дальнейшем росте [128].

3. К третьей группе могут быть отнесены возможные механизмы образования нанотрубок, включающие в себя стадию диффузии по поверхности каталитической частицы [129-131].

4. В работах [132,133] образование одностенной углеродной нанотрубки происходит следующим образом: металлической кластер, состоящий из нескольких атомов, движется вдоль открытого конца углеродной нанотрубки, последовательно связывая с ней атомы углерода из газовой фазы. Однако, очевидно, что такой механизм не в состоянии объяснить образование пучков из нанотрубок.

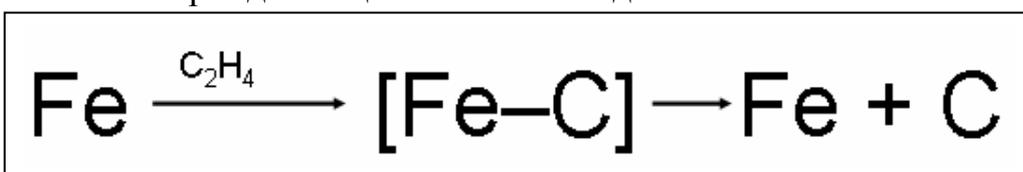
5. В работе [96] был предложен так называемый механизм карбидного цикла. Реакция образования  $Fe_3C$  проходит через формирование и рост зародышей фазы карбида, т.е. является топохимической. Для определения удельной скорости образования карбида авторы использовали следующую приближенную формулу:

$$W = 2 \frac{W_{max}}{\pi S},$$

где  $W_{max}$  – это максимальная скорость образования карбида,  $S$  – удельная поверхность образца. Энергию активации определяли по измеряемым при разных температурах параметрам  $W_{max}$ .

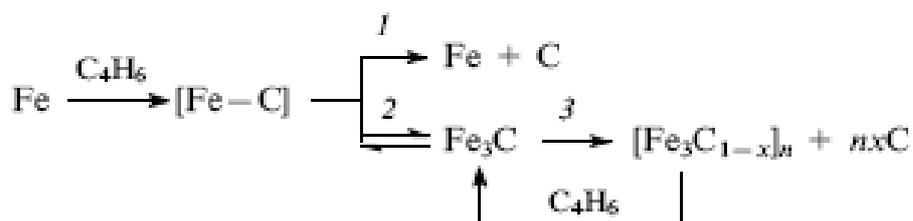
Было показано, что в области температур 808-873 К энергия активации распада карбида ( $197 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) существенно превосходит энергию, необходимую для его образования ( $88 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Однако с ростом температуры соотношение между скоростями этих реакций меняется, и уже при 1023 К скорость распада карбида железа превосходит скорость его образования. Поэтому фаза карбида не формируется. Таким образом, общей стадией этих реакций является образования промежуточного поверхностного карбидоподобного соединения [Fe-C].

Механизм карбидного цикла включает два основных этапа.



На первом этапе («химический» этап) происходит каталитическое разложение углеводородного соединения на поверхности металлической частицы с образованием атомов углерода, концентрация которых растет вплоть до определенного значения; на втором этапе на определенных гранях металлической частицы образуются центры кристаллизации фазы графита, и начинается миграция атомов углерода к этим центрам.

Развернутая схема каталитического процесса образования углеродных отложений в рамках данного механизма имеет следующий вид:



[Fe-C] – это карбидоподобное промежуточное соединение,

$[\text{Fe}_3\text{C}_{1-x}]_n$  является промежуточным поверхностным карбидом с нарушенной стехиометрией.

В зависимости от условий, в которых протекает реакция, устойчивой может быть либо металлическая фаза, либо карбидная фаза. Возможный

реакционный путь 1 соответствует образованию углерода из углеводородов на металлической частице, при этом образования фазы карбида не происходит. Фазовые химические превращения, происходящие под действием реакционной среды, соответствуют реакции 2. Реакция 3 связана с выделением углерода и образованием приповерхностного нестехиометрического карбида, который затем продолжает насыщаться углеродом.

### §1.5 Взаимодействие графита с переходными металлами

В исследованиях, проведенных в Институте химической физики РАН в 1975 году [72], была продемонстрирована возможность внедрения атомов различных элементов (в том числе и железа) в межслоевое пространство графита. Исследования проводились с использованием мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и магнитных измерений. Было показано, что в таких системах присутствуют соединения, проявляющие парамагнитные или диамагнитные свойства. При этом, как известно, для металлов, внедряемых в графит (Fe, Ni, Mn), характерны ферромагнитные или суперпарамагнитные свойства.

Методом рентгенодифракционного анализа было определено среднее расстояние между слоями в графите, после внедрения в него частиц металла. Его значение существенно превосходит величину межслоевого расстояния в обычном графите. Оценка этого расстояния в случае Fe равна 4.14 нм (рис. 14).

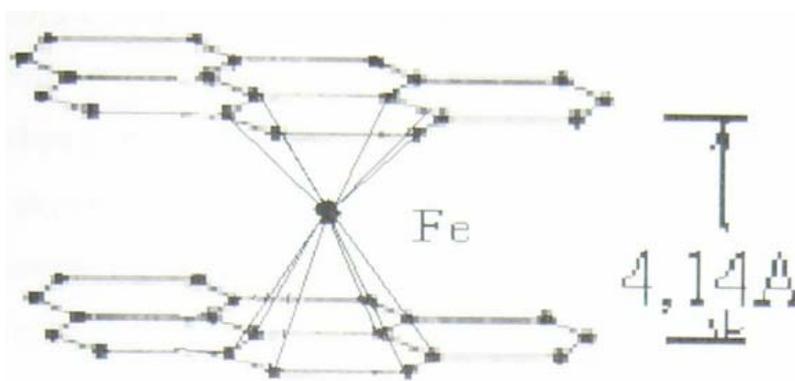


Рис. 14. Модель структуры железо-графитового комплекса [72]

Мессбауэровские спектры полученных соединений графита с железом могут быть описаны дублетом с изомерным сдвигом  $\delta = 0.37 \div 0.68$  мм/с и квадрупольным расщеплением  $\Delta Q = 0.45 \div 0.81$  мм/с. Эти параметры не характерны для известных соединений металла с углеродом и поэтому данное соединение было названо железо-графитовым комплексом.

Обнаружение этого соединения может свидетельствовать о возможности существования механизма образования нанотрубок через это промежуточное соединение.

### **§1.6 Постановка задачи**

Основной целью данной работы является применение комплексной экспериментальной методики, сочетающей в себе мессбауэровскую спектроскопию, рентгендифракционный анализ, ИК-спектроскопию и просвечивающую электронную спектроскопию для:

- 1) исследования структурных и фазовых превращений, происходящих на разных этапах механосинтеза в системах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga--Fe}$ ,  $\text{Fe--Al}$  и  $\text{Fe--Al--Cr}_2\text{O}_3$  в зависимости от относительных концентраций исходных компонентов смеси и времени размола
- 2) исследования влияния исходной взаимной концентрации  $\text{Fe:Al}$  на структурное и фазовое состояние нанокompозитов  $\text{Fe--Al--O}$ , синтезированных химическим методом, включающим в себя этап химического диспергирования (совместного осаждения солей Fe и Al с получением гидроксидов) и этап восстановления, когда полученные гидроксидные соединения восстанавливаются при нагреве в атмосфере водорода.
- 3) исследования возможности применения полученных химическим методом нанокompозитов  $\text{Fe--Al--O}$  в качестве катализаторов в процессе пиролитического синтеза углеродных нанотрубок.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### §2.1 Приготовление образцов для исследования

В работе были исследованы образцы, синтезированные сотрудниками лаборатории химического материаловедения Института Химии Твердого Тела и Механохимии СО РАН (г. Новосибирск) в ходе механического размола смесей порошков в высокоэнергетической шаровой мельнице планетарного типа с водяным охлаждением АГО-2. Контейнеры объёмом 250 см<sup>3</sup> и шары диаметром 5 мм сделаны из нержавеющей стали. Масса стальных шаров, использованных в процессе размола, и навеска образца составляли, соответственно, 200 и 10 г. Скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Размол проводился в атмосфере аргона в течение различных времен: 40 секунд, 1, 2, 4 и 8 минут. Исходный размер частиц карбонильного железа составлял 50 - 60 мкм, размер частиц алюминия или галлия – 2 - 4 мкм, оксида железа или хрома – 80 мкм. Размеры частиц определялись при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. После каждой стадии размола образцы выдерживались в мельнице в атмосфере аргона для пассивации.

В таблице 2 приведены исходные составы и времена размола всех синтезированных по данной методике образцов.

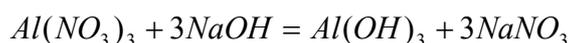
**Таблица 2.** *Исследуемые образцы, время и атмосфера*

Образец	Время размола, сек	Атмосфера размола
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.4 г)+ 2Al (2.2 г)	40	Ar
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.4 г)+ 2Al (2.2 г)	120	Ar
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.4 г)+ 4Al (4.3 г)	40	Ar
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.4 г)+ 4Al (4.3 г)	120	Ar
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.4 г)+ 6Al (6.5 г)	40	Ar
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6.4 г)+ 6Al (6.5 г)	120	Ar

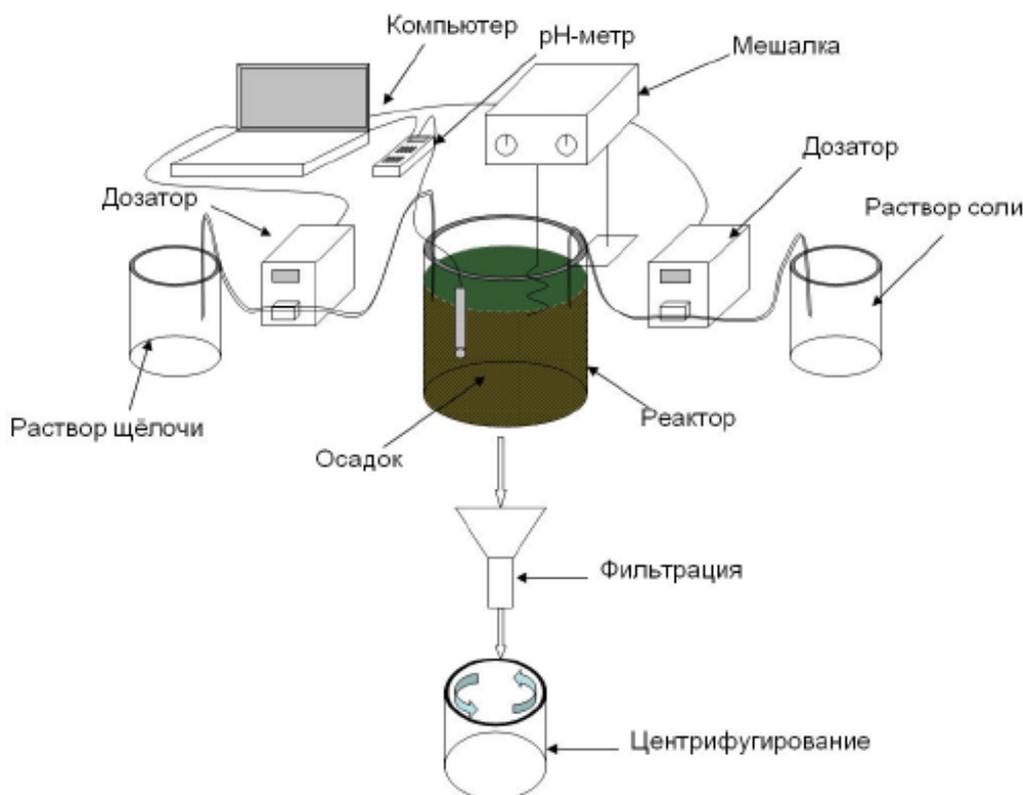
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6.4 г)+ 8Al (8.7 г)</b>	40	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6.4 г)+ 8Al (8.7 г)</b>	120	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г)</b>	40	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г)</b>	60	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г)</b>	120	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г)</b>	240	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г)</b>	480	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г) + Fe (2.0 г)</b>	40	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г) + Fe (2.0 г)</b>	60	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г) + Fe (2.0 г)</b>	120	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г) + Fe (2.0 г)</b>	240	<b>Ar</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.9 г)+ 2Ga (3.5 г) + Fe (2.0 г)</b>	480	<b>Ar</b>
<b>Fe (6.0 г) + Al (4.0 г)</b>	60	<b>Ar</b>
<b>Fe (6.0 г) + Al (4.0 г)</b>	120	<b>Ar</b>
<b>Fe (6.7 г) + Al (2.5) + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1 г)</b>	120	<b>Ar</b>

Вторая серия исследуемых в этой работе образцов была получена сотрудниками кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС». Отдельную благодарность хочу выразить профессору В.В. Лёвиной и аспиранту И. Ильиных. Образцы представляли собой две группы композитов, полученных химическим методом, описанным в работе [167]. Образцы первой группы представляли собой механическую смесь гидроксидов  $\alpha$ -FeOOH и Al(OH)<sub>3</sub>, восстановленную затем в токе водорода при температуре T = 400 °C. Образцы второй группы были получены в ходе совместного осаждения солей Fe и Al с дальнейшим восстановлением их в токе водорода при той же температуре. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок на полученных нанокомпозитах проводился при температуре 750 °C в течение 1 часа с использованием пропана.

Гидроксиды алюминия и железа, получали методом осаждения (по отдельности или совместно) из растворов  $Al(NO_3)_3$  и  $FeCl_3$ . Растворителем служила дистиллированная вода, при этом кислотность реакционной среды (pH) поддерживалась на уровне 10. В ходе осаждения протекали параллельные реакции:

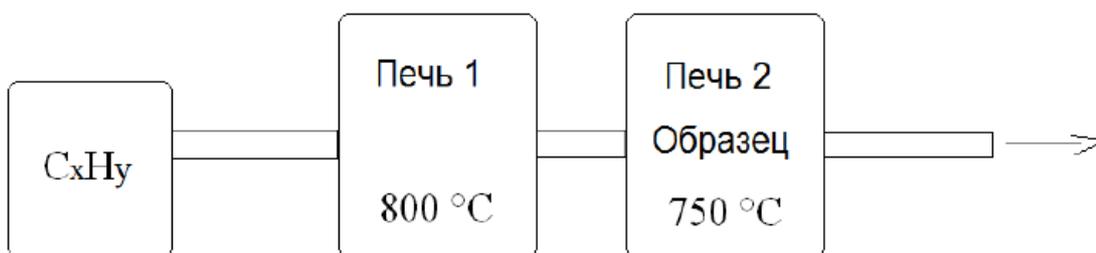


Полученные осадки гидроксидов промывали дистиллированной водой до полной отмывки ионов и сушили при комнатной температуре. Полноту отмывки контролировали по показателю pH раствора над осадком. Затем осадок высушивался при комнатной температуре и в сушильном шкафу при температуре 25 °С. На рис. 15 представлена схема экспериментальной установки, использованной для получения гидроксидных соединений.



**Рис. 15.** Схема экспериментальной установки, используемой для получения гидроксидных соединений методом осаждения из растворов солей

Схема экспериментальной установки, применяемой для пиролитического синтеза углеродных нанотрубок, представлена на рис. 16. В качестве углеродосодержащего газа был использован пропан. Первая печь использовалась для нагрева газа до температуры 800 °С. Во вторую печь помещался керамический тигель с композитом Fe-Al-O, применяемым в качестве катализатора. Температура во второй печи поддерживалась на уровне 750 °С. Пиролитический синтез УНТ также проводился сотрудниками кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов «МИСиС».



**Рис. 16.** *Схема экспериментальной установки, используемой для пиролитического синтеза УНТ*

Для получения полного представления о структурных и фазовых превращениях, происходящих на разных стадиях синтеза нанокompозитов оказалось необходимым применить комплексную экспериментальную методику исследований, поскольку при переходе к нанокристаллическому состоянию вещества, многие широко распространенные физические методы таких исследований становятся малоэффективными: разрешающая способность этих методов становится сравнимой с размерами частиц исследуемых веществ. Кроме того, в результате уменьшения размера частиц вещества до 10 нм доля атомов граничной области становится сравнимой с долей атомов, расположенных внутри частицы. Поэтому в получаемых дифракционных и спектральных данных резко возрастает интенсивность компонентов, соответствующих неупорядоченному, а иногда даже

аморфному, состоянию граничной области. Это приводит к размытию получаемой картины за счет уширения линий.

Основным методом, используемым при проведении наших исследований, являлась мессбауэровская спектроскопия – локальный метод, позволяющий исследовать магнитную структуру и фазовые превращения, происходящие на каждом этапе синтеза исследуемых образцов, а также проводить количественный фазовый анализ железосодержащих фаз. Она обладает очень высокой чувствительностью в относительных измерениях энергии. Например, для изотопа  $\text{Fe}^{57}$  она составляет  $10^{-13}$  эВ. Поэтому мессбауэровская спектроскопия позволяет обнаруживать изменения энергии гамма-квантов, вызванные взаимодействием ядра с электрическими и магнитными полями, создаваемыми в кристаллах электронами и окружающими ионами. Эти взаимодействия приводят к сверхтонким расщеплениям уровней ядра, которые проявляются в параметрах мессбауэровских спектров. Анализ данных, полученных из мессбауэровских измерений, невозможно проводить без общей информации об образце, получаемой из рентгеновского дифракционного анализа, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Рентгендифракционные данные о размерах кристаллов (зерен) в конгломератах частиц и уровне напряжений в их структуре, а также данные ИК-спектроскопии, позволяющие определить наличие в образце оксидных химических связей, вместе с мессбауэровскими данными о локальных концентрационных зависимостях сверхтонких взаимодействий дают полную картину структурных превращений на разных стадиях механического размола.

## **§2.2 Мессбауэровская спектроскопия**

Мессбауэровские спектры были получены при температуре 300 К в традиционной геометрии на пропускание гамма-излучения через образец с использованием  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  источника активностью 20 мКи. Диапазон

скоростей относительного движения источника и поглотителя составлял от –12 до 12 мм/с. Регистрация гамма-квантов велась с использованием сцинтилляционного счетчика с кристаллом NaJ(Tl). Калибровка спектрометра осуществлялась относительно стандартного поглотителя  $\alpha$ -Fe. В работе использовалась модель спектрометра MS-1104m, произведенного в отделе аналитического приборостроения НИИ физики ЮФУ, Россия. Математическая обработка экспериментальных спектров проводилась с использованием программного обеспечения UNIVEM MS (2007, Россия) [142], позволяющего моделировать спектры суперпозицией подспектров с лоренцевской формой линии при варьировании мессбауэровских параметров: эффективного магнитного поля, квадрупольного расщепления, ширины и интенсивностей линий, изомерного сдвига.

### **§2.2.1 Изменение параметров мессбауэровских спектров при уменьшении размеров частиц. Явление суперпарамагнетизма.**

Как отмечалось ранее, при уменьшении размера частиц до некоторого критического размера (1 – 10 нм) может наблюдаться переход в суперпарамагнитное состояние [21].

Энергия анизотропии для малой намагниченной частицы задается следующей формулой:

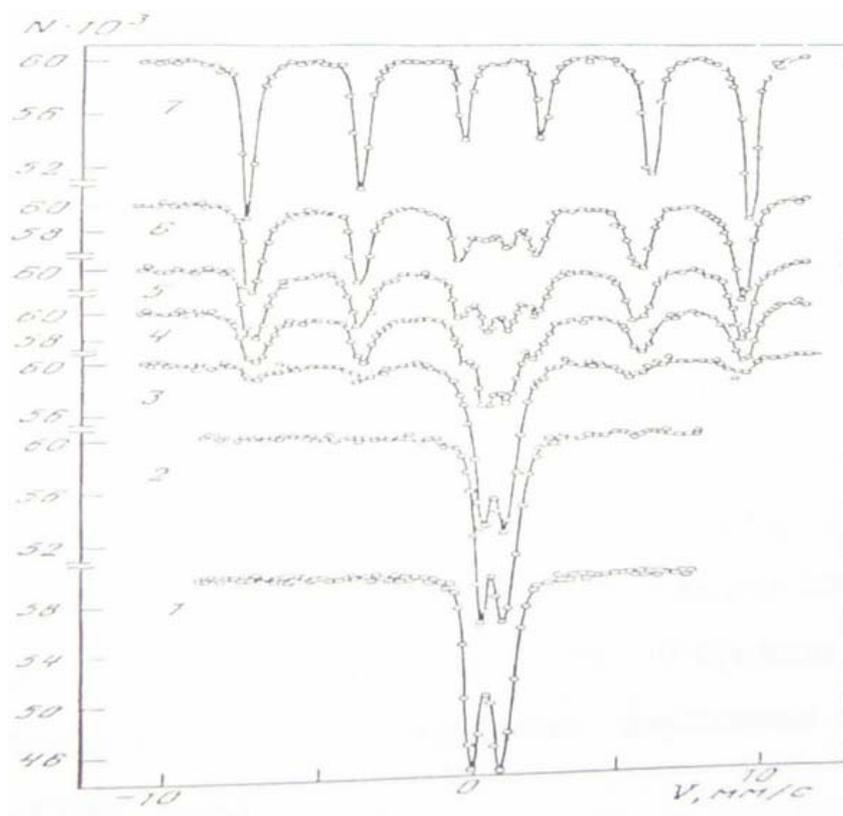
$$E(\theta) = K * V * \sin 2\theta ,$$

где  $\theta$  – это угол между вектором намагниченности и осью легкого намагничивания;  $V$  – объем частицы,  $K$  – плотность энергии анизотропии.

Если максимальная энергия магнитной анизотропии  $K*V$  становится сравнимой по величине с тепловой энергией, тепловые флуктуации будут приводить к изменению направления вектора намагниченности частицы. Таким образом, вектор намагниченности уже не будет ориентирован вдоль одной из осей легкого намагничивания, что приводит к усреднению создаваемого частицей магнитного поля до нуля и исчезновению

сверхтонкой структуры в мессбауэровском спектре. Это явление носит название суперпарамагнитной релаксации.

Появление суперпарамагнитной релаксации в мессбауэровских спектрах определяется величиной соотношения времени релаксации и времени измерения. Последнее по порядку величины сравнимо с характерным временем ларморовской прецессии ядерного магнитного момента  $\tau_L$ . При отсутствии внешнего магнитного поля вектор намагниченности может флуктуировать между осями легкого намагничивания со средним временем релаксации  $\tau$ . В случае, если  $\tau \gg \tau_L$ , на мессбауэровском спектре будет наблюдаться сверхтонкое магнитное расщепление. При  $\tau \ll \tau_L$  мессбауэровский спектр будет представлять собой суперпарамагнитный дублет. В промежуточной области (при  $\tau \approx \tau_L$ ) будет наблюдаться сложный спектр с уширенными линиями (рис. 17).



**Рис. 17.** Мессбауэровские спектры наночастиц оксида Fe(III). Диаметр частиц 1) 3 нм; 2) 5 нм; 3) 6.5 нм; 4) 10 нм; 5) 18 нм; 6) 25 нм; 7) 60 нм [141]

Таким образом, основываясь на многочисленных исследованиях зависимости мессбауэровских спектров от размера частиц, становится возможным оценивать средние размеры частиц анализируемых соединений по виду и параметрам полученного мессбауэровского спектра.

### §2.2.2 Структурные и мессбауэровские параметры исследуемых окисных соединений железа

Структурные характеристики оксидов железа: гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и вюстита ( $\text{FeO}$ ), а также параметры их мессбауэровских спектров приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Структурные характеристики и мессбауэровские параметры некоторых окислов железа (изомерный сдвиг  $\delta$  указан относительно  $\alpha\text{-Fe}$ )

Название оксида	Тип структуры	Параметры решетки, $\pm 0.005 \text{ \AA}$	Мессбауэровские параметры			
			T, K	$H_{\text{эфф}} \pm 10 \text{ кЭ}$	$\delta \pm 0.005 \text{ мм/с}$	$\Delta \pm 0.005 \text{ мм/с}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) [134]	<i>hR10</i> $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$a = 5.034$ $c = 13.747$	300	515	0.374	-0.117
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) [166]		$a = 8.34$ $c = 25.02$	300	488 $\pm$ 5 500 $\pm$ 5	0.36 0.50	0.00 0.24
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (магнетит) $\text{Fe}^{3+}_t$ $\text{Fe}^{2+}_o$ $\text{Fe}^{3+}_o$ [170]	<i>Spinel</i> <i>cF56</i>	$a = 8.397$	300	500 $\pm$ 20 460 450 $\pm$ 20	0.35 0.6 0.6	-0.1 0.9
$\text{FeO}$ (вюстит) [169]	<i>cF8</i> NaCl	$A = 4.326$	300		0.81 $\pm$ 0.1	0.9

**Гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )** имеет ромбоэдрическую решетку с параметрами

элементарной ячейки:  $a=5.424 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=55^\circ 17'$ . Гематит имеет структуру корунда. Ионы кислорода образуют гексагональную плотную упаковку, в которой ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают пустоты. Структуру этого соединения можно себе представить состоящей из слоев атомов железа в плоскости (111) с кислородными слоями между ними.

При  $T = 260 \text{ K}$  гематит претерпевает фазовый переход (так называемая точка Морина), при котором спины ионов  $\text{Fe}^{3+}$  поворачиваются перпендикулярно тройной оси в плоскость (111), и у соединения появляется спонтанный магнитный момент. При температуре ниже  $260 \text{ K}$  спины ионов железа направлены вдоль оси [111].  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля равной  $675 \text{ }^\circ\text{C}$ . При уменьшении размера зерна переход Морина в гематите сдвигается в область низких температур или полностью подавляется.

Мессбауэровский спектр гематита при  $T = 300 \text{ K}$ , представляет собой зеемановский секстет с величиной  $H_{\text{эфф}}=515 \text{ кЭ}$ , изомерным сдвигом  $\delta=0.37 \text{ мм/с}$  (измерный сдвиг здесь и далее приведен относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ) и квадрупольным расщеплением  $\Delta = -0.117 \text{ мм/с}$  [134].

**Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )** имеет структуру полностью обращенной шпинели с параметром решетки  $a=8.397 \text{ \AA}$ . В элементарной ячейке шпинельных оксидов атомы кислорода образуют как бы остов, в пустотах которого располагаются катионы. У магнетита атомы  $\text{Fe}^{3+}$  располагаются в тетраэдре, а два атома  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  - в вершинах октаэдра. Эта структура  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_4$  ферримагнитна. Магнитные моменты координированных атомов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  параллельны друг другу и антипараллельны магнитному моменту атомов  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенных в вершинах тетраэдра.

Многочисленные мессбауэровские исследования показали, что спектр магнетита при комнатной температуре состоит из двух секстетов, отвечающих двум кристаллографически неэквивалентным положениям

атомов Fe – тетраэдрическому A и октаэдрическому B. Секстет с величиной  $N_{эфф}=500\pm 20$  кЭ дают ионы  $Fe^{3+}$ , занимающие тетраэдрические позиции, а спектр с величиной  $N_{эфф}=450\pm 20$  кЭ дают ионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в октаэдрических позициях.

Структура **маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )** представляет собой дефектную структуру магнетита, катион-дефицитную форму шпинели. Вследствие дефектности структуры,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  нестабилен, и при повышении температуры маггемит переходит в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Температура перехода колеблется от 275 до 800 °С. Изменение структуры сопровождается заметным изменением цвета соединения: гамма-окисел железа имеет светло-коричневый цвет, а при переходе в гематит образец принимает красный оттенок. Подобно магнетиту,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  также обладает ферромагнитными свойствами. Температура Кюри маггемита  $T_C=675^\circ\text{C}$ . Рентгеновские исследования показали наличие близкой аналогии с дифракционной картиной магнетита, но имеются и существенные различия. Параметр решетки меньше,  $a=8.34 \text{ \AA}$ , так что линии на рентгенограмме смещены в сторону несколько больших углов, чем у магнетита [135]. Однако более существенно то, что на рентгенограмме возникают отражения, которые не могут быть встречены у настоящей шпинели по законам погасаний, отвечающих ее пространственной группе. В работе Ван Остерхаута и Руймэнса [136] было показано, что данная фаза имеет тетрагональную структуру с параметрами решетки равными  $a=8.34 \text{ \AA}$ ,  $c=25.02 \text{ \AA}$ . Ячейка шпинели является лишь псевдоячейкой, и для характеристики структуры следует принять более крупную тетрагональную ячейку, содержащую несколько шпинелевых ячеек.

**Вюстит ( $FeO$ )** – обладает гранецентрированной кубической структурой типа NaCl с параметром решетки около  $4.30 \text{ \AA}$ .  $FeO$  – нестабильная окись, которая при доступе кислорода легко окисляется и разлагается на Fe и  $Fe_3O_4$ .

Ниже в таблице 4 приведены структурные характеристики и мессбауэровские параметры некоторых тройных окислов железа.

**Таблица 4.** Структурные характеристики и мессбауэровские параметры некоторых тройных окислов железа (изомерный сдвиг  $\delta$  указан относительно  $\alpha$ -Fe)

Название оксида	Тип структуры/ прототип	Параметры решетки, $\pm 0.005 \text{ \AA}$	Мессбауэровские параметры			
			T, K	$H_{\text{эфф}} \pm 10 \text{ кЭ}$	$\delta \pm 0.005$ мм/с	$\Delta \pm 0.005$ мм/с
FeAlO <sub>3</sub> [137]	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	$a = 4.983$ $b = 8.554$ $c = 9.239$	300		0.32 0.11	0.66 0.66
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (герценит) [138]	<i>Spinel</i> <i>cF56</i>  MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$a = 8.397$	300		0.82 1.18	1.62 1.56
FeGaO <sub>3</sub> [172]	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	$a = 8.752$ $b = 9.403$ $c = 5.084$	300		0.34 0.36	0.65 1.02

### §2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Оценка количества образовавшихся углеродных нанотрубок и их структуры, а также размера частиц и морфологии композитов, получаемых на каждой стадии синтеза, проводилась методом просвечивающей электронной микроскопии. Исследования проводились на микроскопе “LEO912 AB OMEGA”, разрешающая способность которого составляет 2 – 4 Å. Было использовано ускоряющее напряжение в 100 кВ.

### §2.4. Рентгеновская дифракция

Рентгендифракционные исследования проводились на  $\theta$ -2 $\theta$  дифрактометре Rigaku-D/MAX-RC (Япония) на Cu-K $\alpha$  излучении с использованием графитового монохроматора в диапазоне углов 2 $\theta$  от 10° до 100°. Сканирование велось с шагом 0.02° по шкале 2 $\theta$ .

Анализ профилей структурных максимумов и фазовый анализ осуществлялись с помощью программ ProFAN, Origin и картотеки ICC PDF-

2. Интегральные полуширины пиков были определены с помощью программы структурного и фазового анализа ProFAN. Анализ профилей структурных максимумов проводился по методу Вильямсона-Холла [143]: по формуле

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{\varepsilon}$$

где  $\beta$  – интегральная полуширина пика,  $\lambda$ -длина волны рентгеновского излучения в эксперименте,  $\varepsilon$  – размер кристаллита,  $\eta$  – величина микронапряжений. Построив графики зависимости  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$  от  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ , по методу наименьших квадратов, можно найти коэффициенты  $2\eta$  и  $1/\varepsilon$ . Что позволит провести оценку средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величин микронапряжений.

## §2.5. ИК-спектроскопия

В этом методе используется явление специфического поглощения веществами ИК-излучения определенных длин волн. Поглощение излучения, проходящего через исследуемое вещество, записывают с помощью ИК-спектрофотометра в виде графика, отображающего зависимость степени поглощения от длины волны. Фиксируемые в ИК-спектрах полосы поглощения обусловлены переходами между колебательными энергетическими уровнями в молекулах вещества. Положение полосы в ИК-спектре определяется в основном типом связи и массой колеблющихся атомов: чем сильнее связь и меньше масса колеблющихся атомов, тем выше частота поглощения данной связи. Колебания связанных атомов в молекулах подразделяют на два основных типа: валентные и деформационные. При валентных колебаниях изменяются длины связей между атомами, при деформационных — главным образом углы между связями. Полосы поглощения, обусловленные определенными группами атомов, называются

характеристическими; они используются для идентификации этих групп в исследуемых соединениях.

Оксиды галлия  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  изоструктурны, они обладают гексагонально-ромбоэдрическими структурами и кристаллизуются в пространственной группе  $D_{3d}^6=R\bar{3}c$  с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. В статье [144] приведен характерный ИК-спектр порошка  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в котором присутствуют полосы поглощения с максимумами вблизи  $568\text{ см}^{-1}$ ,  $460\text{ см}^{-1}$  и  $305\text{ см}^{-1}$ . В [145] показано, что для  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  также наблюдается три характерных максимума на линии поглощения в длинноволновой области спектра  $725\text{ см}^{-1}$ ,  $790\text{ см}^{-1}$  и  $928\text{ см}^{-1}$  (см. таблицу 5). Столь сильное отличие величин частот является следствием того, что массы атомов галлия и железа отличаются друг от друга.

Ввиду того, что в ходе размола образуется большая зернограничная область, на которой протекает химическая реакция с образованием в приповерхностной области оксидных связей Fe-O и Ga-O, ИК-активные линии поглощения, наблюдаемые для такого типа образцов, сдвигаются относительно стандартных положений и уширяются, однако общие черты, характерные для химических связей Fe-O, Al-O и Ga-O сохраняются. Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать вещества с аморфной или слабо выраженной кристаллической структурой, что, практически невозможно делать с помощью рентгенофазового анализа.

Измерения ИК-спектров проводились на спектрометре Specord-75IR в Центре коллективного пользования Физического факультета в диапазоне частот  $400 \div 1400\text{ см}^{-1}$ .

**Таблица 5. Линии поглощения оксидов в ИК-диапазоне [144-146]**

Наименование оксида	Тип связи	Линии поглощения в диапазоне 400-1400, см <sup>-1</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	деформационные колебания деформационные колебания валентные колебания ν(Fe-O)	410; 470; 545; 650; 880; 1090; 1170; 1300; 1400. 460, 568
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	деформационные колебания	609,6 ; 779,3
Fe-O (в наночастицах оксида Fe, покрытых декстриновой оболочкой)	деформационные колебания	590
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	валентные колебания ν(Ga-O) октаэдр. корд. галлия [GaO <sub>6</sub> ] тетраэдр. корд. Ga [GaO <sub>4</sub> ]	725, 790, 928 420, 495 530

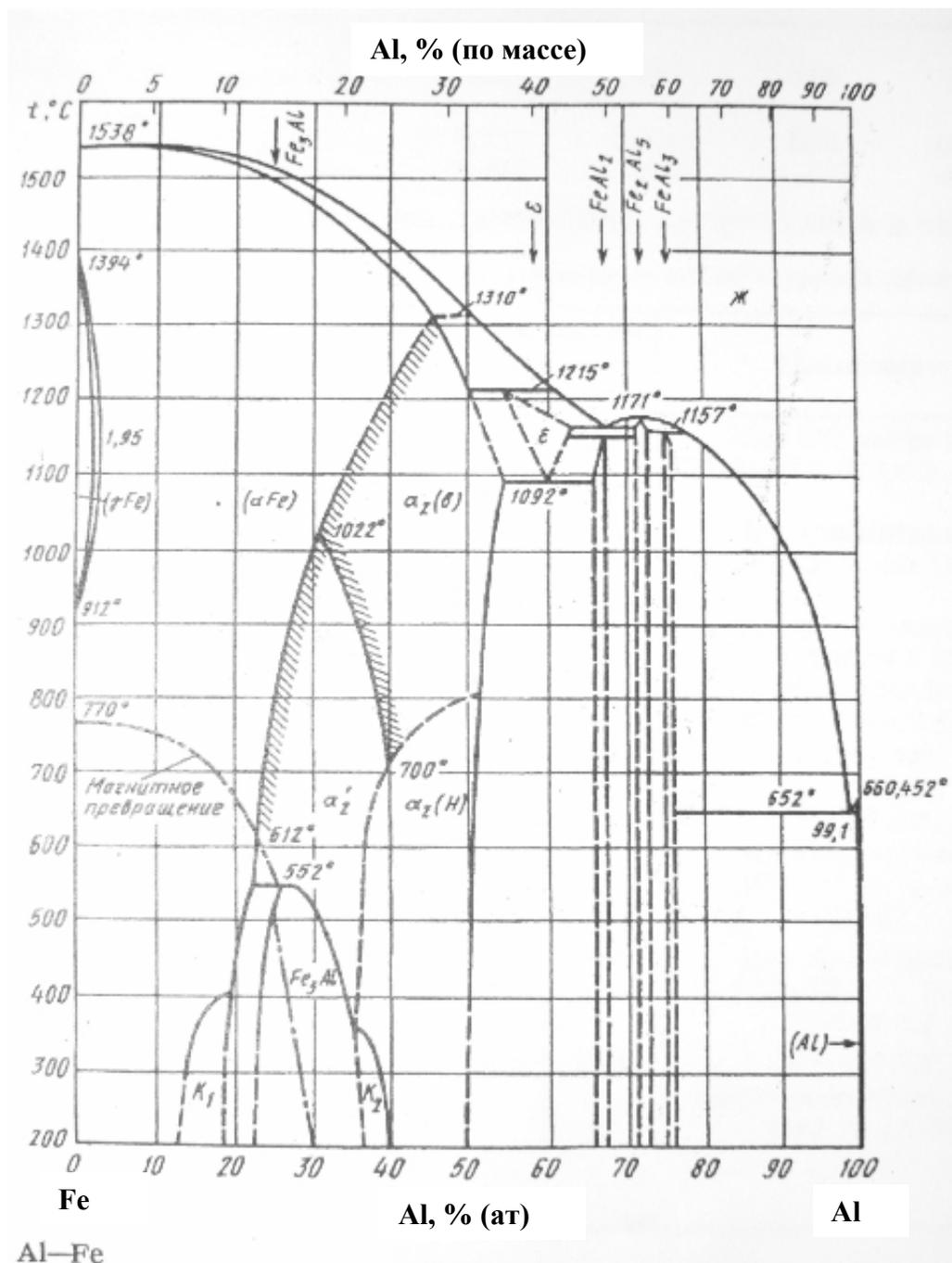
## ГЛАВА III

### Структурные превращения оксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3$ при восстановлении его алюминием в процессе механического размола

Нами было исследовано влияние относительной концентрации исходных компонентов смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Al и времени размола на кинетику восстановления гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) алюминием в процессе синтеза нанокompозитов интерметаллид/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Стоит отметить, что равновесная диаграмма состояний системы Fe-Al в богатой железом концентрационной области фазовой диаграммы (рис. 18) характеризуется несколькими кристаллическими фазами.

Прежде всего, это твердый раствор алюминия в железе  $\alpha\text{-Fe(Al)}$ , с объемно-центрированной кубической решеткой, предельная растворимость алюминия в железе – 20 ат.%. В области концентраций  $22.0 < X_{\text{Al}} < 54.5$  ат.% лежит фаза FeAl с кубической решеткой типа CsCl. Данная фаза образуется при  $T = 982$  °C путем упорядочения твердого раствора  $\alpha\text{-Fe(Al)}$  при увеличении концентрации Al. Упорядоченная фаза  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , имеющая структуру типа  $\text{BiF}_3$ , образуется при  $T = 552$  °C в области концентраций  $22.0 < X_{\text{Al}} < 36.5$  ат.%. Интерметаллические фазы  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (гексагональная структура типа  $\text{Co}_2\text{Al}_5$ ) и  $\text{FeAl}_2$  (структура типа hP) в равновесных условиях образуются при температурах  $T = 1171$  °C и  $T = 1154$  °C и концентрациях  $71.0 < X_{\text{Al}} < 72.5$  ат.% и  $65.5 < X_{\text{Al}} < 67.0$  ат.%, соответственно.



**Рис. 18.** *Равновесная диаграмма состояний в системе Fe-Al [164]*

Мессбауэровские параметры интерметаллических фаз приведены ниже в таблице 6.

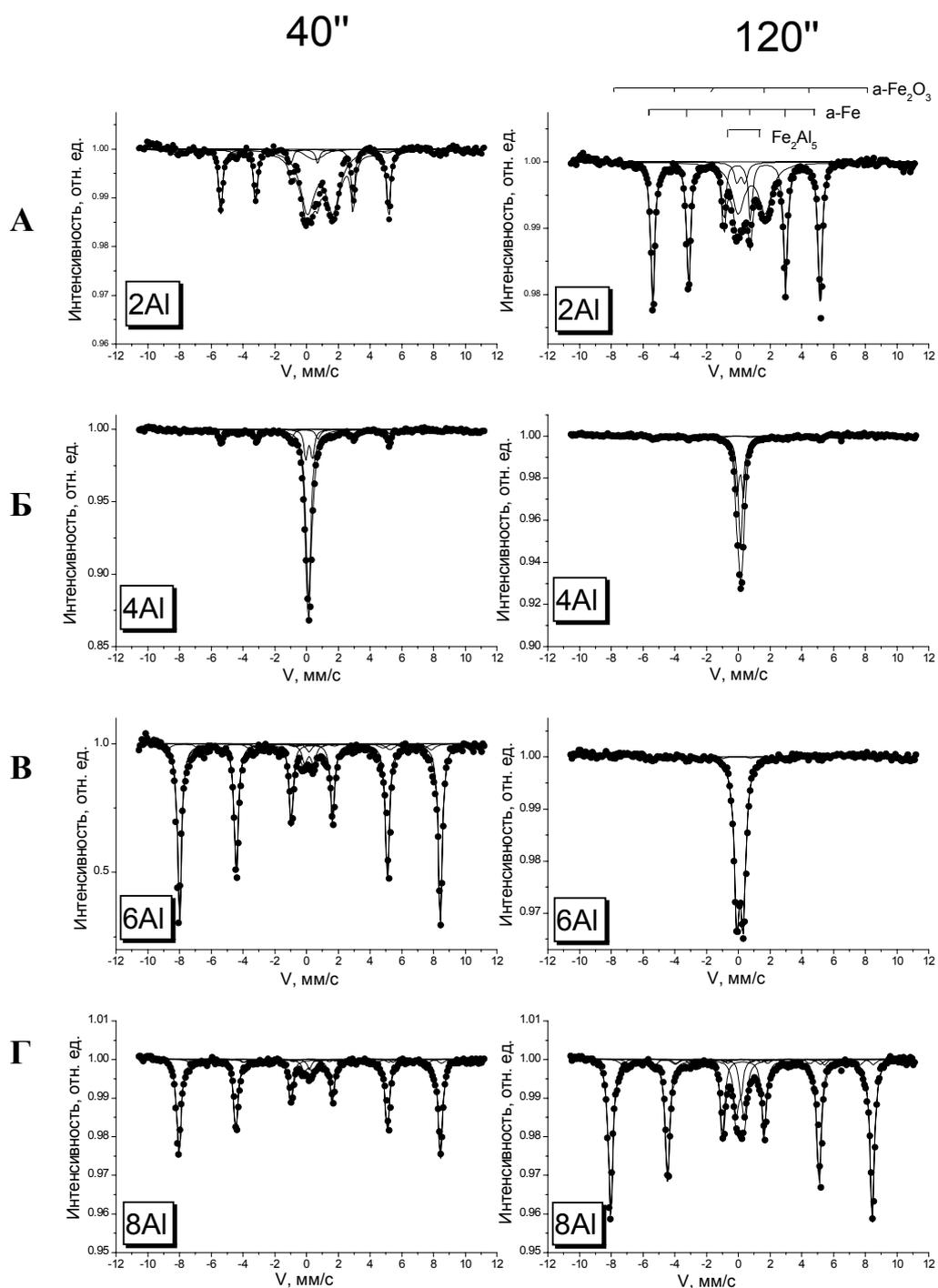
Следует отметить, что разупорядочение кристаллической фазы и уменьшение размера ее зерна приводит к появлению распределения сверхтонких параметров относительно их средних значений. В этой связи, как указывают авторы работ [149, 151] мессбауэровские параметры неупорядоченных фаз  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  и  $\text{FeAl}_2$  становятся неразделимыми.

**Таблица 6. Структурные характеристики и мессбауэровские параметры интерметаллидов железа и алюминия (изомерный сдвиг  $\delta$  указан относительно  $\alpha$ -Fe)**

Название оксида	Тип структуры/ прототип	Параметры решетки, $\pm 0.005 \text{ \AA}$	Мессбауэровские параметры			
			T, K	$H_{\text{эфф}} \pm 10 \text{ кЭ}$	$\delta \pm 0.005$ мм/с	$\Delta \pm 0.005$ мм/с
FeAl [149]	<i>cP2</i> <i>CsCl</i>	$a = 2.909$	300		-0.26	
Fe <sub>3</sub> Al [171]	<i>DO<sub>3</sub></i> <i>Fe<sub>3</sub>Si</i>		300	304 281 254 215	0.06 0.07 0.11 0.18	
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> [149, 151]	<i>Co<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></i>	$a = 7.675$ $b = 6.403$ $c = 4.203$	300		-0.19	0.43
FeAl <sub>2</sub> [151]	<i>hP</i>	$a = 14.613$  $c = 14.013$	300		-0.30	0.47

Мессбауэровские спектры, полученные для образцов с исходным стехиометрическим составом смеси, а также при двукратном, трехкратном и четырехкратном увеличении концентрации алюминия относительно стехиометрии, представлены на рис. 19.

Количественный фазовый анализ железосодержащих фаз, проведенный по результатам математической обработки полученных мессбауэровских спектров (рис. 20), показал, что кинетика процесса восстановления в смесях с различными относительными концентрациями исходных соединений существенно отличается. Так в случае стехиометрической смеси (рис. 20А) уже после 40 секунд размола происходит практически полное восстановление гематита с образованием  $\alpha$ -Fe (41% от общей площади спектра), интерметаллических фаз Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>2</sub> (5%), магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (6%) и герценита Fe<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (44%). Увеличение времени размола до 120 секунд не



**Рис. 19.** Мессбауэровские спектры (при  $T=300\text{ K}$ ) образцов смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - x\text{Al}$  ( $x = 2; 4; 6; 8$ ), после 40 и 120 секунд механоактивации.

позволяет довести процесс восстановления до конца: в смеси по-прежнему присутствует исходный  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (2% от общей площади спектра),  $\alpha\text{-Fe}$  (60%),

интерметаллические фазы  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$  (6%), магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (6%) и герценита  $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  (27%), а также происходит образование незначительного количества  $\text{FeAl}$  (2%).

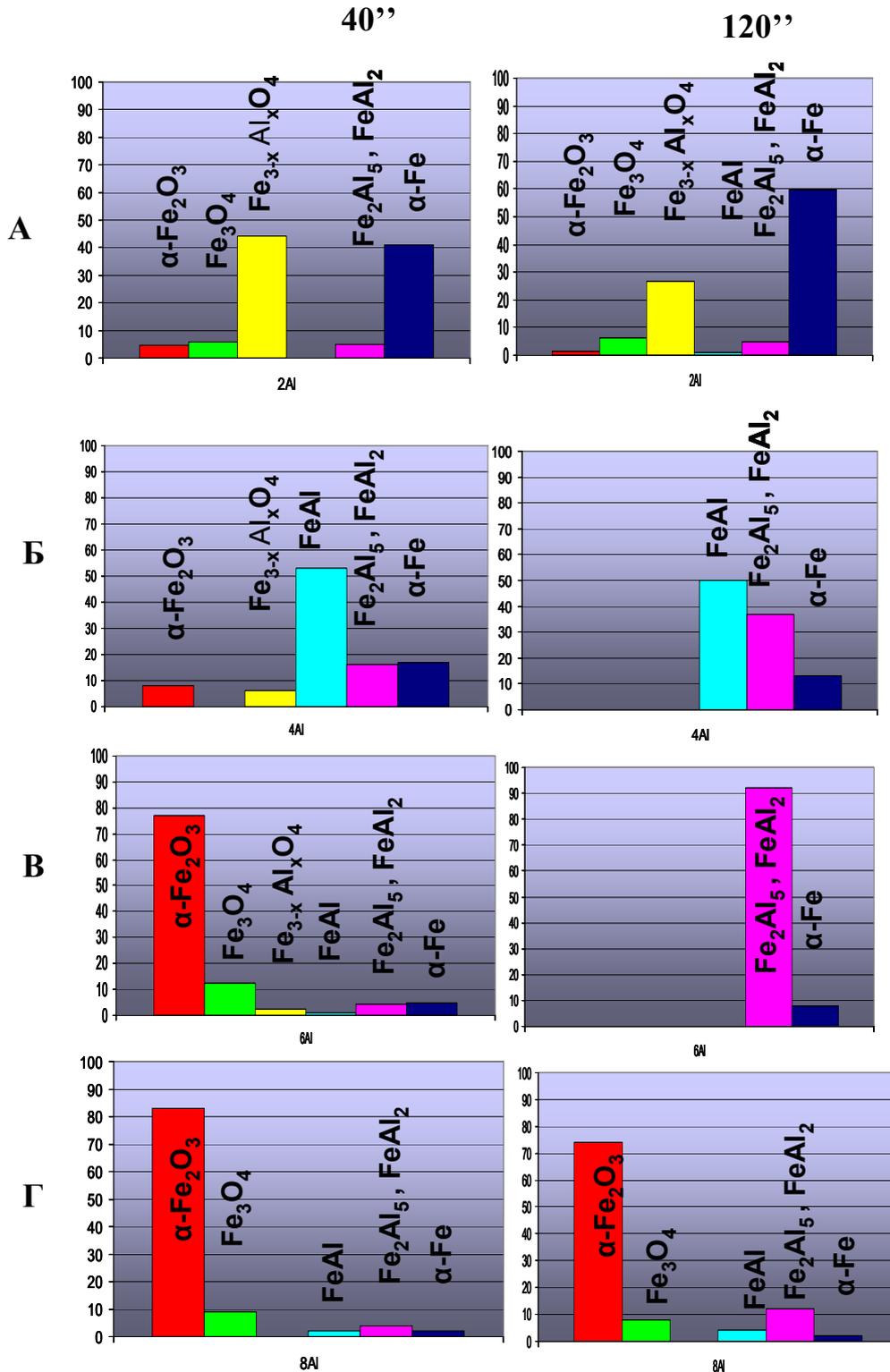
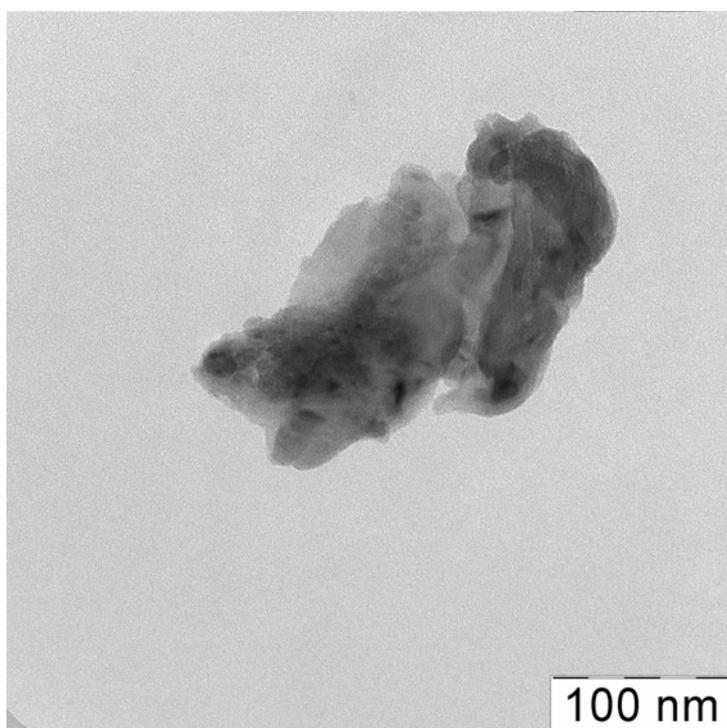


Рис. 20. Диаграммы фазового состава образцов смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{Al}$  ( $x = 2; 4; 6; 8$ ), после 40 и 120 секунд механоактивации.

Двукратное (рис. 20Б) и трехкратное (рис. 20В) увеличение концентрации Al в исходной смеси относительно стехиометрии приводит к тому, что в результате 2 мин размола происходит полное восстановление исходного гематита с образованием  $\alpha$ -Fe и интерметаллических соединений FeAl, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> (FeAl<sub>2</sub>).

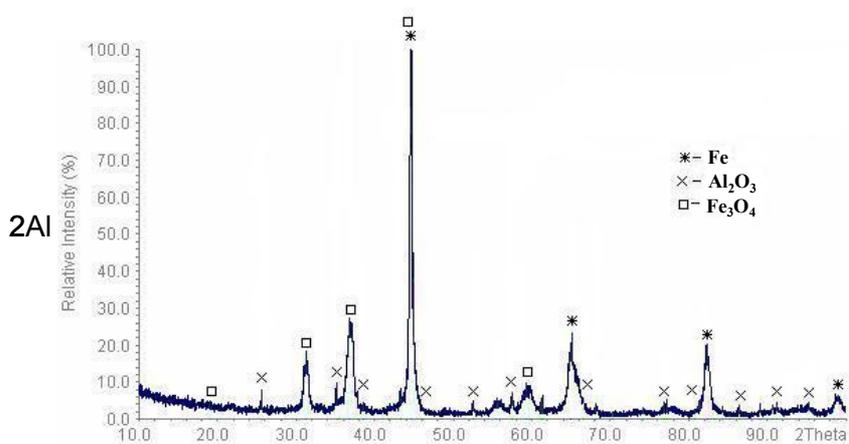
При четырехкратном (рис. 20Г) увеличении концентрации Al в исходной смеси относительно стехиометрии восстановление гематита практически останавливается уже после 40 секунд размола, при этом относительное количество образовавшихся интерметаллических соединений и восстановленного  $\alpha$ -Fe крайне мало. По всей видимости, это происходит из-за того, что частицы гематита обволакиваются алюминием, что в свою очередь препятствует их дальнейшему измельчению и протеканию топохимической реакции восстановления. Результаты ПЭМ представленные на рис. 21 полностью подтверждают правильность этой гипотезы.



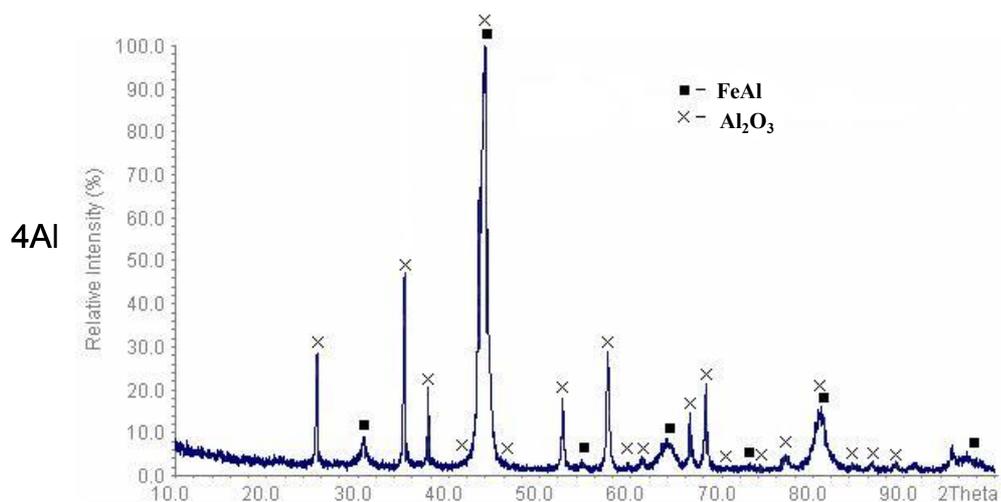
**Рис. 21.** ПЭМ композитов, полученных в результате 2 мин механического размола порошковой смеси  $Fe_2O_3 + 8Al$

Результаты качественного фазового анализа рентгенодифракционных кривых, полученных для образцов механических смесей после 2 мин размола, полностью согласуются с результатами мессбауэровской спектроскопии.

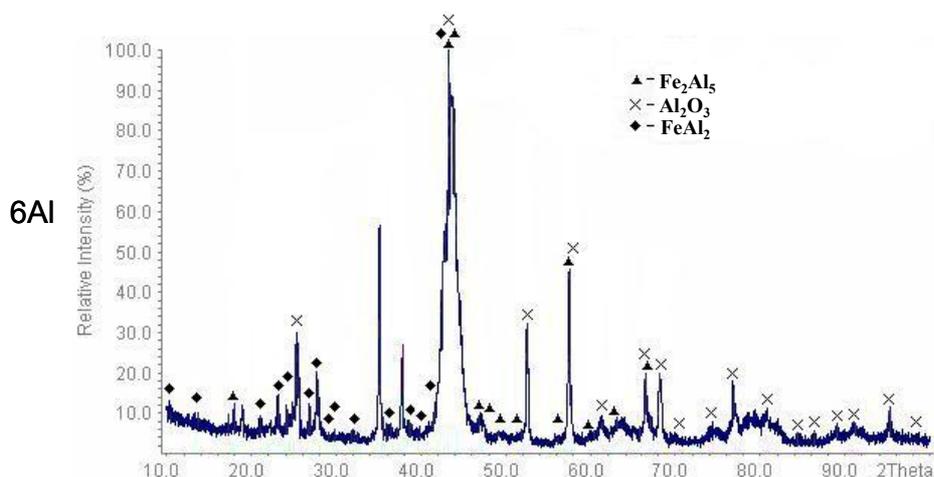
Так в случае исходной стехиометрической смеси на дифрактограмме присутствуют пики, соответствующие фазам  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 22). Существенно другая картина наблюдается и в случае нанокompозитов, полученных при двукратном (рис. 23), трехкратном (рис. 24) увеличении концентрации алюминия относительно стехиометрии. На дифрактограммах этих образцов по-прежнему присутствуют пики, соответствующие фазе  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и при этом отсутствуют рефлексы, отвечающие фазам  $\alpha$ -Fe и смешанных окислов  $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ . Вместо этих фаз отчетливо фиксируются дифракционные пики, соответствующие интерметаллическим соединениям FeAl (рис. 23) и  $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}_2$  (рис. 24).



**Рис. 22.** Рентгенодифракционные кривые образцов, полученных в результате 2 мин механического размола порошковой смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$



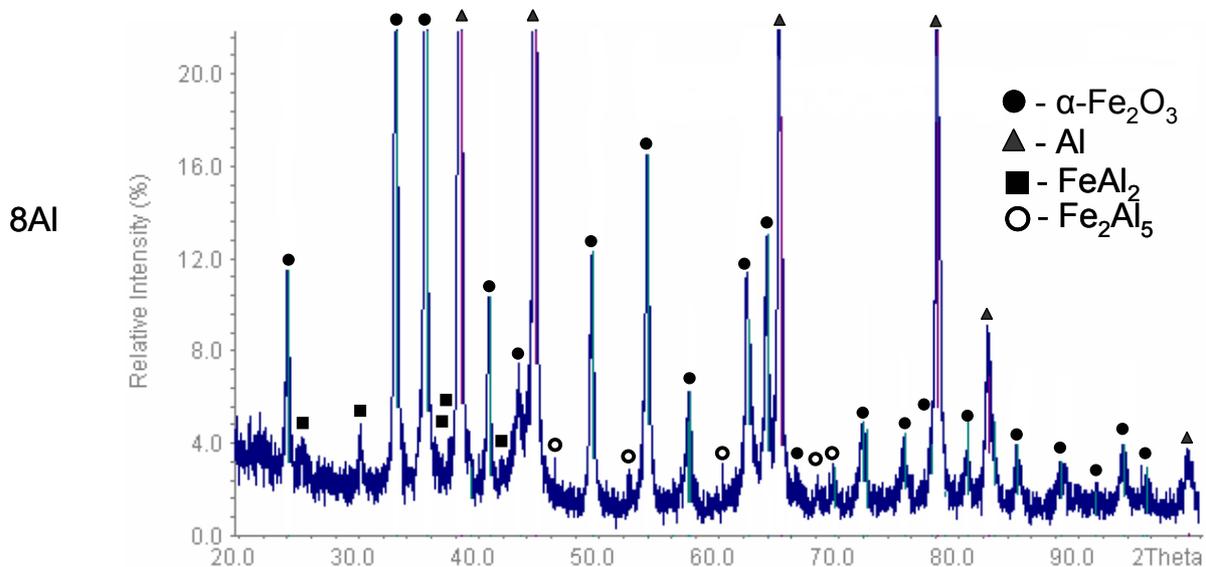
**Рис. 23.** Рентгендифракционные кривые образцов, полученных в результате 2 мин механического размола порошковой смеси  $Fe_2O_3 + 4Al$



**Рис. 24.** Рентгендифракционные кривые образцов, полученных в результате 2 мин механического размола порошковой смеси  $Fe_2O_3 + 6Al$

Используя дифрактограмму, соответствующую двухкратному увеличению металла-восстановителя в смеси, были определены эффективные размеры областей когерентного рассеяния для  $\alpha-Al_2O_3$  и интерметаллида FeAl. Расчеты проводились по методу Вильямсона-Холла, в рамках которого анализируются интегральные ширины дифракционных максимумов. Оценка размеров областей когерентного рассеяния по данной методике составила  $\sim 80$  нм для  $\alpha-Al_2O_3$  и  $\sim 40$  нм для интерметаллида FeAl.

В отличие от предыдущих результатов дифрактограмма, полученная для смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{Al}$  (рис. 25), содержит пики, отвечающие  $\text{Al}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а также менее интенсивные пики, соответствующие  $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}_2$ . Этот результат полностью согласуется с представленными ранее результатами мессбауэровской спектроскопии и ПЭМ.



**Рис. 25.** Рентгendifракционные кривые образцов, полученных в результате 2 мин механического размола порошковой смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{Al}$

### Обсуждение результатов

Используя полученные данные об относительных концентрациях компонентов смеси, нами были построены кинетические кривые (рис. 24), отображающие зависимость относительной концентрации отдельных компонентов от времени механоактивации.

Из кинетических кривых видно, что в случае стехиометрического исходного состава смеси уже после сорока секунд механического размола происходит практически полное восстановление исходного гематита до  $\alpha\text{-Fe}$  через образование промежуточных окисных фаз  $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  и интерметаллическим фазам  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

Двукратное и трехкратное увеличение концентрации  $\text{Al}$  в исходной смеси относительно стехиометрии приводит к тому, что в результате 2 мин размола происходит полное восстановление исходного гематита с

образованием интерметаллидов  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ( $\text{FeAl}_2$ ), инкорпорированных в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

При четырехкратном увеличении концентрации  $\text{Al}$  в исходной смеси относительно стехиометрии наблюдается практически полная остановка процесса восстановления исходного гематита. Избыток  $\text{Al}$  в смеси способствует обволакиванию им частиц гематита, что полностью тормозит процесс восстановления.

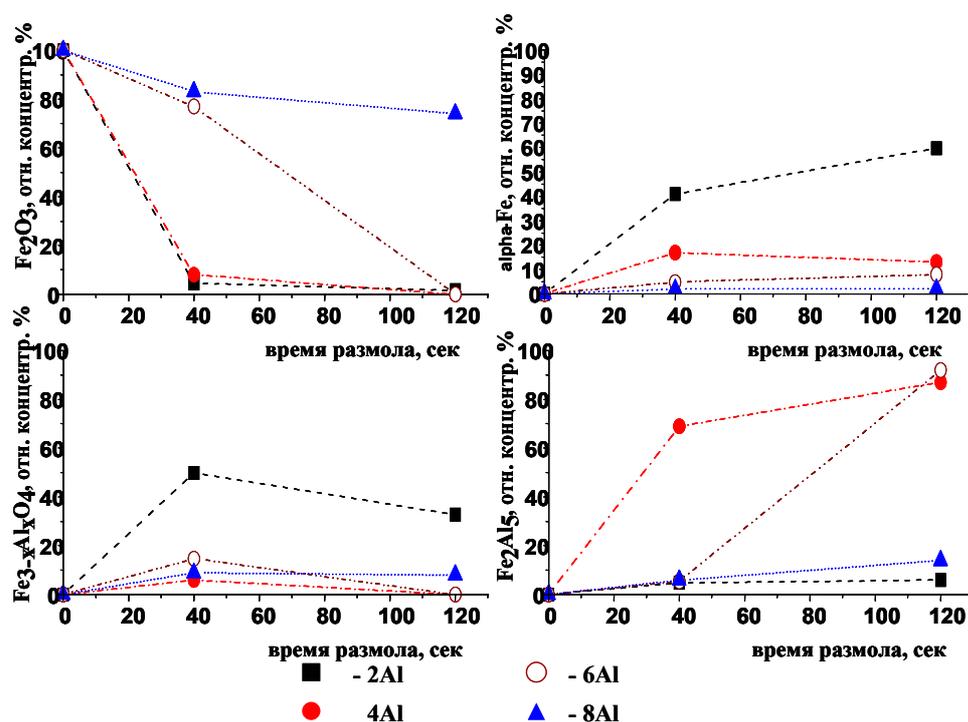


Рис. 26. Кинетические кривые процессов восстановления в системах  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Al}$  с различным содержанием алюминия ( $x = 2, 4, 6, 8$ )

## ГЛАВА IV.

### Механосинтез в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ga}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ga} - \text{Fe}$

Исходя из полученных результатов для системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ , была высказана идея о возможности использования галлия в качестве металла-восстановителя. Основанием для этого решения является то, что галлий и алюминий являются элементами одной и той же химической группы (III группы главной подгруппы таблицы Менделеева). При этом стоит отметить, что равновесные диаграммы состояний в системах Fe-Al и Fe-Ga «обладают» сходным набором твердых растворов и интерметаллических фаз (см. рис 18 и рис. 27).

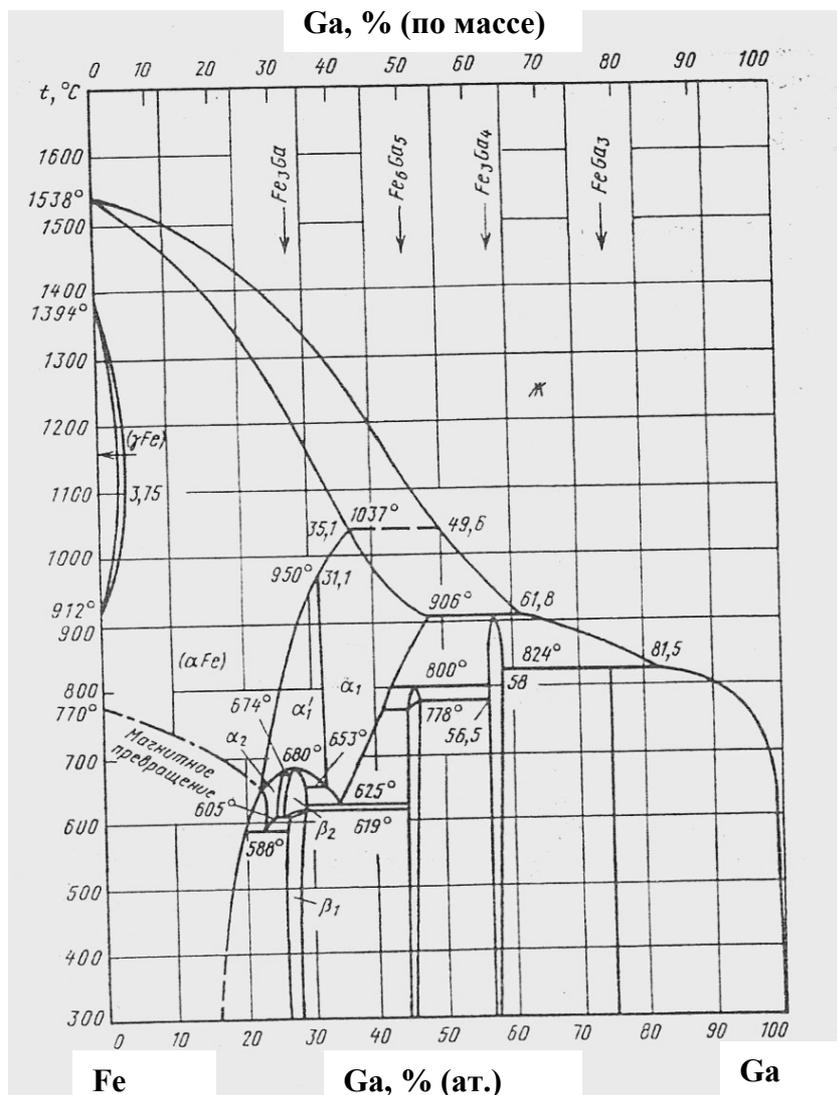
Также как и в системе Fe-Al на равновесной фазовой диаграмме для системы Fe-Ga (рис. 27) присутствует широкая область существования твердого раствора галлия в железе  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ga})$  (предельная растворимость галлия в железе в равновесном состоянии составляет до 35.1 ат.%. Растворимость железа в галлии в твердом состоянии незначительна.

Кристаллическая структура интерметаллических соединений системы Fe – Ga и их мессбауэровских параметров представлена в таблице 7.

**Таблица 7.** Структурные характеристики и мессбауэровские параметры интерметаллидов железа и галлия (изомерный сдвиг  $\delta$  указан относительно  $\alpha\text{-Fe}$ )

Название оксида	Тип структуры/ прототип	Параметры решетки, $\pm 0.005 \text{ \AA}$	Мессбауэровские параметры			
			T, K	$N_{\text{эфф}} \pm 10 \text{ кЭ}$	$\delta \pm 0.005 \text{ мм/с}$	$\Delta \pm 0.005 \text{ мм/с}$
$\text{Fe}_3\text{Ga}$ [155]	<i>tP16</i> IrIn <sub>3</sub>	a = 6.220 c = 6.580	300	205 312	0.18 0.28	
$\text{FeGa}_3$ [156]	<i>tP16</i> CoGa <sub>3</sub>	a=6.250 c=6.580	300		0.28	0.378
$\text{Fe}_3\text{Ga}_4$ [157]	<i>mC42</i>	a=10.091 b=7.667	300	163 137	0.33 0.37	-0.25 0.16

		$c=7.866$		109	0.37	-0.19
				124	0.33	-0.07



**Рис. 27.** *Равновесная диаграмма состояний в системе Fe-Ga [165]*

Величина окислительно-восстановительного потенциала Al равна -1.67 эВ, превосходя по модулю более чем в 3 раза аналогичный показатель для Ga (-0.52 эВ). С химической точки зрения это делает Al более активным восстановителем по сравнению с Ga (см. рис. 5).



Однако существенное различие значений температур плавления этих металлов (Ga  $T=29.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , Al  $T=660.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) может быть ключевым аспектом,

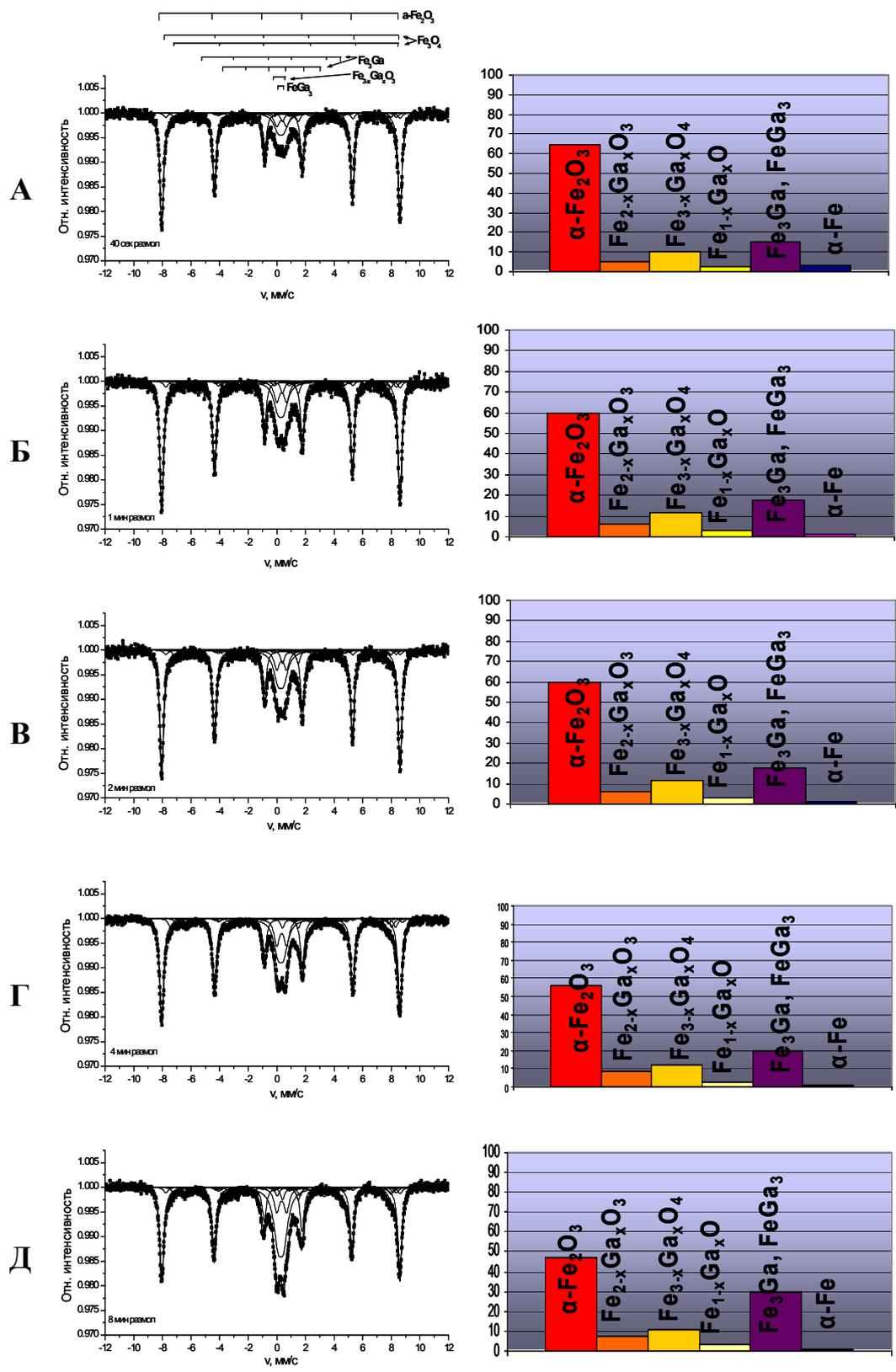
который способен оказать влияние на кинетику процесса восстановления в ходе механического размола. Будучи легкоплавким, Ga будет с одной стороны активно растекаться по свежесформированным поверхностям частиц, а с другой стороны не будет мешать дальнейшему механическому измельчению частиц оксида.

#### §4.1 Исследование кинетики восстановления в исходной стехиометрической смеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga

Мессбауэровские спектры образцов, полученные на каждом временном этапе механического размола исходной смеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga со стехиометрическим составом, представлены на рис. 28. Параметры компонент спектра для каждой фазы, такие как изомерный сдвиг ( $\delta$ , мм/с), квадрупольное расщепление ( $\Delta Q$ , мм/с), величина эффективного магнитного поля ( $H_{\text{эфф}}$ , кЭ) и ширина линии ( $\Gamma$ , мм/с) приведены в таблице 8.

**Таблица 8.** Параметры компонент мессбауэровских спектров образцов со стехиометрическим составом смеси ( $T = 300$  K) (изомерный сдвиг  $\delta$  указан относительно  $\alpha$ -Fe)

Фаза	$\delta \pm 0.005$ мм/с	$\Delta Q \pm 0.005$ , мм/с	$H_{\text{эфф}}, \pm 5$ кЭ	$\Gamma \pm 0.005$ , мм/с	Ссылка
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	-0.18	517	0.32	134
$\alpha$ -Fe	0	0	330	0.33	24
Твердый раствор Ga в Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.35 0.60	-0.10 0.90	480 445	0.36 0.36	172
Разупорядоченный Fe <sub>3</sub> Ga	0.28 0.18	-1.09 -0.34	312 205	0.36 0.36	155
Твердый раствор Ga в $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	0.69	-	0.45	139
Разупорядоченный Fe <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> O	0.95	1.12	-	0.34	172
Fe(Ga, O)	0.12 0.13	0.26 -0.12	253 232	0.83 0.85	160
FeGa <sub>3</sub>	0.28	0.40	-	0.70	31



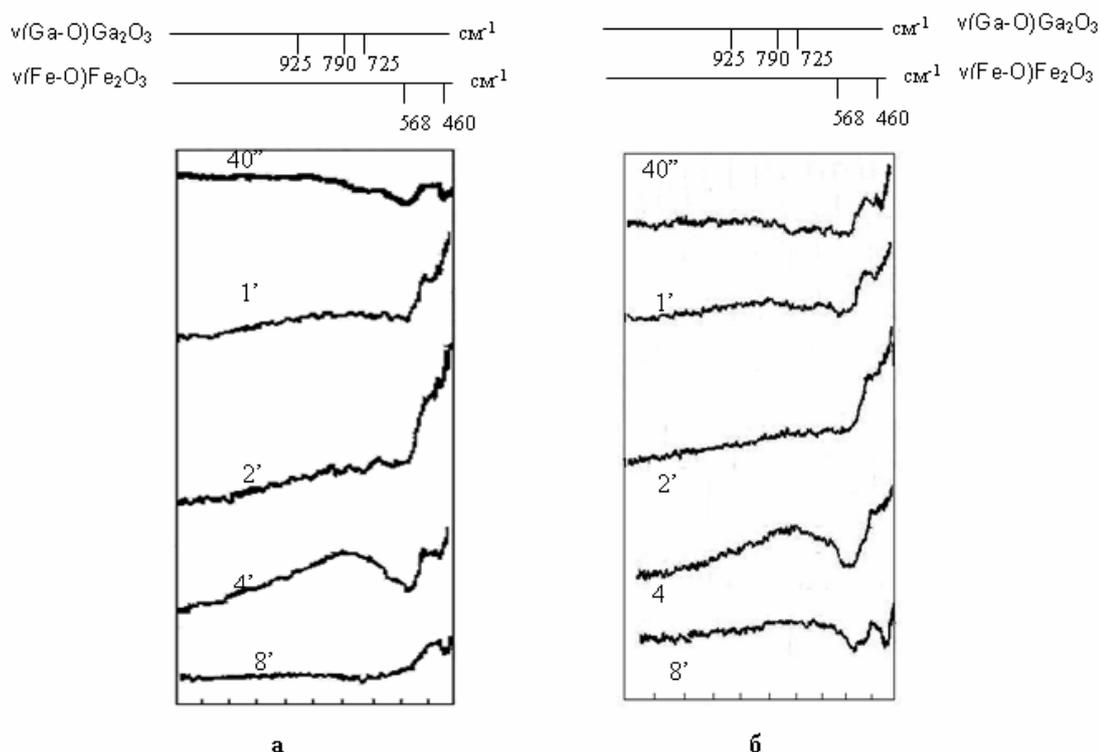
**Рис. 28.** Мессбауэровские спектры (при  $T=300\text{ K}$ ) образцов системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}$  после размола в течение 40 сек (А), 1 мин (Б), 2 мин (В), 4 мин (Г) и 8 мин (Д) и результаты их математической обработки.

Мессбауэровские спектры образцов, полученные на каждом временном этапе механического размола (после 40 сек и 1, 2, 4 и 8 мин. размола) исходной смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}$  со стехиометрическим составом, представлены на рис. 28. Вне зависимости от времени размола наиболее интенсивной компонентой спектра является секстет, соответствующий фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Даже после 8 минут до 48% площади под мессбауэровским спектром приходится на секстет, соответствующий этой фазе. Помимо этого в спектре присутствуют компоненты, отвечающие промежуточным оксидам (12%), интерметаллическим фазам (30%) и незначительному количеству восстановленного  $\alpha\text{-Fe}$  (2%).

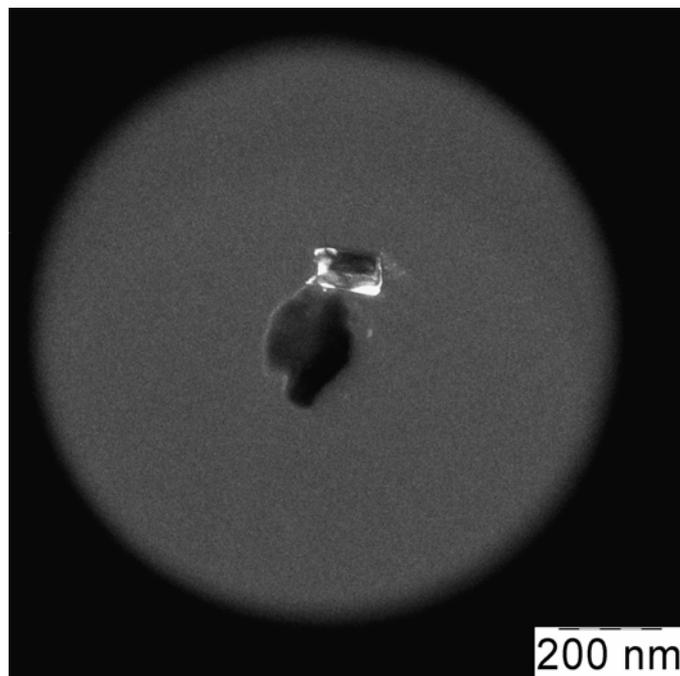
Стоит отметить, что кинетика процесса восстановления в случае стехиометрической системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}$  очень похожа на кинетику процесса восстановления в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}$  с четырехкратным увеличением содержания Al относительно стехиометрии (рис. 20Г). Действительно, как и в системе с избытком алюминия на мессбауэровском спектре композита присутствует интенсивный секстет с узкой шириной линий, отвечающий фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Наиболее чувствительным методом для оценки образующихся на границе зерен оксидных фаз помимо мессбауэровской микроскопии является также ИК-спектроскопия. На рис. 29а представлены ИК-спектры образцов после 40 секунд, 1 мин, 2 мин, 4 мин и 8 мин размола. Уже после 40 секунд размола спектры содержат полосы поглощения как связей Fe-O в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (максимумы поглощения на частотах  $460\text{ см}^{-1}$  и  $568\text{ см}^{-1}$ ), так и сильно уширенные полосы поглощения, отвечающие валентным связям Ga-O в  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , чьи максимумы поглощения соответствуют частотам  $725\text{ см}^{-1}$ ,  $790\text{ см}^{-1}$ ,  $928\text{ см}^{-1}$ . В области частот  $600 \div 1200\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая размытая полоса. В работе [144] показано, что такая широкая зона поглощения, обычно наблюдается в ИК-спектрах смешанных оксидов шпинельной структуры Fe-Ga-O.

Результаты ПЭМ для образца, полученного после 2 мин. размола исходной смеси, полностью подтверждают результаты мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 30, композит представляет собой смесь крупных частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (характерный размер 90-100 нм), покрытых смесью других соединений.



**Рис. 29.** ИК-спектры образцов  $(3.9 \text{ г})\text{Fe}_2\text{O}_3 + (3.5 \text{ г})\text{Ga} + (m, \text{ г})\text{Fe}$  с различным содержанием железа а)  $m = 0 \text{ г}$ , б)  $m = 2.0 \text{ г}$  после 40 секунд, 1, 2, 4, 8 минут



**Рис. 30.** ПЭМ композитов, полученных в результате 2 мин механического размола порошковой смеси  $Fe_2O_3 + 2Ga$

#### **§4.2 Исследование кинетики процесса восстановления после добавления Fe в исходную стехиометрическую смесь $Fe_2O_3-Ga$**

В качестве возможного пути для ускорения реакции восстановления было предложено добавить в исходную смесь  $\alpha-Fe$  в качестве дополнительного активного металла-восстановителя, температура плавления ( $T_{пл. Fe}=1539\text{ }^\circ C$ ) которого существенно превосходит температуры плавления Ga ( $T_{пл. Ga}=29.6\text{ }^\circ C$ ) и Al ( $T_{пл. Al}=660.3\text{ }^\circ C$ ).

Мессбауэровские спектры, полученные для образцов на различных этапах механического размола, приведены на рис. 31. Количественный анализ железосодержащих фаз (диаграммы на рис. 31) свидетельствуют о том, что вплоть до 4 минут размола происходит активное восстановление исходного оксида железа (после 4 мин порядка 28%  $\alpha-Fe_2O_3$  присутствует в смеси). Однако затем процесс восстановления резко тормозится, и затем начинает идти вспять: после 8 мин размола порядка 32%  $\alpha-Fe_2O_3$  присутствует в смеси. Кроме того, анализ спектров (таблица 9) показывает, что на финальной стадии размола образец содержит лишь 3% чистого  $\alpha-Fe$ .

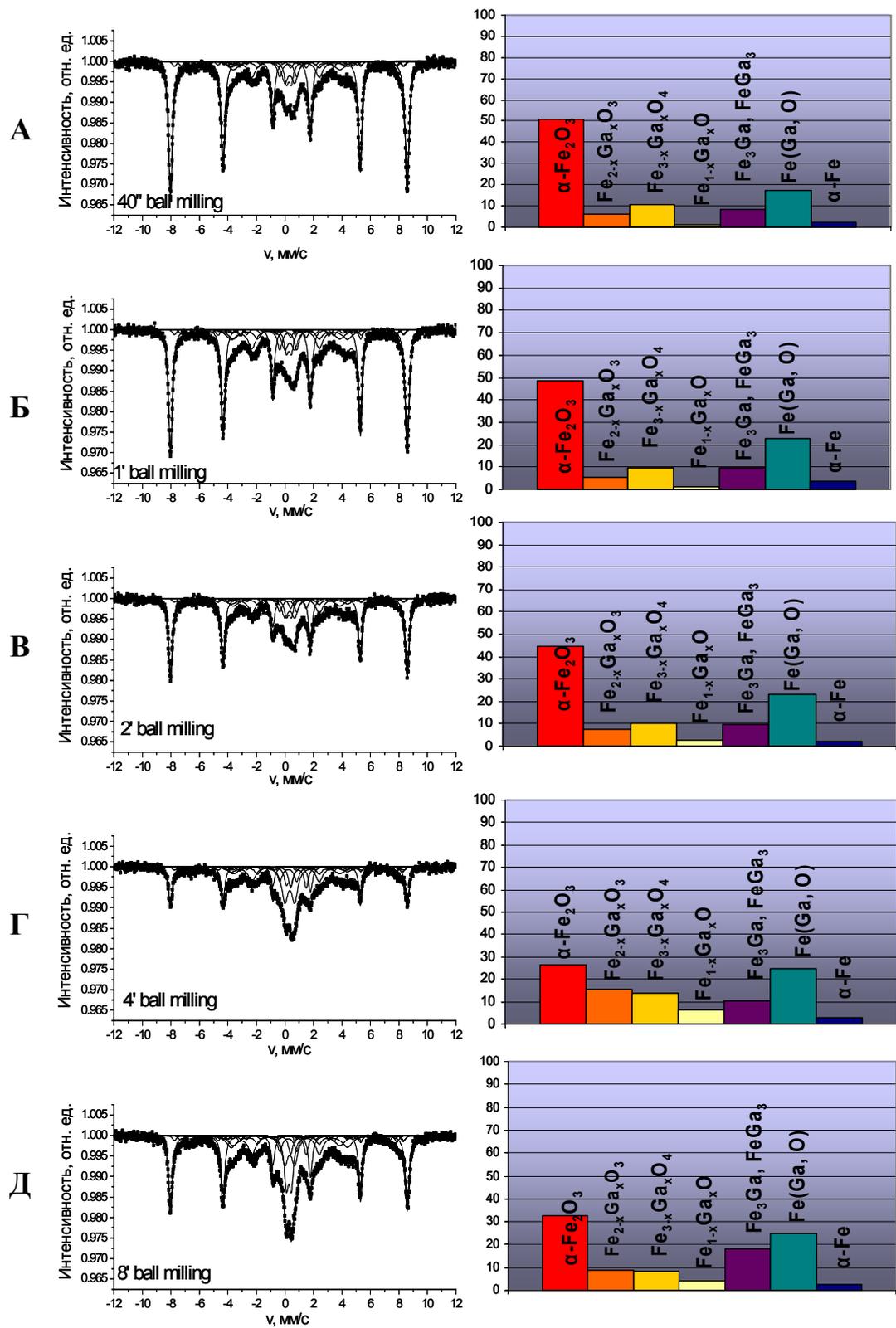


Рис. 31. Мессбауэровские спектры (при  $T=300\text{ K}$ ) образцов смеси  $Fe_2O_3-Ga-Fe$  после размолла в течение 40 сек (А), 1 мин (Б), 2 мин (В), 4 мин (Г) и 8 мин (Д) и результаты их математической обработки

**Таблица 9.** *Параметры компонент мессбауэровских спектров образцов после добавления Fe в исходную смесь ( $T = 300\text{ K}$ ) (изомерный сдвиг  $\delta$  указан относительно  $\alpha\text{-Fe}$ )*

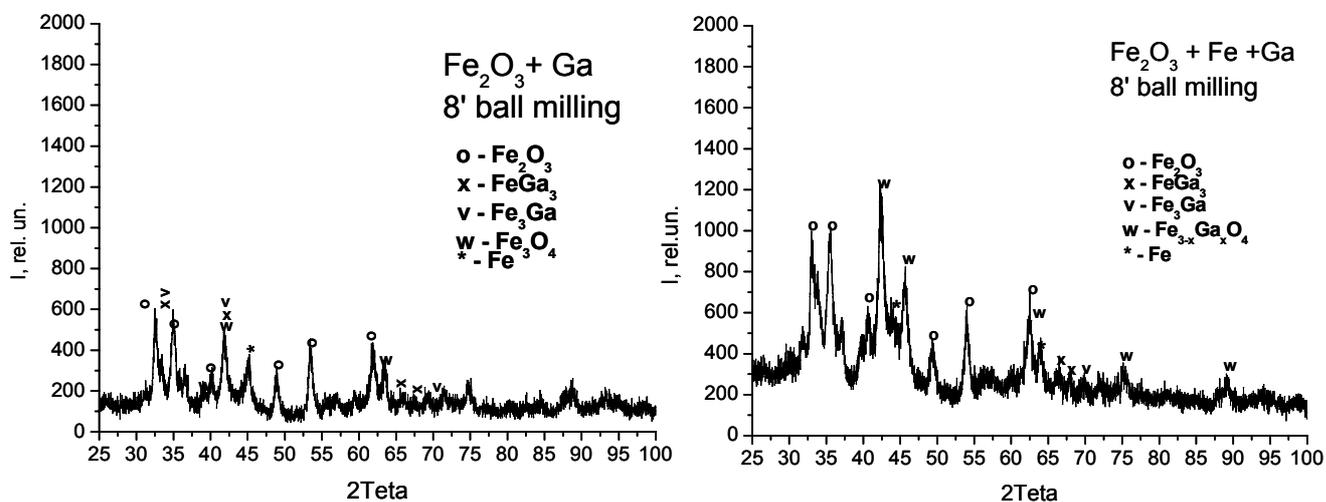
Фаза	$\delta \pm 0.005$ мм/с	$\Delta Q \pm 0.005$ , мм/с	$H_{\text{эфф}}, \pm 5\text{ кЭ}$	$\Gamma \pm 0.005$ , мм/с	Ссылка
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.37	-0.18	517	0.32	134
$\alpha\text{-Fe}$	0	0	330	0.33	24
Твердый раствор	0.35	-0.10	480	0.36	172
Ga в $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.60	0.90	445	0.36	
Разупорядоченный	0.28	-1.09	312	0.36	155
$\text{Fe}_3\text{Ga}$	0.18	-0.34	205	0.36	
Твердый раствор	0.34	0.69	-	0.45	139
Га в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$					
Разупорядоченный	0.95	1.12	-	0.34	172
$\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$					
$\text{Fe}(\text{Ga}, \text{O})$	0.12	0.26	253	0.83	160
	0.13	-0.12	232	0.85	
$\text{FeGa}_3$	0.28	0.40	-	0.70	159

Т.е. все железо, которое изначально было в измельчаемой смеси или провзаимодействовало с галлием с образованием интерметаллидной фазы, или находится в сильно разупорядоченном состоянии. На мессбауэровском спектре этой фазе соответствует секстет с сильно уширенными линиями (экспериментальная ширина линии  $\Gamma = 0.83\text{ мм/с}$ ) со средними значениями эффективного магнитного поля  $H_{\text{эфф}} = 243\text{ кЭ}$ , изомерного сдвига  $\delta = 0.10\text{ мм/с}$ . Форма этого подспектра и его мессбауэровские параметры характерны для образования разупорядоченного и даже аморфного состояния на основе железа [158].

На рис. 29б представлены ИК-спектры образцов, полученных в результате добавления железа в исходную смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}$  на каждом этапе механического размолла этой смеси.

Также как и в случае со стехиометрической смесью, уже после 40 секунд размола ИК-спектры содержат как полосы поглощения связей Fe-O в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и полосы поглощения, соответствующие связям Ga-O в  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чьи максимумы поглощения находятся на соответствующих частотах. В области частот 600 ÷ 1200 см<sup>-1</sup> наблюдается также широкая размытая полоса, соответствующая смешанным шпинельным структурам оксидов Fe-Ga-O. Однако картина резко меняется после 8 минут размола: на ИК-спектре присутствуют полосы поглощения валентных связей Fe-O в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и незначительный вклад полос поглощения, отвечающих октаэдрической координации [GaO<sub>6</sub>] в  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям Ga-O в  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ИК-спектрах нет.

На рис. 32 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.9 г) + Ga(3.5 г)+Fe(m, г) с различным содержанием железа (m = 0 г и 2 г) на финальной стадии размола, т.е. после измельчения в мельнице в течение 8 минут.



**Рис. 32.** Рентгеновские дифрактограммы образцов (3.9 г)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+(3.5 г)Ga+(m, г)Fe с различным содержанием железа (m = 0, 2) на финальной стадии размола

На дифрактограммах образцов идентифицированы структурные максимумы, соответствующие фазам  $\alpha$ -Fe,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фазе оксида со

структурой замещенной шпинели  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  и интерметаллическим фазам  $\text{FeGa}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ . Наличие большого числа фаз в образцах делает невозможным однозначно идентифицировать структурные линии оксида галлия. Присутствие отчетливых структурных максимумов, соответствующих  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , свидетельствует о том, что реакция восстановления не прошла до конца, а отсутствие отражений Ga – о его взаимодействии с компонентами смеси с образованием интерметаллических и оксидных фаз.

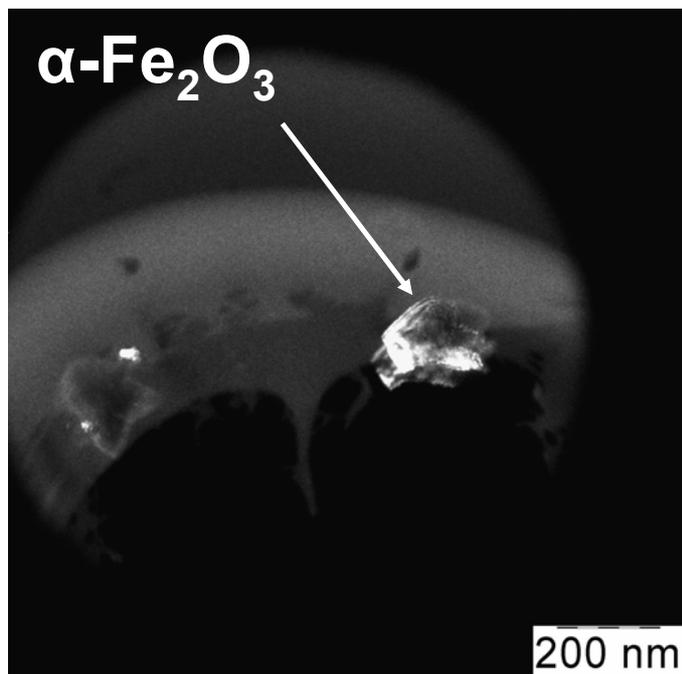
По результатам анализа профиля структурных максимумов для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , была проведена оценка средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величин микронапряжений по методу Вильямсона – Холла. Результаты вычислений представлены в таблице 10.

**Таблица 10.** Оценка средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величин микронапряжений

Количество железа в образце (м, г)	Размеры ОКР( $\epsilon$ ), нм	Величина микронапряжений, $\eta * 10^{-3}$
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
0	90	1,68
2	120	1,90

Оценка средних размеров областей когерентного рассеяния показывает, что с добавлением Fe в измельчаемую смесь, частицы оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  измельчаются медленнее, а микронапряжения в них растут.

Результаты ПЭМ для образца, полученного после 2 мин. размолы исходной смеси, полностью подтверждают правильность полученных оценок размеров ОКР. Как видно на рис. 33, композит представляет собой агломерацию крупных частиц, характерный размер которых составляет порядка 120-130 нм.



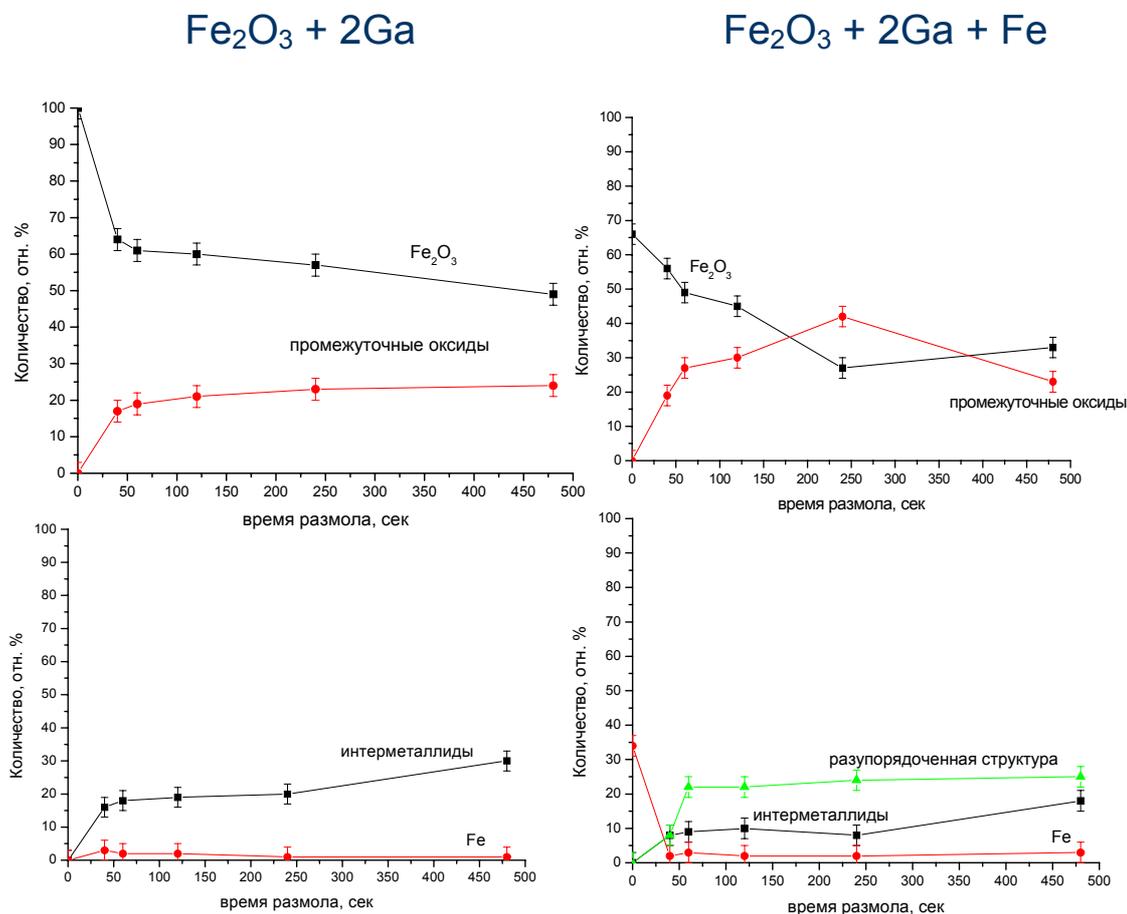
**Рис. 33.** ПЭМ композитов, полученных в результате 2 мин механического размол порошковой смеси  $Fe_2O_3 + 2Ga + Fe$

#### §4.3 Обсуждение результатов

На рис. 34 представлены кинетические кривые процесса восстановления, происходящего при механическом размол в системах  $Fe_2O_3-Ga$  и  $Fe_2O_3-Ga-Fe$ , построенные по результатам фазового мессбауэровского анализа в обеих исследованных системах.

Из кинетических кривых видно, что в исходной стехиометрической системе  $Fe_2O_3-Ga$  (рис. 34) процесс восстановления исходного  $\alpha-Fe_2O_3$  идет через образование промежуточных окисных фаз  $Fe_{3-x}Ga_xO_4$ ,  $Fe_{2-x}Ga_xO_3$  и  $Fe_{1-x}Ga_xO$ . Аналогичный механизм восстановления наблюдался и для стехиометрической системы  $Fe_2O_3-Al$ . Однако необходимо отметить, что если в случае системы с Al уже после 40 секунд размол в смеси присутствовало порядка 60%  $\alpha-Fe$ , то в случае системы  $Fe_2O_3-Ga$  содержание чистого железа в смеси остается крайне низким (в пределах погрешности), при этом суммарное количество интерметаллических фаз  $FeGa_3$  и  $Fe_3Ga$  растет с увеличением времени размол. Эти результаты свидетельствует о

том, что происходит активное взаимодействие галлия как с восстановленным железом, так и с образовавшимися смешанными окислами, обусловленное легкоплавкостью галлия, быстро распространяющегося по свежесформировавшимся поверхностям.



**Рис. 34.** Кинетические кривые процессов восстановления в системах  $(3.9 \text{ г})\text{Fe}_2\text{O}_3 + (3.5 \text{ г})\text{Ga} + (m, \text{ г})\text{Fe}$  с различным содержанием железа ( $m = 0; 2.0 \text{ г}$ )

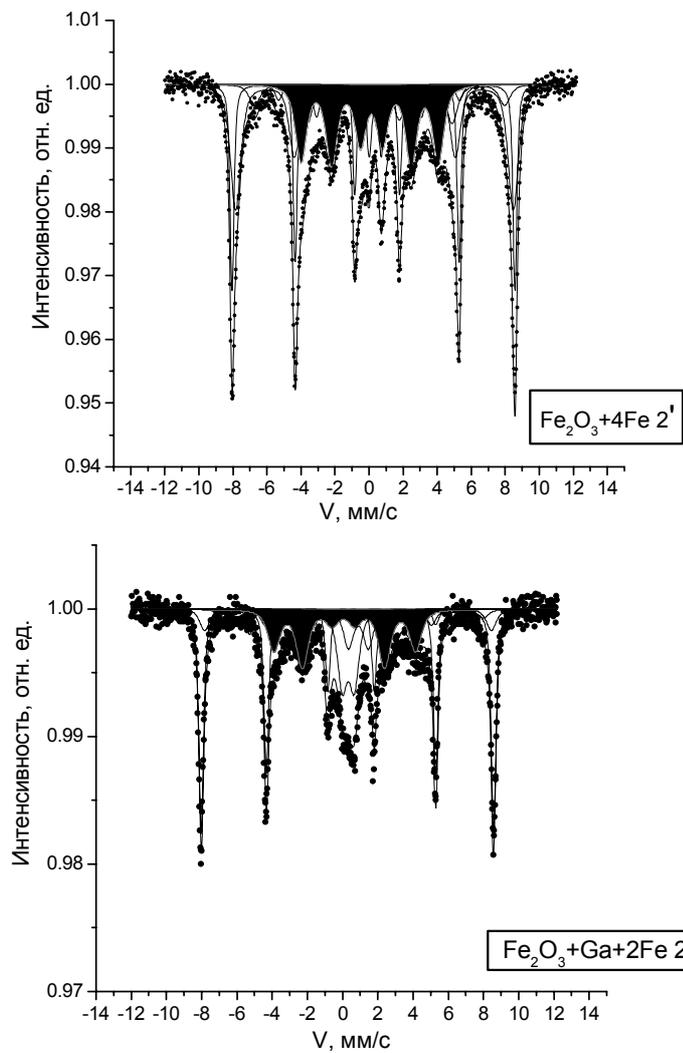
Добавление в исходную смесь дополнительного восстанавливающего компонента – железа – приводит к изменению механизма процесса восстановления (рис. 34). Механохимическое восстановление исходного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  как галлием, так и железом приводит к образованию нестехиометрического магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и промежуточных окислов  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ . Уже после 40 секунд размола происходит

образование аморфной фазы, мессбауэровские параметры для которой, а именно величины изомерного сдвига ( $\delta = 0.1$  мм/с), эффективного магнитного поля ( $H_{\text{эфф}} = 243$  кЭ) и экспериментальной ширины линии ( $\Gamma = 0.83$  мм/с) характерны для аморфных состояний на основе Fe [160].

Образование аморфных состояний с близкими к указанным ранее величинами мессбауэровских параметров наблюдалось также в результате высокоэнергетического размола в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Fe}$  [161]. Результаты мессбауэровской спектроскопии для этой системы свидетельствуют об образовании аморфной магнитной фазы Fe(O) в граничной области железа (рис. 35). Именно образование этой фазы приводит к тому, что после 4 минут размола процесс восстановления резко останавливается и даже начинает идти вспять: если после 4 минут размола в смеси содержится 27% исходного оксида, то на финальной стадии размола – 32 %.

Можно говорить о том, что в ходе механического размола в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ga} + \text{Fe}$  процесс прямого восстановления исходного оксида  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  через промежуточные оксиды вступает в конкуренцию с процессом образования разупорядоченной фазы на поверхности образующихся интерметаллидов. В пользу этой гипотезы свидетельствует наличие магнитной текстуры, наблюдаемой в спектре этой фазы (рис. 35). Именно формирование этой разупорядоченной фазы приводит к полной остановке процесса восстановления  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  после 4 минут размола.

Таким образом, образование разупорядоченной фазы приводит к резкому изменению кинетики процесса восстановления в системе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ga} + \text{Fe}$ .



**Рис. 35.** Мессбауэровские спектры (при  $T=300\text{ K}$ ) образцов  $Fe_2O_3 + 4Fe$  и  $Fe_2O_3 + Fe + Ga$  после измельчения в течение 2 мин

## **Глава V. Структурные и фазовые превращения, происходящие в результате механического размол и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системах Fe-Al и Fe-Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

### **§5.1 Механический размол и СВС в системе Fe-Al**

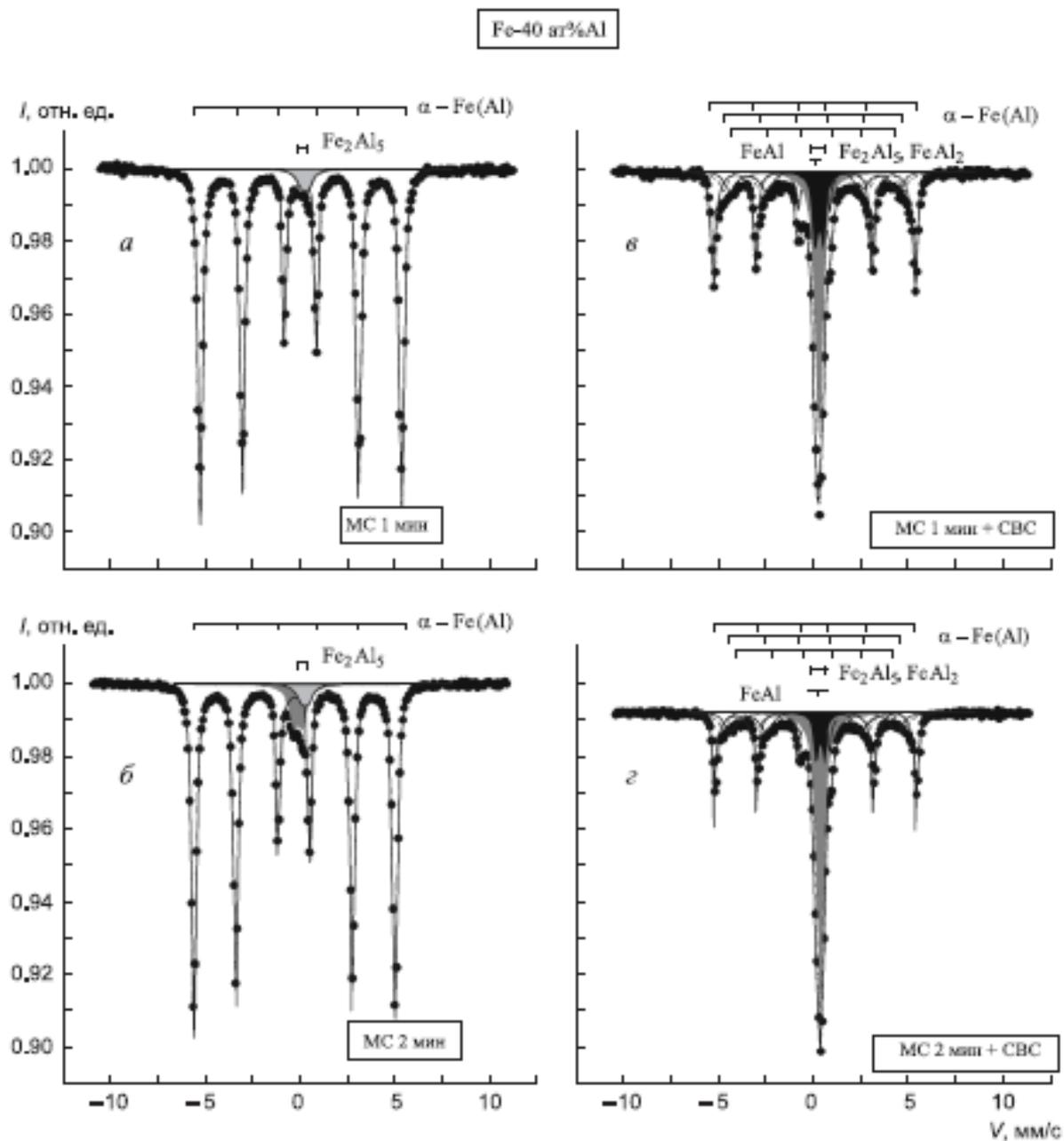
В нашей работе [153] исследовались две серии образцов. Первая серия образцов была получена в результате механосинтеза смеси карбонильного Fe (60 ат.%) и Al (40 ат.%), который проводился в высокоэнергетичной шаровой мельнице планетарного типа АГО-2 в течение 1 и 2 мин в инертной атмосфере аргона. Вторая серия образцов была получена при объединении методов механосинтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС): активированную в течение 1 и 2 мин смесь Fe и Al прессовали в таблетку при давлении 4 – 6 Торр, затем осуществлялся СВС (образец поджигали вольфрамовой спиралью при  $T = 600 - 700$  °С; реакция горения протекала при  $T_{\text{MAX}} = 800-4000$  °С со скоростью 0.1-10.0 см/с).

СВС является известным методом получения порошковых интерметаллических материалов [148]. Синтез заключается в том, что поджиг порошковой смеси элементов приводит к высокоэкзотермической реакции, протекающей по всему объему образца с большой скоростью. Основными преимуществами данного метода являются практически полное отсутствие энергозатрат, простота оборудования, высокая скорость протекания процесса при высокой величине градиента температур, высокая производительность и безотходность производства. Как уже упоминалось выше, механический размол порошковой смеси приводит к повышению реакционной способности реагентов в результате «накачки» в них дополнительной энергии через образование структурных несовершенств, увеличения площади реакционной поверхности и уменьшения масштаба гетерогенности системы. Таким образом, предварительная механическая обработка смесей порошков в высокоэнергетичной мельнице позволяет увеличить скорость химического превращения при последующем СВС. Однако важно, чтобы на этапе

механического размола не происходило химических превращений, на которые могла бы тратиться запасенная в ходе размола энергия.

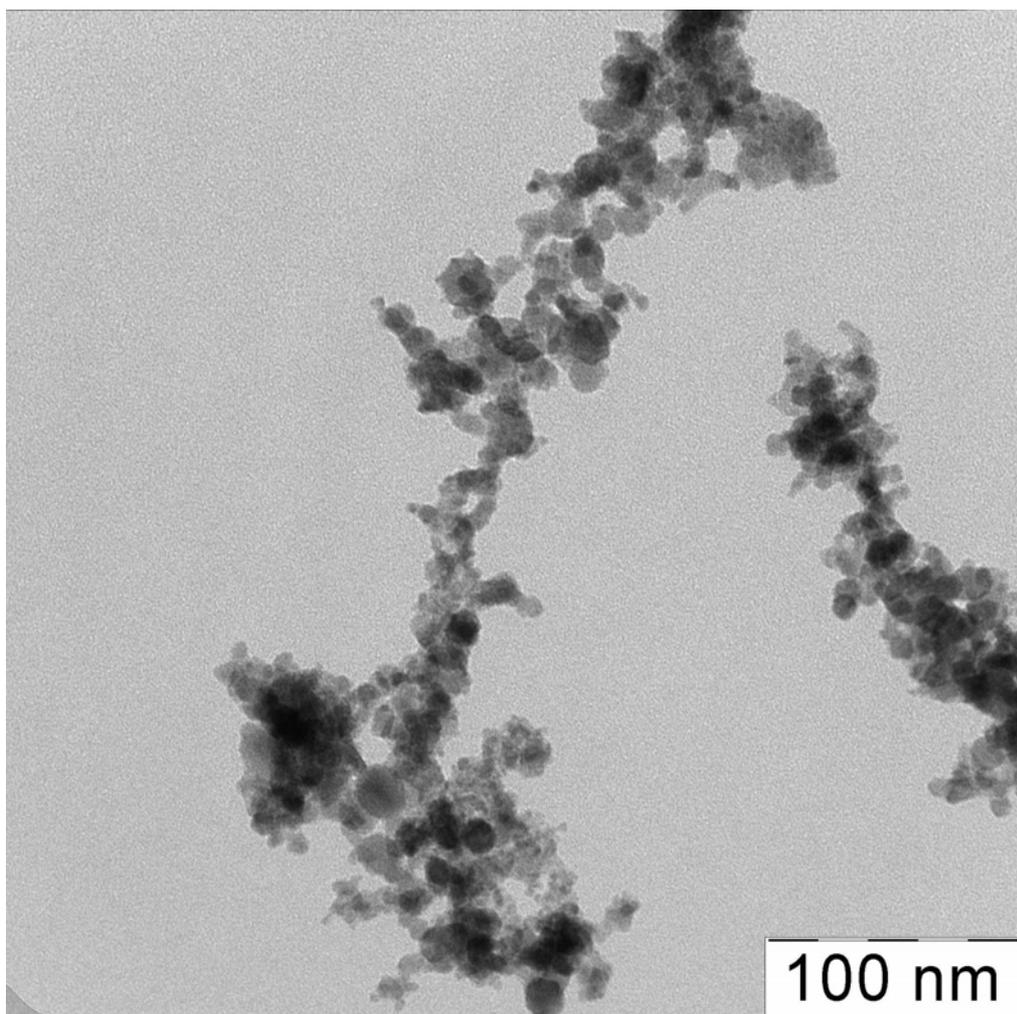
Стоит отметить, что интерметаллиды железа и алюминия представляют практический интерес как материалы, способные выдерживать высокую температуру и демонстрирующие высокое сопротивление коррозии. При этом широкое применение таких материалов затруднено ввиду хрупкости интерметаллических фаз. Повышение пластичности данных соединений может быть достигнуто путем уменьшения размера зерна [147].

Согласно равновесной диаграмме состояний в системе Fe-Al температуры, при которых происходит образование интерметаллидов составляют порядка 1000 °С. Однако мессбауэровские спектры исследуемых нами образцов после механосинтеза (рис. 36 а, б) свидетельствуют о том, что уже после 1 мин размола происходит формирование незначительного количества интерметаллической фазы, представленной на мессбауэровском спектре центральным дублетом с параметрами близкими к параметрам фаз Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> или FeAl<sub>2</sub>. Большая величина ширины линии этого дублета ( $\Gamma = 0.43$  мм/с) может свидетельствовать как о наличии распределения концентраций, так и о малом размере частиц данной фазы. С увеличением времени размола до 2 мин количество этой фазы возрастает до 7%.



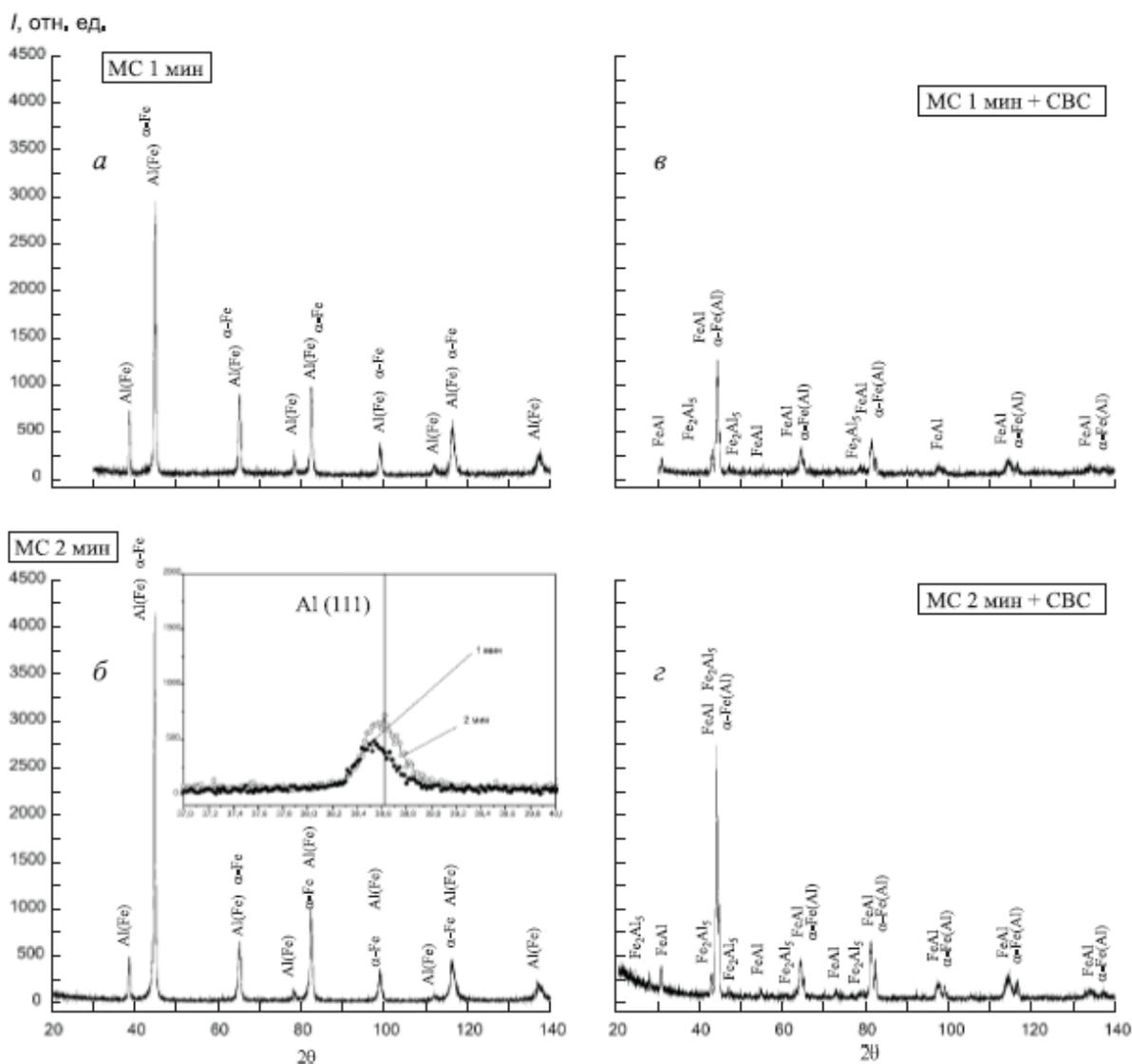
**Рис. 36.** Мессбауэровские спектры исследуемых образцов: (а) после 1 мин механосинтеза; (б) после 2 мин механосинтеза; (в) после объединения 1 мин механосинтеза и СВС; (г) после объединения 2 мин механосинтеза и СВС;

Результаты ПЭМ для смеси после 2 мин размола приведены на рис. 37. Как видно из рис. 37, средний размер частиц составляет порядка 15-20 нм, что косвенно объясняет причину соответствующего уширения мессбауэровских линий секстета, отвечающего  $\alpha$ -Fe.



**Рис. 37.** ПЭМ композитов, полученных в результате 2 мин механического размола порошковой смеси Fe-Al

Рентгеновская дифракционная картина после 1 и 2 мин размола (рис. 38 а, б) содержит структурные максимумы только железа и алюминия. Анализ положений и профиля максимумов (111) (вставка на рис. 38) показал, что после 2 мин размола происходит сдвиг и уширение структурных максимумов Al с гранецентрированной кубической решеткой влево, а также появляется их слабая асимметрия. Значение параметра решетки Al уменьшается с величины  $a=4.0496 \text{ \AA}$  до  $a=3.3007 \text{ \AA}$ , что может свидетельствовать в пользу образования твердого раствора Fe в Al. Величина параметра решетки ОЦК железа, рассчитанная по сдвигу структурного максимума (211), оказалась равной  $2.8609 \text{ \AA}$  (для чистого железа с ОЦК решеткой  $a=2.8673 \text{ \AA}$ ).



**Рис. 38.** Рентгендифракционные кривые исследуемых образцов: (а) после 1 мин механосинтеза (МС); (б) после 2 мин механосинтеза; (в) после объединения 1 мин механосинтеза и СВС; (г) после объединения 2 мин механосинтеза и СВС

Таким образом, высокоэнергетичный механический размол смеси в течение 1 мин приводит к измельчению частиц железа в совокупности с локальным плавлением алюминия. Происходит взаимодействие малых активных частиц железа и алюминия с образованием твердого раствора железа в алюминии и разупорядоченной интерметаллической фазы  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Взаимодействие элементов при неравновесном процессе – механосинтезе – происходит через образование интерметаллида, температура образования

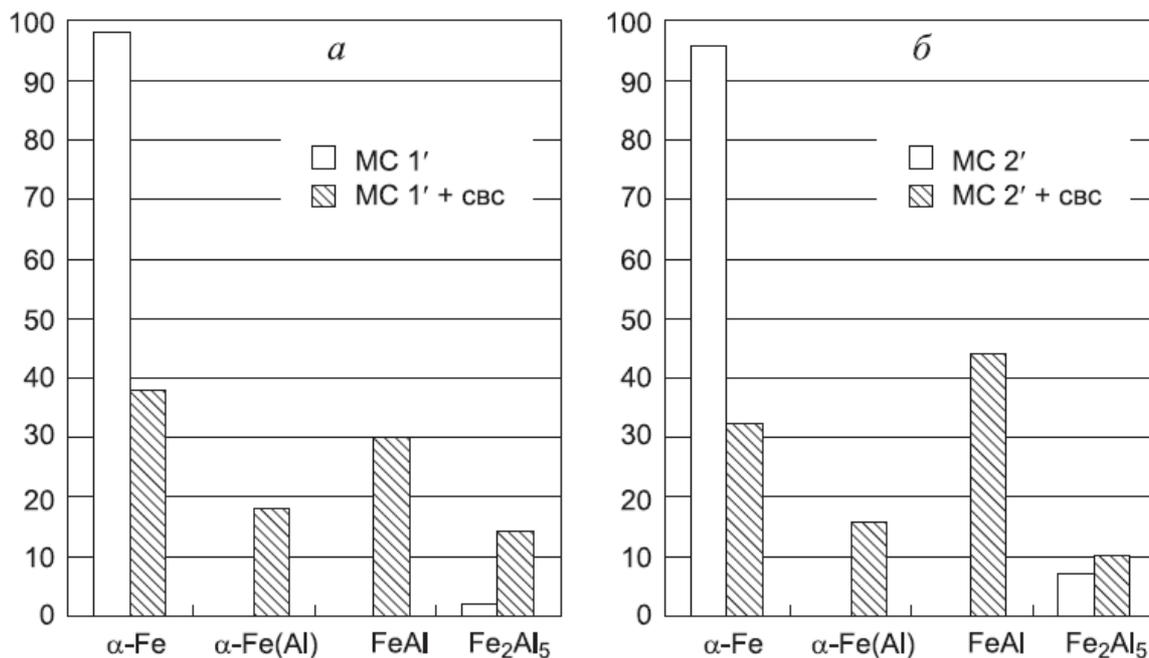
которого в равновесных условиях составляет порядка 1100 - 1200 °С. Образование этой фазы становится возможным, поскольку механический разлом приводит к образованию большой контактной поверхности между наноразмерными компонентами и запасанию большой энергии упругой деформации. Именно эти условия являются необходимыми для инициирования твердофазной гетерогенной химической реакции с образованием интерметаллического соединения.

Проведенный количественный фазовый анализ рентгенодифракционных кривых, полученных для подвергнутых СВС механоактивированных образцов (рис. 38 в, г), позволил выделить рефлексы, соответствующие твердому раствору  $\alpha$ -Fe(Al) и интерметаллическим фазам  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  и  $\text{FeAl}_2$ . Было обнаружено, что увеличение времени предварительного механического размола с 1 мин до 2 мин приводит к увеличению количества образующейся в процессе СВС фазы  $\text{FeAl}$ . По данным рентгенофазового анализа концентрационный состав этой фазы близок к  $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ .

Особенно отчетливо резкие изменения, происходящие в системе после СВС, проявляются в мессбауэровских спектрах (рис. 36 в, г). Прежде всего, в спектре появились центральный узкий синглет, свидетельствующий об образовании фазы  $\text{FeAl}$ , и дублет разупорядоченного интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Следует отметить, что меньшая ширина линии ( $\Gamma = 0.35$  мм/с) дублета по сравнению с механосинтезированным образцом свидетельствует об упорядочении этой фазы в процессе СВС или увеличении размеров частиц этой фазы. Анализ сверхтонких магнитных полей мессбауэровских спектров отчетливо показал образование твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Al), спектр которого описывается суперпозицией секстетов. Мессбауэровские параметры спектров всех исследуемых образцов приведены ниже в таблице 11. Оценка концентрации алюминия в твердом растворе по данным мессбауэровской спектроскопии показывает, что в нем растворено около 8 ат.% алюминия.

**Таблица 11.** Мессбауэровские параметры спектров исследуемых образцов (изомерный сдвиг  $\delta$  указан относительно  $\alpha$ -Fe)

Исследуемые образцы	Фаза	$\delta \pm 0.005$ мм/с	$\Delta Q \pm 0.005$ , мм/с	$H_{\text{эфф}}, \pm 5$ кЭ	$\Gamma \pm 0.005$ , мм/с
Fe (60 ат.%) +Al (40%) 1' размола	$\alpha$ -Fe	0.00	0.00	330	0.32
	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , FeAl <sub>2</sub>	0.22	0.42	--	0.43
Fe (60 ат.%) +Al (40%) 1' размола после СВС	$\alpha$ -Fe	0.00	0.00	330	0.32
	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , FeAl <sub>2</sub>	0.22	0.42	--	0.35
	FeAl	0.22	--	--	0.45
	$\alpha$ -Fe(Al)	0.07	0.03	276	0.68
		0.05	0.10	308	0.32
Fe (60 ат.%) +Al (40%) 2' размола	$\alpha$ -Fe	0.00	0.00	330	0.30
	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , FeAl <sub>2</sub>	0.22	0.42	--	0.43
Fe (60 ат.%) +Al (40%) 2' размола после СВС	$\alpha$ -Fe	0.00	0.00	330	0.32
	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , FeAl <sub>2</sub>	0.22	0.42	--	0.35
	FeAl	0.22	--	--	0.45
	$\alpha$ -Fe(Al)	0.04	0.03	276	0.68
		0.05	0.10	308	0.32



**Рис. 39.** Диаграммы количества железосодержащих интерметаллических фаз в исследуемых образцах по данным мессбауэровской спектроскопии: (а) 1 мин механосинтеза (МС) и объединение механосинтеза и СВС; (б) 2 мин и объединение механосинтеза и СВС

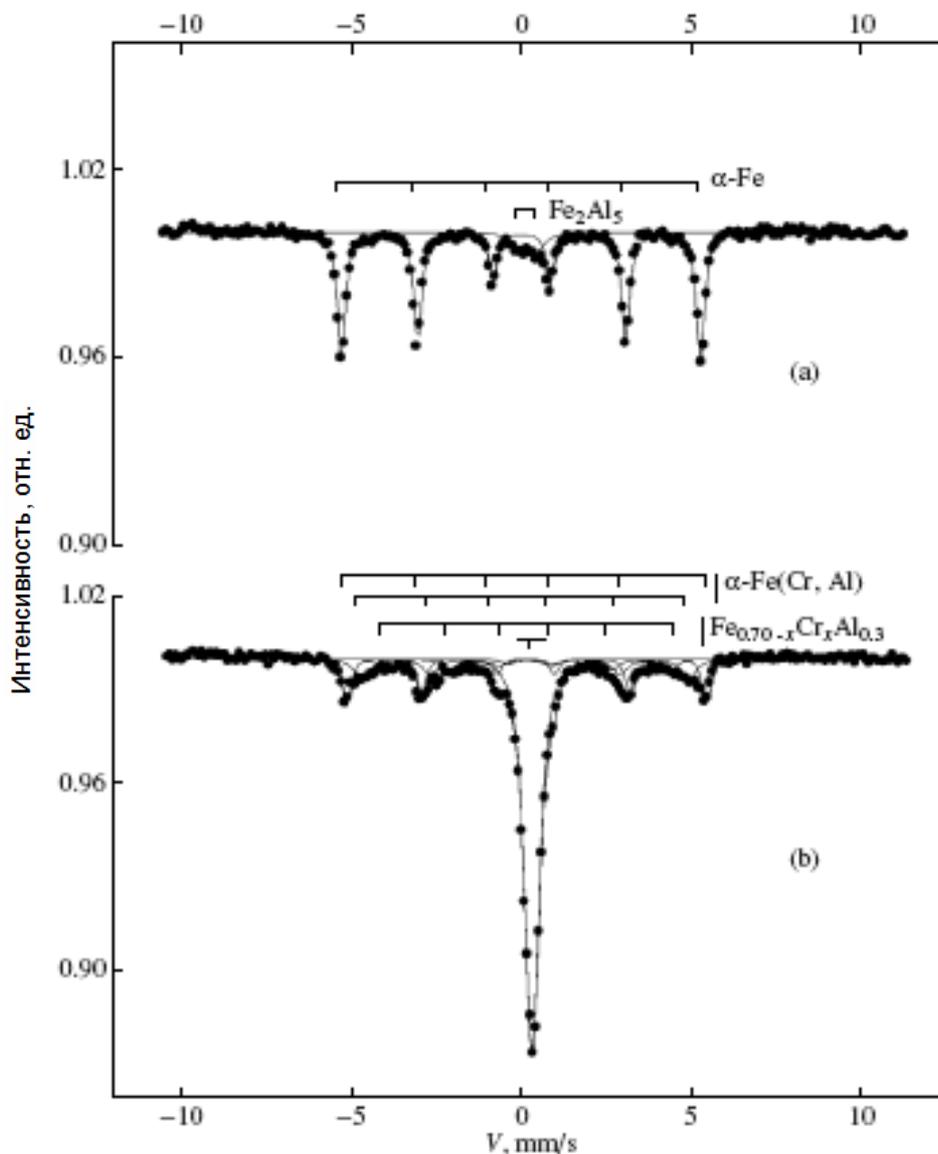
Из результатов мессбауэровского фазового анализа, представленных в виде диаграмм на рис. 39, видно, что после 2 мин предварительного размол количество образующейся в процессе СВС фазы FeAl резко возрастает по сравнению с образцом после 1 мин механоактивации в основном за счет уменьшения количества твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Al) и фазы Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.

### §5.2 Механический размол и СВС в системе Fe-Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В данной реакции Fe и Al могут выступать в качестве металлов-восстановителей исходного оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако если учесть то, что окислительно-восстановительный потенциал алюминия (-1.67 эВ)[168] почти на два порядка превосходит по абсолютному значению аналогичный параметр для железа (-0.04 эВ)[168], логично ожидать, что именно Al, а не Fe будет выступать в роли металла-восстановителя.

Взаимные концентрации исходных компонентов смеси были выбраны таким образом, чтобы совместить протекание реакции восстановления Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Al = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Cr и реакцию механоактивированного взаимодействия Al и Fe, которая в свою очередь могла бы привести к образованию интерметаллических соединений. Следует отметить, что теплота, необходимая для инициирования химической реакции восстановления, достаточно высока и составляет порядка 540 кДж/моль [173]. Это значение существенно превосходит величину энергии, выделяемую при образовании FeAl ( $\Delta H = - 25.1$  кДж/моль). Нами предполагалось, что создание нанокompозита интерметаллид/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно обеспечить с помощью двухступенчатого процесса, сочетающего предварительную механическую активацию смеси и СВС. Как мной отмечалось ранее, механический размол порошковой смеси приводит к повышению реакционной способности реагентов в результате «накачки» в них дополнительной энергии через образование структурных несовершенств, увеличения площади реакционной поверхности и уменьшения масштаба гетерогенности системы. Таким образом, предварительная механическая обработка смесей порошков в

высокоэнергетичной мельнице позволяет увеличить скорость химического превращения при последующем СВС.



**Рис. 40.** Мессбауэровские спектры ( $T=300\text{ K}$ ) механоактивированного образца 8.1 мас.%  $Cr_2O_3$  + 66.9 мас.%  $Fe$  + 24.0 мас.%  $Al$  до (а) 1 мин и после (б) СВС

Для выявления особенностей структурных превращений, происходящих в системе в результате предварительной механоактивации и последующего взаимодействия элементов на стадии СВС, нами было проведено исследование этих образцов методом мессбауэровской спектроскопии [154]. Мессбауэровские спектры исследуемых образцов, полученные после 1 мин высокоэнергетичного размола и после СВС, представлены на рисунке 40.

Анализ полученного мессбауэровского спектра механоактивированного композита (рис. 40 а) показал, что как и в системе Fe–Al, уже на этой стадии произошло взаимодействие железа и алюминия с образованием интерметаллида  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ : мессбауэровский спектр представляет собой суперпозицию компонент  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Как было показано в предыдущем параграфе, именно через образование этого интерметаллического соединения путем растворения железа в плавящемся алюминии происходит механохимическое взаимодействие железа и алюминия на ранних стадиях процесса механоактивации смеси 60 ат.% Fe + 40 ат.% Al.

Математическая обработка мессбауэровского спектра образца после СВС (рис. 40 б) показала, что основной компонентой спектра (77% от общей площади спектра) является центральный синглет. В системе Fe–Al только интерметаллид  $\text{FeAl}$  имеет мессбауэровский спектр в виде синглета с изомерным сдвигом  $\delta = 0.26$  мм/с. Величина же изомерного сдвига, наблюдаемая в нашем экспериментальном спектре, существенно отличается от данного значения и составляет  $\delta = (0.18 \pm 0.02)$  мм/с. В то же время в спектре присутствует еще одна компонента – секстет с параметрами сверхтонкого расщепления  $H_{\text{eff}} = 258$  кЭ. Как показано в работе [152], спектр с этими параметрами соответствует спектру интерметаллической фазы  $\text{Fe}_{0.7-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}$ , в которой атомы хрома частично замещают атомы железа. При увеличении концентрации хрома эта фаза переходит из ферромагнитного в парамагнитное состояние, которому на мессбауэровском спектре будет соответствовать синглет. В зависимости от количества хрома изомерный сдвиг синглета варьируется от 0.25 мм/с для концентрации хрома 0.3 до 0.20 мм/с для концентрации хрома 0.2. Величина изомерного сдвига синглета в нашем спектре в пределах погрешности соответствует концентрации 0.2% хрома, вошедшего в структуру фазы  $\text{Fe}_{0.7-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}$ . Однако большая величина ширины линии дублета ( $\Gamma = 0.50$  мм/с) в свою очередь может свидетельствовать о существовании некоторого градиента концентрации хрома в этой фазе.

Помимо этого в спектре присутствует магнитно-расщепленная компонента, соответствующая твердым растворам алюминия и хрома в железе  $\alpha\text{-Fe}(\text{Al}, \text{Cr})$ . Судя по параметрам спектра этой фазы основными атомами примеси являются атомы алюминия, а не хрома. Вероятнее всего, эти твердые растворы образуются на границах зерен интерметаллической фазы после СВС.

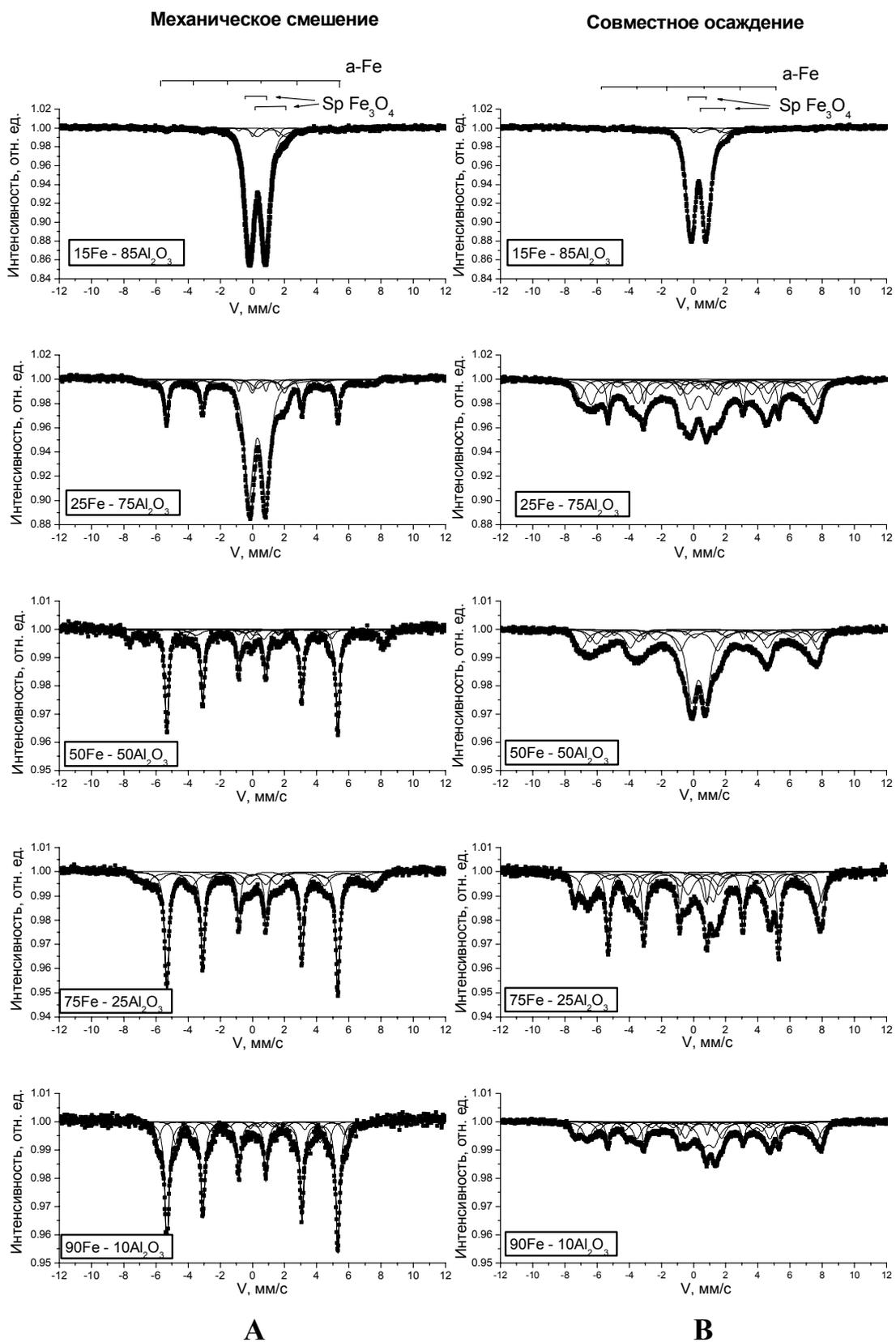
Таким образом, применение дополнительного СВС к механоактивированной в течение 1 мин смеси  $\text{Fe-Al-Cr}_2\text{O}_3$  позволяет в значительной степени завершить процесс химического превращения и получить наноккомпозит  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{Al})/\text{Fe}_{0.7-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Глава VI. Влияние методики приготовления композитов Fe-Al-O на их фазовый состав, морфологию и каталитические свойства

В главе III нами были исследованы особенности кинетики процесса восстановления, происходящего в процессе механического размола в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  в зависимости от его длительности и взаимных концентраций исходных компонентов смеси. Нами было показано, что в процессе механосинтеза в смесях с двух- и трехкратным увеличением концентрации Al в исходной смеси относительно стехиометрии уже после двух минутного размола процесс восстановления исходного гематита полностью завершается. При этом происходит формирование смеси интерметаллид/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Как уже упоминалось выше, альтернативной методикой получения нанокompозитов на основе Fe-Al-O является химический метод, соединяющий в себе осаждение солей Fe и Al с дальнейшим восстановлением их в токе водорода [167]. Образцы представляли собой две группы композитов, полученных методом химического диспергирования. Образцы первой группы представляли собой механическую смесь гидроксидов  $\alpha\text{-FeOOH}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , восстановленную затем в токе водорода при температуре  $T = 400$  °C. Образцы второй группы были получены в ходе совместного осаждения солей Fe и Al с дальнейшим восстановлением их в токе водорода при той же температуре.

Прежде всего, следует отметить, что мессбауэровские спектры образцов с различными концентрациями Fe вне зависимости от методики приготовления радикальным образом отличаются друг от друга. Так мессбауэровские спектры образцов, содержащих 15 ат % Fe (рис. 41 А и В), представляют собой совокупность интенсивного дублета с параметрами, характерными для мелких суперпарамагнитных частиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и двух низкоинтенсивных дублетов, соответствующих фазе герценита  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .



**Рис. 41.** Мессбауэровские спектры двух групп композитов, полученных химическим методом после восстановления в токе водорода при температуре 400 °С.

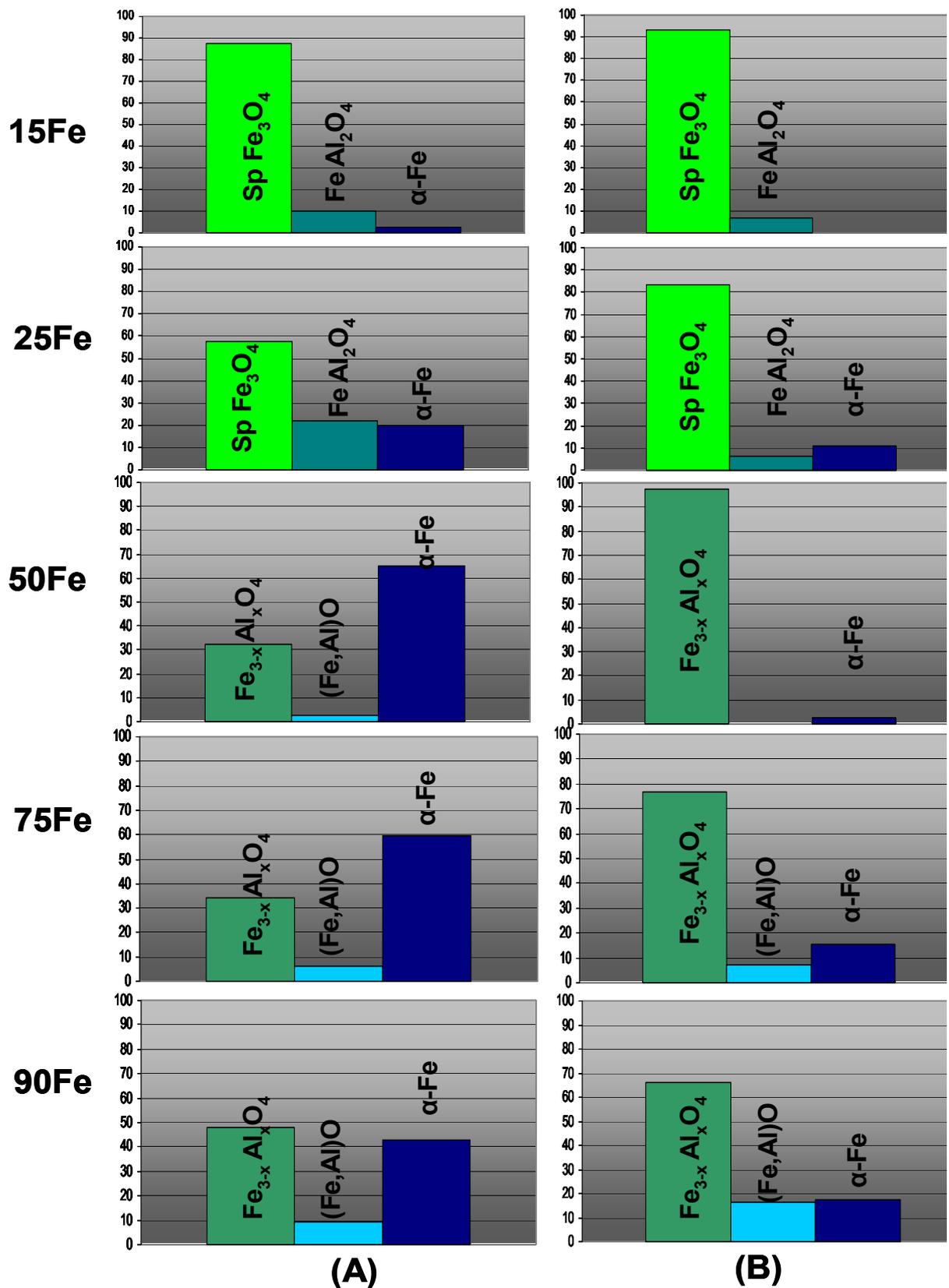
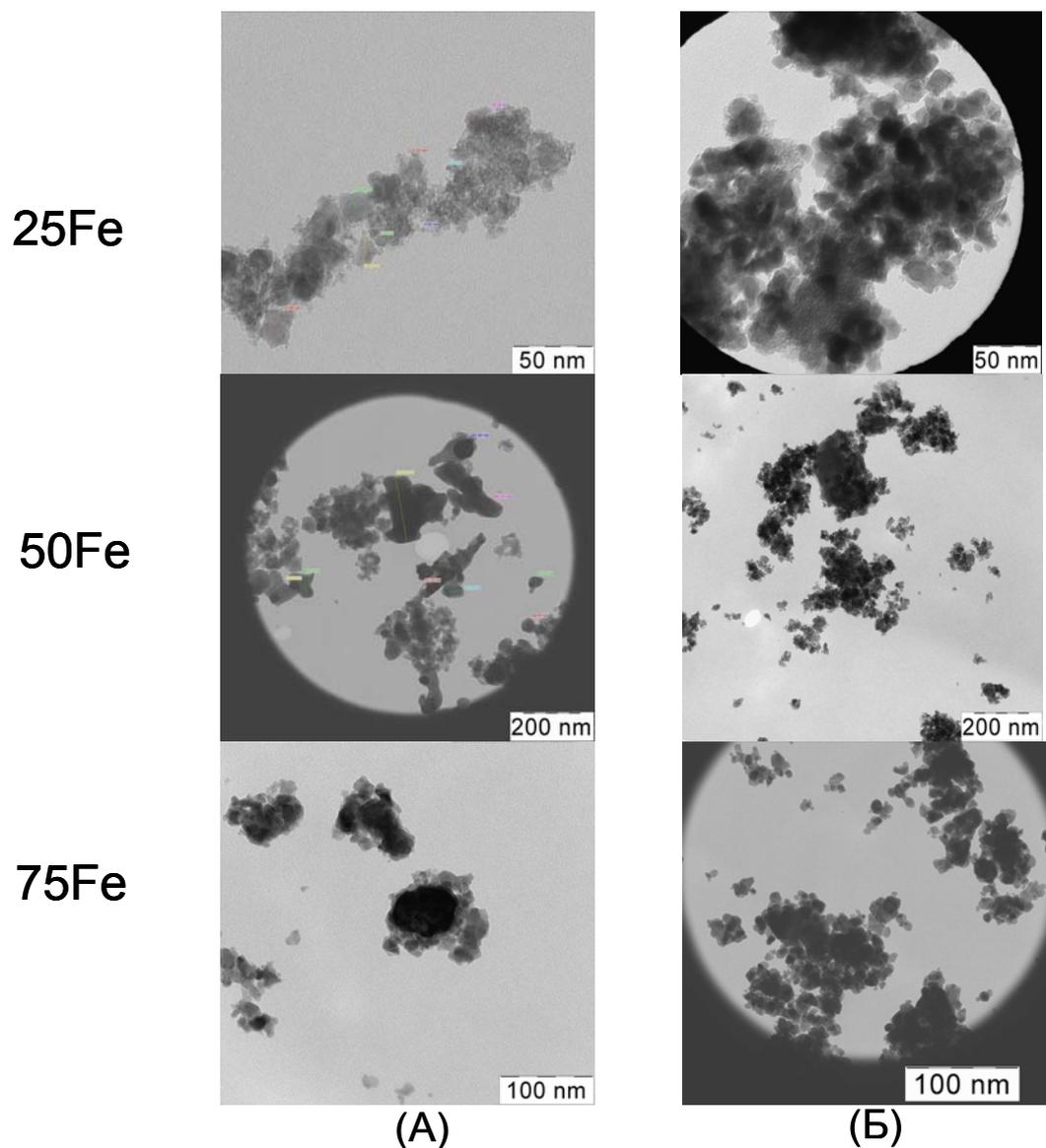


Рис. 42. Диаграммы фазового состава образцов, полученных после восстановления (A) – механической смеси гидроксидов, (B) – совместно осажденных гидроксидов в токе водорода при температуре 400 °C

Мессбауэровские спектры, полученные для образцов при последовательном увеличении концентрации железа в них вплоть до 90 ат %, имеют абсолютно разный вид: наблюдается снижение интенсивности суперпарамагнитной компоненты (т.е. средний размер частиц увеличивается), а сами спектры для образцов, приготовленных по разным методикам, существенно отличаются друг от друга.

Количественный фазовый анализ железосодержащих фаз, проведенный по результатам математической обработки полученных мессбауэровских спектров (рис. 42), показал, что кинетика процесса восстановления в образцах, приготовленных по различной методике, существенно отличается. Для образцов, полученных в результате восстановления механически смешанных гидроксидов, уже для минимальной концентрации Fe в спектре присутствует порядка 3%  $\alpha$ -Fe. Количество этой фазы активно нарастает с увеличением концентрации Fe в исходной смеси. Одновременно с этим мы наблюдаем снижение доли, приходящейся на смешанные оксиды  $Fe_{3-x}Al_xO_4$  и  $(Fe,Al)O$ .

Совершенно другая картина наблюдается в случае образцов, полученных в результате восстановления в токе водорода гидроксидов, приготовленных методом совместного осаждения. При увеличении концентрации железа в смеси до 90 ат % в смеси присутствует только 17% фазы  $\alpha$ -Fe, остальные 83% приходятся на смешанные оксиды  $Fe_{3-x}Al_xO_4$  и  $(Fe,Al)O$ . Опираясь на результаты мессбауэровской спектроскопии, можно высказать гипотезу о том, вне зависимости от методики приготовления композитов при увеличении концентрации Fe в смеси происходит активный рост частиц. На рис. 43 представлены результаты ПЭМ для композитов с 25 ат %, 50 ат % и 75 ат % концентрацией железа в исходной смеси.



**Рис. 43.** ПЭМ композитов, полученных после восстановления (А) – механической смеси гидроксидов, (В) – совместно осажденных гидроксидов в токе водорода при температуре 400 °С

Результаты ПЭМ для образцов с содержанием 25 ат % Fe в исходной смеси свидетельствуют о том, что композит представляет собой смесь частиц, размер которых колеблется в диапазоне от 3 нм до 20 нм. При увеличении содержания Fe до 50 ат % мы наблюдаем увеличение среднего размера частиц. При этом для образца, полученного путем механического смешения гидроксидов (рис. 43 А), диапазон размеров частиц существенно

увеличивается: в смеси по-прежнему присутствуют частицы с характерным размером до 20 нм, одновременно с этим мы наблюдаем формирование крупных частиц с характерным размером, превышающим 80-100 нм. Эта же картина сохраняется при увеличении концентрации Fe до 75 ат %.

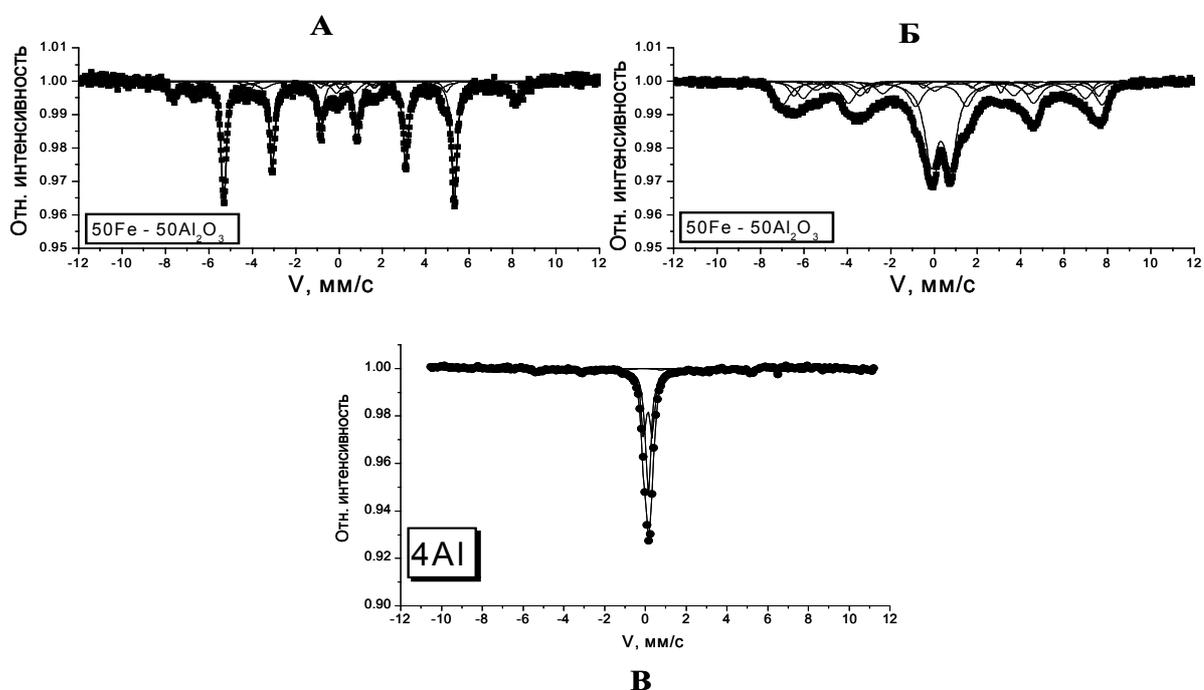
Существенно иную картину мы наблюдаем для образцов, полученных путем восстановления совместно осажденных солей металлов (рис. 43 В). При увеличении концентрации Fe до 50 ат % средний размер частиц в смеси растет с меньшей скоростью, колеблясь от 5 до 45 нм. А при росте концентрации Fe до 75 ат % эта величина составляет от 15 до 70 нм.

Полученные результаты полностью подтверждают нашу гипотезу, сформулированную по результатам мессбауэровской спектроскопии: действительно, вне зависимости от методики приготовления композитов при увеличении концентрации Fe в смеси происходит увеличение средних размеров частиц. Логично предположить, что в случае образцов, полученных механическим смешением гидроксидов, наиболее крупными частицами являются частицы  $\alpha$ -Fe: относительное количество этой фазы по данным фазового анализа неуклонно растет при росте исходной концентрации железа в смеси. В случае же образцов, полученных путем восстановления совместно осажденных солей металлов, происходит менее активный рост частиц и при этом даже для концентрации 75 ат % Fe на долю смешанных окислов приходится до 77% от всех железосодержащих фаз.

Необходимо отметить, что на рис. 42 приведены результаты анализа концентрационных зависимостей железо содержащих фаз, в то время как в нанокompозитах помимо этого содержится значительное количество наноразмерных частиц  $Al_2O_3$  (выявленных методом электронографии). По нашим оценкам в образцах с 15 ат % Fe содержится 78%  $Al_2O_3$  и 22% железо содержащих фаз. В то время как в образцах 90 ат % Fe содержится, соответственно, 91% железосодержащих фаз и 9%  $Al_2O_3$ .

Сравним результаты фазового анализа нанокompозитов Fe-Al-O, полученных путем механосинтеза и химическим методом на примере систем

с относительными концентрациями Fe и Al на уровне 1 : 2 (рис. 44В). Если в случае механоактивации (рис. 44В) реакция восстановления протекает до конца с образованием  $\alpha$ -Fe и интерметаллических фаз, то в случае химического метода процесс восстановления отнюдь не завершен: наиболее интенсивными компонентами спектра являются компоненты, соответствующие смешанному окислу  $Fe_{3-x}Al_xO_4$ . Таким образом, использование механического размолла в отличие от химического метода позволяет добиваться полного восстановления исходного оксида  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  с образованием нанокompозита интерметаллид/ $Al_2O_3$ .



**Рис. 44.** Мессбауэровские спектры композитов, полученных химическим методом (А - механическое смешение, Б - совместное осаждение) после восстановления в токе водорода при температуре 400 °С и при механосинтезе (В)

В то же время образцы, приготовленные химическим методом, имеют более однородный состав финального композита, представляя собой агломерацию мелких частиц промежуточных оксидов. Стоит ожидать, что композиты, полученные химическим методом, будут демонстрировать ярко выраженную каталитическую активность.

В работах [162, 163] было показано, что композиты, представляющие собой частицы смешанного окисла на основе железа, обладают большей каталитической активностью для роста нанотрубок по сравнению с частицами чистого железа. Исходя из этого, стоит ожидать, что композиты, полученные путем восстановления совместно осажденных солей металлов, будут демонстрировать более ярко выраженную каталитическую активность.

Пиролитический синтез углеродных нанотрубок на полученных химическим методом нанокompозитах проводился при температуре 750 °С в течение 1 часа с использованием пропана в качестве источника углерода.

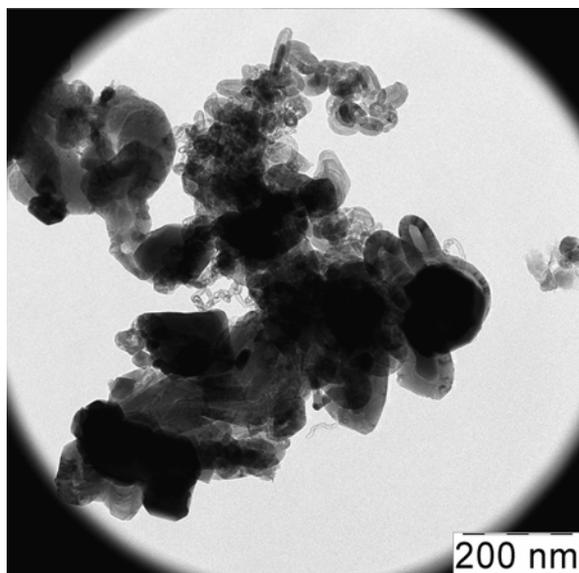
Результаты ПЭМ образцов с 90 ат % исходной концентрацией Fe, исследованных после пиролитического синтеза на них углеродных нанотрубок, (рис. 45) полностью согласуются с высказанным предположением. Видно, что более активный рост углеродных нанотрубок наблюдается в случае использования методики совместного осаждения (рис. 45 В). При этом образуются многостенные углеродные нанотрубки. В случае использования для синтеза УНТ образца, полученного путем механического смешения, также наблюдается образование нанотрубок, однако в существенно меньшем количестве (рис. 45 А).

Мессбауэровские спектры, полученные для этих композитов, а также результаты количественного фазового анализа железосодержащих фаз представлены на рис. 46. Мессбауэровские параметры спектров этих образцов приведены ниже в таблице 12.

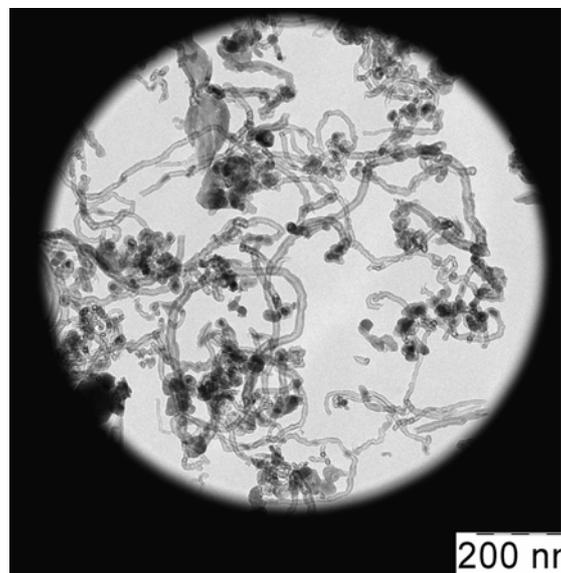
**Таблица 12.** Мессбауэровские параметры спектров образцов с 90 ат % Fe (изомерный сдвиг указан относительно  $\alpha$ -Fe)

Исследуемые образцы	Фаза	$\delta \pm 0.005$ мм/с	$\Delta Q \pm 0.005$ , мм/с	$H_{\text{эф}}, \pm 5$ кЭ	$\Gamma \pm 0.005$ , мм/с
совместное осаждение	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	-0.20	514	0.30
	Fe <sub>3</sub> C	0.16	0.10	206	0.61
	Fe <sub>3-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	0.40	0.02	478	0.35
		0.60	0.08	448	0.40
	Fe-C комплекс	0.27	1.10		0.78

механическое смешение	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.37	-0.17	515	0.30
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0.16	0.10	206	0.30
	$\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$	0.32	0.01	493	0.42
		0.63	-0.01	450	0.51



**A**

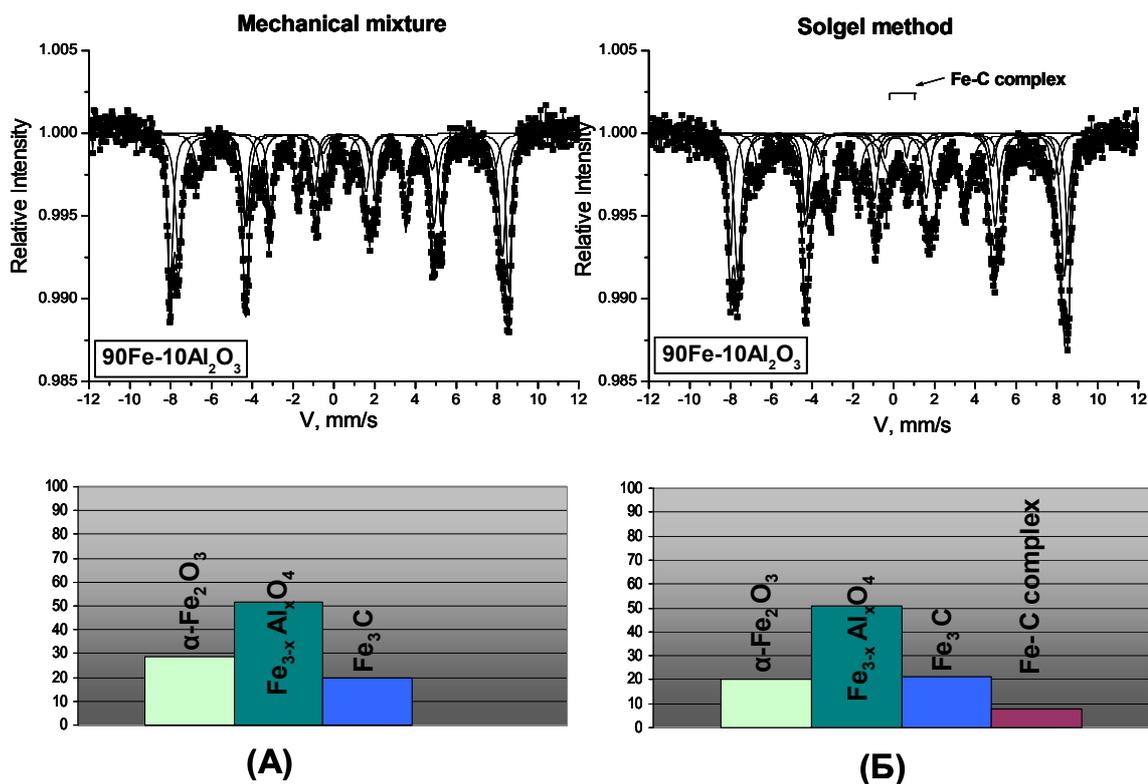


**B**

**Рис. 45.** ПЭМ образцов с 90 ат % Fe после пиролитического синтеза.

Оба мессбауэровских спектра содержат компоненты, отвечающие фазам  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) и смешанного окисла  $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ . Однако в случае катализаторов, полученных путем восстановления совместно осажденных гидроксидов, в спектре присутствует также центральный дублет, параметры которого характерны для железо-графитового комплекса [72].

Ранее в работе [163] было показано, что образование этого соединения является промежуточным этапом в процессе роста углеродных нанотрубок. Поэтому обнаружение этой фазы по результатам мессбауэровского анализа в нашем случае является косвенным подтверждением успешного синтеза УНТ в случае катализатора, полученного путем восстановления совместно осажденных гидроксидов. Это полностью согласуется с результатами ПЭМ, представленными на рис. 45.

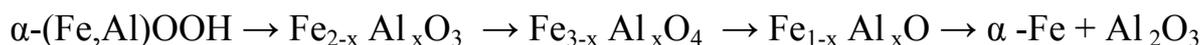


**Рис. 47.** Мессбауэровские спектры образцов образцов с 90 ат % исходной концентрацией Fe (полученные при  $T = 300\text{ K}$ ) после пиролитического синтеза

## Глава VII. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Было проведено исследование структурных и фазовых превращений, происходящих на разных этапах получения нанокompозита **Fe-Al-O** методами

- механосинтеза
- химического синтеза



Проанализированы зависимости структурных и фазовых превращений в этих процессах в зависимости от относительных концентраций исходных компонентов и времени синтеза. Проведено сравнение кинетики этих двух процессов.

Впервые были получены данные о кинетике процесса восстановления в ходе механоактивации смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga--Fe}$ .

Для системы  $\text{Fe--Al--Cr}_2\text{O}_3$  сочетание высокоэнергетической механоактивации и СВС позволяет завершить процесс химического превращения и получить нанокompозит  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr,Al})/\text{Fe}_{0.7-x}\text{Cr}_x\text{Al}_{0.3}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для композитов  $\text{Fe--Al--O}$ , полученных химическим методом, были исследованы каталитические свойства. Было показано, что эти композиты могут быть с успехом применены для пиролизного синтеза многостенных углеродных нанотрубок.

По проведенной работе можно сделать следующие выводы:

1. Использование механосинтеза в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--xAl}$  позволяет полностью завершить процесс восстановления исходного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до формирования смеси интерметаллид/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  при исходных концентрациях алюминия  $x < 8$ .
2. Анализ временных характеристик процесса механосинтеза показывает, что наиболее оптимальной концентрацией исходных компонентов для получения финального композита интерметаллид/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  является смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--6Al}$ . Формирование композита завершается уже через 40 сек. размола.
3. При росте относительной концентрации Al ( $x=8$ ) происходит полное торможение восстановления исходного гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), чему способствует обволакивание частиц гематита алюминием.
4. Применение химического метода синтеза не позволяет добиться полного восстановления оксида Fe с образованием интерметаллида. Финальный композит представляет собой смесь наноразмерных частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и частиц смешанного оксида  $\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ .
5. В случае механосинтеза системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--2Ga}$  процесс восстановления полностью останавливается, как и в случае системы с избытком алюминия ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--8Al}$ ).
6. Добавление в смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}$  железа приводит к изменению механизма процесса восстановления. Прямое восстановления исходного оксида  $\alpha\text{-}$

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> через промежуточные оксиды, протекание которого мы наблюдаем в случае системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga, вступает в конкуренцию с процессом образования разупорядоченной фазы Fe(O), образующейся на поверхности интерметаллических частиц.

### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

- 1) Структурное исследование Fe-Al наноматериала, полученного в результате механоактивации и самораспространяющегося синтеза. / Т.Ю. Киселева, Т.Ф. Григорьева, Д.В. Гостев, В.Б. Потапкин, **А.Н. Фалкова**, А.А. Новакова // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2008 – №1. – С. 56–61
- 2) Mechanoactivated interaction of hematite and gallium. / **Falkova A.N.**, Novakova A.A., Kiseleva T.Yu., T.F. Grigorieva, Barinova A.P. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 480. – P. 31–34.
- 3) Перераспределение атомов хрома между компонентами нанокompозита интерметаллид/оксид в процессе его получения / Киселева Т.Ю., Новакова А.А., **Фалкова А.Н.**, Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2008. – № 4. – С. 62–64.
- 4) Влияние состава и размеров частиц-катализаторов Fe-Al-O на эффективность выхода углеродных нанотрубок / **Фалкова А.Н.**, Новакова А.А., Лёвина В.В., Чупрунов К.О., Ильиных И.А. // Перспективные материалы. – 2011. – №11. – С. 63–64.
- 5) Получение нанокompозита Fe<sub>0.70-x</sub>Cr<sub>x</sub>Al<sub>0.30</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом СВС механоактивированных смесей Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe + Al / Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф., **Фалкова А.Н.** // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 7. – С. 1–5.
- 6) Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Фалкова А.Н., Потапкин В.Б. “Механоактивированные композиты для синтеза функциональной нанокерамики”. **Сборник инновационных проектов Физического факультета МГУ** Справочное издание 2009
- 7) Фалкова А.Н., Потапкин В.Б. “Структурные превращения оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при восстановлении его алюминием в процессе механосинтеза нанокompозитов” (Тезисы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам **ЛОМОНОСОВ-2007**, Москва, Россия, 12 апреля 2007, стр. 278)
- 8) Novakova A.A., Kiseleva T.Yu., Falkova A.N., Potapkin V.B., Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. “Structural evolution of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during its reduction with aluminum in the process of mechanosynthesis of nanoscaled compounds” (Proceedings of 14<sup>th</sup> International Symposium on Metastable and Nano- Materials. **ISMAM-2007**, Corfu, Greece 26-30 August. 2007. P.179)
- 9) Фалкова А.Н., Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф., Баринава А.П. “Структурные превращения оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при восстановлении

- его алюминием в процессе механосинтеза нанокompозитов”, (VI Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов **РСНЭ-2007**, Москва, Россия, 12-17 ноября 2007, стр. 177)
- 10) Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Фалкова А.Н., Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. “О механизмах восстановительного процесса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  алюминием и галлием при высокоэнергетической механоактивации.”, (Тезисы III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, **IC-CCPCM’2008**, Москва, Россия, 24-28 июня 2008, стр. 78)
  - 11) Falkova A.N., Novakova A.A., Kiseleva T.Yu., T.F. Grigorieva, Barinova A.P. “Mechanoactivated interaction of hematite and gallium” (Proceedings of 16<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, **SCTE-2008**, Dresden, Germany, 26-31 July, 2008, p. 80-81)
  - 12) A.A. Novakova, A.N. Falkova, T.Yu. Kiseleva, T.F. Grigorieva, A.P. Barinova “Mechanoactivated phase transformations in hematite – gallium system” (Proceedings of **CALPHAD XXXVIII**, Prague, Czech Republic, 17-22 May 2009, p. 111)
  - 13) А.Н. Фалкова, А.А. Новакова, Т.Ю. Киселева, В.В. Лёвина, К.О. Чупрунов “Исследование структуры прекурсоров корундовой керамики, полученных химико-металлургическим методом и при механосинтезе” (Тезисы VII Национальной конференции Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии, **РСНЭ-НБИК 2009**, Москва, Россия, 16-21 ноября 2009, стр. 396)
  - 14) Фалкова А.Н., Новакова А.А., Лёвина В.В., Чупрунов К.О., Ильиных И.А. “Влияние состава и размеров частиц-катализаторов Fe-Al-O на эффективность выхода углеродных нанотрубок” (Тезисы III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества”, **FNM-2010**, Суздаль, Россия, 4-8 октября 2010)
  - 15) Falkova A.N., Novakova A.A., Levina V.V., Ilinykh I.A., Chuprunov K.O. “The Effect of Fe-Al-O Nanocomposites Morphology on their Catalytic Properties” (Proceedings of International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, **ACIN 2011**, 2011, Namur, Belgium, 11-14 September, 2011, p. 273)

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nanostructured materials / Gleiter H. // Progress in Material Science – 1989. – V. 3. – P. 223–315.
- [2] Winterer, M. Nanocrystalline Ceramics—Synthesis and Structure / M. Winterer – Berlin: Springer, 2002. – P. 136.
- [3] Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург, НИСО УрО РАН, 1998.–199 с.
- [4] Mamiya H. Blocking and Freezing of Magnetic Moments for Iron Nitride Fine Particle Systems / H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80. – P. 177–180.
- [5] Jonsson T. Aging in a Magnetic Particle System / T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F.A. Khan, P. Nordblad and P. Svedlindh // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 4138–4141.
- [6] Stewart S. J. Microstructural and magnetic characterization of nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO mixtures obtained by ball milling / S.J. Stewart, R.A. Borzi, G. Punte, R.C. Mercader and F. Garcia // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – V. 13. – P. 1743–1757.
- [7] Garcia-Otero J. Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles / J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas and A. Bunde // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – P. 167–170.
- [8] Chen J.P. Enhanced magnetism of nanoscale colloidal cobalt particles / J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde and G.C. Hadjipanayis // Phys. Rev. B – 1995. – V. 51. – P. 11527–11532.
- [9] Zhang D. Magnetization temperature dependence in iron nanoparticles / D. Zhang, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen and G.C. Hadjipanayis // Phys. Rev. B – 1998. – V. 58. – P. 14167–14170.
- [10] Karch J. Ceramics ductile at low temperature / J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter // Nature – 1987. – V. 330. – P. 556–558.
- [11] Yip S. Nanocrystals: The strongest size / S. Yip // Nature – 1998. – V. 391. – P. 532–533.

- [12] Baller J. Elastic properties of single-crystalline and consolidated nano-structured yttrium oxide at room temperature / J. Baller, J.K. Kruger, R. Birringer and C. Proust // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2000. – V. 12. – P. 5403–5409.
- [13] Betz U. Ductility of nanocrystalline zirconia based ceramics at low temperatures / U. Betz and H. Hahn // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V. 12. – P. 911–914.
- [14] Weller H. Photochemistry of semiconductor colloids. 11. Photochemistry of colloidal semiconductors – onset of light-absorption as a function of size of extremely small CdS particles / H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, A. Kunath, K. Weiss and E. Dieman // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 124. – P. 557–560.
- [15] Peng X. Shape control of CdSe nanocrystals / X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich and A.P. Alivisatos // *Nature* – 2000. – V. 404. – P. 59–61.
- [16] Shim M. N-type colloidal semiconductor nanocrystals / M. Shim and P. Guyot-Sionnest // *Nature* – 2000. – V. 407. – P. 981–983.
- [17] Nan C-W, Birringer R, Krauss W, Gao H and Gleiter H 1997 *Phys. Status Solidi a* **162** R3–4
- [18] Schmechel R. Luminescence properties of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> in different host materials / R. Schmechel, H. Winkler, X. Li, M. Kennedy, M. Kolbe, A. Benker, M. Winterer, R.A. Fisher, H. Hahn, H. von Seggern // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – P. 1679–1686.
- [19] Linsebigler A.L. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, mechanisms, and selected results / A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 735–758.
- [20] Ying J.Y. Research needs assessment on nanostructured catalysts / J.Y. Ying and T. Sun // *J. Electroceram.* – 1997. – V. 1. – P. 219–238.
- [21] Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – Москва: Наука. –1971. – 571 с.

- [22] Hori A. Properties and expected applications of ultrafine metal powders / A. Hori // Chem. and Eng. Rev. – 1975. – V. 7. – P. 28–33.
- [23] Wasserman H.J. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles / H.J. Wasserman, J.S. Vermaak // Surface Science – 1970. – V. 22. – P. 164–172.
- [24] Гольданский, В.И. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / В.И. Гольданский. –Москва: Наука –1970.
- [25] Гонзер, У. Мессбауэровская спектроскопия. Необычные применения метода / У. Гонзер. –Москва: Наука.–1983
- [26] Верхейм, Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения / Г. Верхейм.– Москва: Наука.– 1983
- [27] Шпинель, В.С. Резонанс  $\gamma$ -лучей в кристаллах / В.С. Шпинель. –Москва: Наука.–1969
- [28] Novakova A.A. An “in situ” Mossbauer study of the crystalline phase emerging during amorphous alloy crystallization / A.A. Novakova, T. Yu. Kiseleva // Mater. Sci. Forum – 1997. – V. 235-238. – P. 619–625.
- [29] Novakova A.A. Structural segregation in amorphous  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  under heat treatment and natural ageing / A.A. Novakova, G.V. Sidorova // Hyperfine Interactions – 1990. – V. 55. – P. 1051–1054.
- [30] Новакова, А.А. Изменение магнитных свойств аморфного сплава  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$  в процессе кристаллизации / А.А. Новакова, Т.Ю. Киселева, И.А. Александрова // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия – 1994. – Т. 35. – С. 102–108.
- [31] Herr U. Investigation of nanocrystalline iron materials by Mossbauer spectroscopy / U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser, H. Gleiter // Applied Physica Letters – 1987. – V. 50. – P. 8 –13.
- [32] Fultz F. Average widths of grain boundaries in nanophase alloys synthesized by mechanical attrition / F. Fultz, H. Kuwano, H. Ouyang // Journal of Applied Physics – 1995. – V. 77(7). – P. 3458 – 3466

- [33] Valiev R.Z. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov // *Material Science Engineering A* – 1993. – V. 168. – P. 141 – 148
- [34] Wurschum R. Interfacial free volumes in ultra-fine grained metals prepared by severe plastic deformation, by spark erosion, or by crystallization of amorphous alloys / Wurschum R., Greiner W., Valiev R.Z., Rapp M., Sigle W., Sneeweiss O., Schaefer H.E. // *Scripta Metallurgica et Materialia* – 1991. – V. 25(11). – P. 2451 – 2456
- [35] Schaefer H.E. Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultrafine microstructure / Schaefer H.E. // ed. M.A. Nastasi Netherlands Dordrecht – 1993. – P. 81.
- [36] Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K., Nanostructured Materials, Proceedings of the second international conference on nanostructured materials, Stuttgart University, Germany, 1995, Vol. 6, p. 115
- [37] Campbell A. Mossbauer Spectroscopy Applied to Materials and Magnetism / Campbell A., Kaczmarek W.A. // eds. G.J. Long and F. Grandjean, Plenum Press, New York – 1996. – V. 2. – P. 273 – 330
- [38] Sigel Z., “Nanostructured materials: structures and properties” // NATO ASI, “Nanostructured materials: science and technology”, Aug. 10 – 20, 1997, St.-Petersburg, L. 11-01
- [39] Trudeau M.L., “Nanostructured materials using high-energy mechanical mixing and electrodeposition” // NATO ASI, “Nanostructured materials: science and technology”, Aug. 10 – 20, 1997, St.-Petersburg, L. 12-06
- [40] A. N. Streletskiy // *Proceedings of the International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*, J. J. DeBarbadillo, F. H. Froes and R. Schwarz, eds. ASM Intl, Materials Park, OH (1993), p. 51.
- [41] Аввакумов, А.Г. Механические методы активации химических процессов / А.Г. Аввакумов // “Наука”, Новосибирск – 1986. – С. 306
- [42] Bowden F.P. Deformation melting and heating of solids high-speed friction / Bowden F.P., Persson P.A. // *Proc. Roy. Soc.* – 1961. – V. 260. – P. 433 – 451

- [43] Каракозов Э.С. Соединение металлов в твердой фазе / Каракозов Э.С. // М., Metallurgy. – 1976. – С. 262
- [44] Дубнов В.Н. К вопросу о природе локальных микроочагов разложения в конденсированных взрывчатых веществах при механических воздействиях / Дубнов В.Н., Сухих В.А., Томашевич И.И. // Физика горения и взрыва. – 1972. – Т. 7. – № 1. – С. 147 – 149
- [45] Афанасьев Г.Т. Иницирование твердых взрывчатых тел ударом / Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. // Москва: Наука. – 1968. – С. 172
- [46] Dachille F. High-pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars / Dachille F., Roy R. // Nature – 1960. – V. 180. – P. 39 – 71.
- [47] Бутягин П.Ю. “Химическая физика твердого состояния вещества. Диффузия и реакционная способность” М., 1991, часть 1
- [48] Болдырев В.В. Механохимия твердых неорганических веществ / Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. // Успехи химии. – 1971. – Т. 40(10). – С. 1835 – 1856
- [49] Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / Болдырев В.В. // Издательство “Наука”: Новосибирск. – 1983. – С. 87
- [50] Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах / Бутягин П.Ю. // Успехи химии. – 1984. – Т. 8(11). – С. 1769 – 1789
- [51] Yavari A.R. Mechanically prepared nanostructured materials / Yavari A.R. // Mater. Trans JIM. – 1995. – V. 36(2). – P. 228 – 239.
- [52] Shingu P.H. Non-equilibrium alloys phase produced by mechanical alloying. / Shingu P.H., Ishihara K.N., Kuyama J. // Proc. of 34<sup>th</sup> Jap. Congress on Mater. Research, The Society of Mater. Sci., Kyoto. – 1991. – P. 19
- [53] Shingu P.H.//Mater. Trans., JIM, v. 36, 1995, p. 36
- [54] Shingu P.H.//Materials Science Forum, v. 179 – 181, 1995, p. 3

- [55] Schwarz R.S. The synthesis of amorphous Ni – Ti alloy powders by mechanical alloying / Schwarz R.S., Petrich R.R., Saw C.K. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1985. – V. 76. – P. 281 – 302.
- [56] Hellstern E. Progress of the amorphization reaction during mechanical alloying in Fe-Zr. / Hellstern E., Schultz L. // J.Appl. Phys. – 1988. – V. 63(5). – P. 1408 – 1413.
- [57] Kohl D., Adsorption and decomposition on gallium oxide films / D.Kohl, Th. Ochs, W. Geyer, M. Fleisher, H. Meixner // Sensors and Actuators B. – 1999. – V. 59. – P. 140 – 145.
- [58] Petrovsky E., Magnetic Properties of Magnetite Prepared by Ball-Milling of Hematite with Iron / E. Petrovsky, M.D. Alcala, J.M. Criado, T. // J. Magn. and Magn. Mater. – 2000. – V. 210. – P. 257 – 273.
- [59] Cuadrado-Laborde, C. Mechanochemical Reactions in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – M (M: Al, Ti) / C. Cuadrado-Laborde, L.C. Damonte, L. Mendoza-Zelis // Hyperfine Interact. – 2001. – V. 134. – P. 134 – 140.
- [60] Grigorieva, T.F. MA and MA SHS Production of Nanocomposites Metal/Oxides and Intermetallics/Oxides / T.F. Grigorieva, T.L. Talako, A.A. Novakova, I.A. Vorsina, A.P. Barinova, T.Yu. Kiseleva, V. Sepelak, K.D. Becker, N.Z. Lyakhov, P.A. Vityaz // The 6-th Israeli-Russian Bi-national workshop, Jerusalem. – 2007. – P. 136 – 145.
- [61] Alcala, M.D. Synthesis of nanocrystalline magnetite by mechanical alloying of iron and hematite / M.D. Alcala, J.M. Criado, C. Real // J. Mater. Sci. – 2004. – V. 39. – P. 2365 – 2370.
- [62] Petrovsky, E. Magnetic Properties of Magnetite Prepared by Ball-Milling of Hematite with Iron. / E. Petrovsky, M.D. Alcala, J.M. Criado // J. Magn. and Magn. Mater. – 2000. – V. 210. – P. 257 – 273.
- [63] Goya, G.F. Mechanochemical synthesis of intermetallic Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> obtained by reduction of Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite. / G.F.Goya, H.R.Rechenberg // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – V. 12. – P. 10579 – 10590

- [64] Jartych, E. Local atomic order in nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying. / E. Jartych, D.Oleszak, J.K.Zurawicz // J. Magn. and Magn. Mater. – 2003. – V. **265**. – P. 176 – 188.
- [65] Matteazzi, P. Synthesis of nanocrystalline Alumina-Metal Composites by room-temperature ball-milling of metal oxides and aluminum / P. Matteazzi, G. Le Caer // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. **75**(10). – P. 2749 – 2755.
- [66] Karagedov, G.R. Mechanochemical grinding of inorganic oxides / G.R. Karagedov, N.Z. Lyakhov // KONA. Powder and Particle. – 2003. – V. 21. – P. 76 – 87.
- [67] Лёвина, В.В. Фазообразование при синтезе нанопорошков методом химического диспергирования / В.В. Левина, Е.Н. Сидорова, Ю.В. Конюхов // Материалы VI Всероссийской конференции “Физикохимия ультрадисперсных систем”. – 2002. – С. 59 – 63.
- [68] Chen, M. Chain-of-cubes iron nanoparticles prepared by borohydride reduction of acicular akaganeite particles / M. Chen, D.E. Nikles // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85(8). – P. 5504 – 5506.
- [69] Chen, M. Preparation of iron nanoparticles by reduction of acicular  $\beta$ -FeOOH particles. / M. Chen, D. Tang, D.E. Nikles // IEEE Transactions on magnetics. – 1998. – V. 34(4). – P. 1141 – 1150.
- [70] Takeuchi, K.J. Synthesis, characterization and catalytic use of acicular iron particles / K.J. Takeuchi, A.C. Marschilok, C.A. Bessel, N.R. Dollahon // J. of Catalysis. – 2002. – V. 208(1). – P. 150-157.
- [71] Laurent, Ch. Synthesis of carbon nanotubes-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. Influence of the characteristics of starting Al<sub>1,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> oxide solid solution / Ch. Laurent, A. Peigney, E. Flahaut, A. Rousset // Materials Research Bulletin. – 2000. – V. **35**. – p. 661 – 673.
- [72] Сладков, А.М. Алмаз, графит, карбин – аллотропные формы углерода. / Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. // Природа. – 1969. – № 5. – С. 934 – 973.

- [73] Volpin, M.E. Lamellar compounds of graphite with transition metals. Graphite as a ligand. / Volpin M.E., Novikov Yu. N., Lapkina N.D., Kasatochkin V.I. // J. of the Amer. Chem. Soc. – 1999. – V. 97(12). – P. 3366 – 3373.
- [74] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / Iijima S. // Nature. – 1991. – V. 354. – P. 56 – 59.
- [75] Zheng, L.X. Ultra-long single-wall carbon nanotubes / Zheng L.X., O’Connell M.J., Doorn S.K., Liao X.Z. // Letters Nature. – 2004. – V. 3. – P. 573 – 576.
- [76] Hamada, N. New one-dimensional conductors – praphitic microtubules / Hamada N., Swada S. and Oshiyama A. // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – P. 1579 – 1583.
- [77] Rinzler, A.G. Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire / Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev P., Lou L., Kim S.G. // Science. – 1995. – V. 269. – P. 1550 – 1557.
- [78] Avouris, P. Carbon nanotube electronic. / Avouris P. // Chem. Phys. – 2002. – V. 281. – P. 429 – 445.
- [79] Ajayan, P.M. Applications of carbon nanotubes. / Ajayan P.M., Zhou O.Z. // Carbon Nanotubes. – 2001. – V. 80. – P. 391 – 425.
- [80] Tans, S.J. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. / Tans S.J., Devoret M.H., Dai H., Thess A., Smalley R.E., Geerligs L.J., Dekker C. // Nature. – 1997. – V. 386. – P. 474 – 476.
- [81] Berber, S. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. / Berber S., Kwon Y.-K., Tomanek D. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – P. 4613 – 4619.
- [82] Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter / Iijima S., Ichihashi T. // Nature. – 1993. – V. 363. – P. 2416 – 2421.
- [83] Ebbesen, T.W. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. / Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F., Thio T. // Nature. – 1996. – V. 382. – P. 54 – 59.

- [84] Kociak, M. Superconductivity in Ropes of Single-wall Carbon Nanotubes. / Kociak M., Kasumov A.Yu., Gueron S., Reulet B., Khodos I.I. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 86. – P. 2416 – 2421.
- [85] Kratshmer, W. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon. / Kratshmer W. // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354 – 388.
- [86] Kratshmer, W. Fullerenes: New Form of Crystalline Carbon. / Kratshmer W., Huffman D.R. // Carbon. – 1992. – V. 30(8). – P. 1143 – 1147.
- [87] Kumar, S. Synthesis, Structure, and Properties of PBO/SWNT Composites. / Kumar S. // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – P. 9039 – 9043.
- [88] Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / Харрис П. // М.: Техносфера. – 2005. – С. 57.
- [89] Terrones, M. Nanotubes: a Revolution in Materials Science and Electronics. / Terrones M., Hsu W.K., Kroto H.W., Walton D.R.M. // Fullerenes and Related Structures: Topics in Current Chemistry. – 1999. – V. 199. - P. 189 – 234.
- [90] Kuznetsov, V.I. Synthesis and properties of nanostructured carbon materials: nanodiamond, onion-like carbon and nanotubes. / Kuznetsov V.I., Butenko Yu.V. // Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications, NATO Science Series. – 2003. – V. 102. - P. 187 – 202.
- [91] Rakov, E.G. Methods for preparation of carbon nanotubes. / Rakov E.G. // Russ. Chem. Rev. – 2000. – V. 69(1). – P. 35 – 52.
- [92] Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / Елецкий А.В. // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167(9). – С. 954 – 972.
- [93] Ивановский, А.В. Моделирование нанотубулярных форм вещества / Ивановский А.В.// Успехи химии. – 1999. – Т. 68(2). – С. 119 – 124.
- [94] Лозовик, Ю.Е. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов. / Лозовик Ю.Е., Попов А.М. // Успехи физ. Наук. – 1997. – Т. 167. – С. 751 – 774.
- [95] Пул, Ч. Нанотехнологии / Пул Ч., Оуэнс Ф. // М.: Техносфера. – 2004. – С. 89.

- [96] Чесноков, В.В. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. / Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 7. – С. 675 – 692.
- [97] Трефилов, В.И. Фуллерены – основа материалов будущего. / Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М. // Киев: ИПМ НАЛУ и ИПХФ РАН. – 2001. – С. 148 – 149.
- [98] Guo, T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporation. / Guo T., Nikolaev P., Thess A. Colbert D.T., Smalley R.E. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 243. – P. 49 – 54.
- [99] Avdeeva, L.B. Co-precipitated Ni-alumina and Ni-Cu-Alumina Catalysts of Methane Decomposition and Carbon Deposition. II. Evolution of the Catalysts in Reaction / Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Zaikovskii V.I., Plyasova L.M. // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 141. – P. 117 – 129.
- [100] Shaikhutdinov, Sh. K. Co-precipitated Ni-alumina and Ni-Cu-Alumina Catalysts of Methane Decomposition and Carbon Deposition. I. Genesis of Calcined and Reduced Catalysts. / Shaikhutdinov Sh. K., Avdeeva L.B., Gaoncharova O.V., Kochubey D.I. // Applied Catalysis A: General. – 1995. – V. **126**(1). – P. 125 – 139.
- [101] Colbert, D.T. Growth and Sinthering of Fullerene Nanotubes. / Colbert D.T., Zhang J., McClure S.M., Nikolaev P. // Science. – 1994. – V. **266**. – P. 1218 – 1221.
- [102] Ebbesen, T.W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. / Ebbesen T.W., Ajayan P.M. // Nature. – 1992. – V. **358**. - P. 220 – 222.
- [103] Ebbesen T.W. “Carbon Nanotubes”, Ann. Rev. Mater. Sci., 1994, **24**, pp. 235-240
- [104] Laplaze D., Alvarez L., Guillard T., Badie J.M., Flamant G. “Carbon nanotubes: dynamics of synthesis processes”, Carbon, 2002. **40**(10), pp. 1621-1634

- [105] Ebbesen T.W., Hiura H., Fujita J., Ochiai Y., Matsui S., Tanigaki K. "Patterns in the Bulk Growth of Carbon Nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **209**(1-2), pp. 83-90
- [106] Zhao X., Ohkohchi M., Shimoyama H., Ando Y. "Morphology of carbon allotropes prepared by hydrogen arc discharge", *Journal of Crystal Growth*, 1999, **199**(2), pp.934-938
- [107] Zhao X., Ohkohchi M., Wang M., Iijima S., Ichihashi T., Ando Y. "Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge", *Carbon*, 1997, **35**(6), pp. 775-781
- [108] Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R. Vazquez J., Beyers R. "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic-layer walls", *Nature*, 1993, **363**, pp. 605-607
- [109] Seraphin S., Zhou D. "Single-walled carbon nanotubes produced at high yield by mixed catalysts", *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(16), pp. 2087-2089
- [110] Seraphin S. "Single-walled Tubes and Encapsulation of Nanocrystals into Carbon Clusters", *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**(1), pp. 290-297
- [111] Journet C., Maser W.K., Berner P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E. "Large-scale production of single-walled nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*, 1997, **388**, pp. 756-758
- [112] Li Y., Jiuling C., Liu C. "Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from Feitknecht compound precursor", *Applied Catalysis A: General*, 1997, **163**(1-2), pp. 45-57
- [113] Chen P., Zhang H.-B., Lin G.-D., Hong Q., Tsai K.R. "Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> and CO and a Ni-MgO catalyst", *Carbon*, 1997, **35**(10-11), pp. 1495-1501
- [114] Avdeeva L.B., Kochubey D.I., Shaikhutdinov Sh.K. "Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon", *Applied Catalyst A: General*, 1999, **177**(1), pp. 43-51

- [115] Nikolaev P., Bronikowski M.J., Bradley R.K., Rohmund F., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.*, **313**, pp. 91-97
- [116] Bronikowski M.J., Willis P.A., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. "Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19(4), pp. 1800-1805
- [117] Kitiyanan B., Alvarez W.E., Harwell J.H., Resasco D.E. "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic CoMo catalysts", *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**, pp. 497-503
- [118] Satishkumar B.C., Govindaraj A., Sen R., Rao C.N.R. "Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures", *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **293**(1-2), pp. 47-52
- [119] Rao C.N.R., Govindaraj A., Sen R., Satishkumar B.C. "Synthesis of multi-walled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors", *Mat. Res. Innovat.*, 1998, **2**(3), pp. 128-141
- [120] Rao C.N.R., Govindaraj A. "Carbon nanotubes from organometallic precursors", *Accounts of Chem. Res.*, 2002, **35**(12), pp. 998-1007
- [121] Фенелонов В.Б. "Пористый углерод", Новосибирск, изд. Ин-та катализа, 1995, с. 518
- [122] Rodriguez N.M. "A review of catalytically grown carbon nanofibers", *J. Mater. Res.*, 1993, **8**(12), pp. 3233-3249
- [123] Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L. "Catalytic Filamentous Carbon as Support for Nickel Catalysts", *Carbon*, 2004, **42**(1), pp. 143-148
- [124] Baker R.T.K., Barber M.A., Harris P.S., Feates F.S., Waite R.J. "Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene", *J. of Catalysis*, 1972, **26**(1), pp. 51-62
- [125] Gorbunov A., Jost O., Pompe W., Graff A. "Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes", *Carbon*, 2002, **40**(1), pp. 113-118

- [126] Lange H., Huczko A., Byszewski P., Mizera E., Shinohara H. "Influence of boron on carbon arc plasma and formation of fullerenes and nanotubes", Chem. Phys. Lett., 1998, **289**(1-2), pp. 174-180
- [127] Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бутенко Ю.В. "Механизм охлаждения поверхности металлического катализатора", Кинетика и катализ, 2003, Т. 44, № 5, с. 791-800
- [128] Thomas W. Ebbesen "Carbon nanotubes: preparation and properties", CRC Press, 1997
- [129] Marco J.F., Gancedo J.R., Hernando A., Crespo P., Prados C., Gonzalez J.M., Grobert N., Terrones M., Walton D.R.M., Kroto H.W. "Mossbauer Study of Iron-Containing Carbon Nanotubes", Hyperfine Interactions, 2002, **139-140**, pp.535-542
- [130] Hofmann S., Csanyi G., Ferrari A.C., Payne M.C., Robertson J. "Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth", Phys. Rev. Lett., 2005, **95**, pp. 036101-036105
- [131] Oberlin A., Endo M., Koyama T. "High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers", Carbon, 1976, **14**, pp. 133-135
- [132] Kiang C.-H., Goddard W.A. "Polyyne ring nucleus growth model for single-layer carbon nanotubes", Phys. Rev. Lett., 1996, **76**(14), pp. 2515-2518
- [133] Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzer A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E., Smalley R.E. "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes" Science, 1996, **273**, pp. 483-489
- [134] Kistner O.C., Sunyar A.W. "Evidence for Quadrupole Interaction of  $Fe^{57m}$ , and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy", Phys. Rev. Lett., 1960, **4**(8), pp. 412-415
- [135] Руксби Х.П. "Окислы и гидроокислы алюминия и железа" – в кн. "Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов" под ред. Г. Брауна, М.: Мир (1965), с. 405-452

- [136] van Oosterhout G.W., Rooymans C.J.W. “A new super structure in gamma ferric oxide”, *Nature*, 1958, p. 181
- [137] We J. H., Kim S. J., Kim C.S. “Magnetic Properties on Ferromagnetic  $\text{FeAlO}_3$ ”, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2006, **42**(10), pp. 2876 – 2878
- [138] Matteazzi P., Le Caer G. “Synthesis of nanocrystalline Alumina-Metal Composites by room-temperature ball-milling of metal oxides and aluminum”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(10), pp. 2749 – 2755
- [139] MacKenzie K.J.D., Brown I.W.M. “The Mossbauer spectrum and structure of iron (III) aluminium oxide,  $\text{FeGaO}_3$ ”, 1984, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, pp. 159 – 161
- [140] Ghose J., Hallam G.C., Read D.A. “A magnetic study of  $\text{FeGa}_2\text{O}_4$ ”, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1977, **10**, pp. 1051 – 1057
- [141] Суздаев И.П. “Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии”, М.: Атомиздат, 1979, с. 192
- [142] Univem MS2.07 // Научно-исследовательский институт физики Ростовского-на-Дону государственного университета, 2007
- [143] H.Araki “Micro area X-ray diffraction techniques”, *Rigaku J.*, 1989, **6**(2), pp. 34 – 42
- [144] J.M. Amores, V.S. Escribano, G. Busca et al “Solid state chemistry of Fe-Ga mixed oxides”, *J. Mater. Chem.* **11** (2001), pp. 3234 – 3240
- [145] В.А. Колесова “Исследование определенных оксидных соединений галлия” *Известия академии наук СССР, Серия Химическая*, № 4, стр. 669-674, 1966
- [146] К. Накамото “Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений” - М., 1966
- [147] Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Сербя В.И., Фрейдин Б.М. “Механическое легирование”, М.: 2005
- [148] Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. “Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза”//Докл. РАН, 2000, **372**(1), с. 40-42

- [149] Checchetto R., Tosello C., Miotello A., Principi G. “Structural evolution of Fe-Al multilayer thin films for different annealing temperatures”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13**, pp. 811-821
- [150] Enzo S., Mulas G., Delogu F., Principi G. “A Neutron Diffraction Study of the Annealing Behavior of Al-Fe Alloys Prepared by Ball Milling”, *J. Mater. Synth. and Process.*, 2000, **8**(5-6), pp. 313-318
- [151] Cardellini F., Contini V., Gupta R., Mazzone G., Montone A., Perin A., Principi G. “Microstructural Evolution of Al-Fe Powder Mixtures During High-Energy Ball Milling”, *J. of Mater. Sci.*, 1998, **33**(10), pp. 2519-2527
- [152] Al-Omari A. “Structural and Mossbauer spectroscopic studies of  $Fe_{0.7-x}Cr_xAl_{0.3}$  alloys”, *J. Magn. Mater.*, 2001, **225**, pp. 346-350
- [153] Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф., Гостев Д.В., Потапкин В.Б., Фалкова А.Н., Новакова А.А. “Структурное исследование Fe-Al наноматериала, полученного в результате механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза”, *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*. 2008. № 1, с. 56-61
- [154] Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Фалкова А.Н., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. “Перераспределение атомов хрома между компонентами нанокompозита интерметаллид/оксид в процессе его получения” *Вестник Московского университета, серия 3. Физика. Астрономия*. 2008, № 4. С.62-64
- [155] Lue C.S., Lai W.J., Kuo Y.-K. “Electrical and thermoelectric properties of the intermetallic  $FeGa_3$ ”, *J. Alloys Compd.* **392** (2005), pp. 72 – 75
- [156] Landolt-Börnstein –Group III Condensed Matter (2006), pp. 1617 – 1925
- [157] Kobeissi M.A., Hutchings J.A., Appleyard P.G., Thomas M.F., Booth J.G. “Mossbauer studies of the alloys  $Fe_3Ga_4$ ,  $(Fe_{1-x}Ti_x)_3Ga_4$  and  $(Fe_{1-y}Cr_y)_3Ga_4$ ”, *J.Phys.: Condens. Matter*. **11**(1999), pp. 6251 – 6262
- [158] Новакова А.А., Киселева Т.Ю. “Исследование термической стабильности и кристаллизация аморфных сплавов системы Fe-W-B”, *Кристаллография*, 1997, Т42, №2, С.350-359

- [159] Whittle G. L. et al “Vacancies and site occupation in Co-Ga-Fe alloys (Mossbauer study)”, J. Phys. F: Met. Phys. **10** (1980), pp. 2093 – 2104
- [160] Gonser U., Preston R. “Mossbauer Spectroscopy Applied to Amorphous Metals”, Topics in Applied Physics “Glassy Metal II” **53** (1983), pp. 93 – 126
- [161] T.Yu. Kiseleva, A.A. Novakova, M.I Chistyakova, A.O. Polyakov, T.S. Gendler, T.F Grigorieva “Iron-Based Amorphous Magnetic Phase Formation In The Course of Fe And Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mechanical Activation”, Moscow International Symposium on Magnetism (**MISM-2008**), Moscow, MSU, June 20-25, 2008, Book of abstracts, p.181
- [162] Xing Qing Wang, Liang Li, Ning Jie Chu et al. “Lamellaer Fe/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for high-yield production of multi-walled carbon tubes” Materials Research Bulletin 44 (2009)
- [163] Новакова А.А., Ильина Ю.В., Степанов Е.И. и др., “Структурные превращения Fe-MgO катализатора в процессе пиролитического синтеза углеродных наноматериалов” Вестник МГУ. Физика. Астрономия, 2005. Т.3 № 6. стр.64- 67
- [164] Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва, «Машиностроение», том 1, 1996.– том 1, 146 с.
- [165] Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – Москва, «Машиностроение» 1996.– том 2, 489 с.
- [166] Armstrong R.J., Morrish A.H., Sawatzky G.A. “ Mossbauer study of ferric ions in the tetrahedral and octahedral sites of a spinel”, Phys. Lett., 1966, **23(7)**, pp. 414-416
- [167] Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Самсонова Т.В. “Способ получения зеленого порошка из солянокислого травильного раствора. Патент РФ № 2038195” //Б.И. – 1995. – N18
- [168] Vanysek, P. Handbook of Chemistry and Physics: 81th Edition / CRC Press LLC, 2000. – P. 592.

- [169] McCammon C.A. Mossbauer Spectra of  $\text{Fe}_x\text{O}$  ( $x > 0.95$ ) / C.A. McCammon, D.C. Price // *Phys. Chem. Minerals* – 1985. – V. 11. – P. 250–254.
- [170] da Costa G.M. Influence of nonstoichiometry and the presence of mghemite on the Mossbauer spectrum of magnetite./ G.M. da Costa, E. de Grave, P.M.A. de Bakker, R.E. Vandenberghe// *Clay and Clay Minerals* – 1995. – V. 43. – P. 656–668
- [171] Cardellini F. Microstructural evolution of Al-Fe powder mixtures during high-energy ball milling./ F. Cardellini, V. Contini, R. Gupta, G. Mazzone, A. Montone, A. Perin, G. Principi// *J. of Mat. Science* – 1998. – V. 33. – P. 2519–2527
- [172] Kiseleva T.Yu. Amorphous shell formation on the iron particles during mechanosynthesis in  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}/(\text{Ga},\text{Al})$  mixtures./ T.Yu. Kiseleva, A.A. Novakova, T.S. Gendler// *Solid State Phenomena* – 2011. – V. 170 – P. 139-143.
- [173] Nakamura S. Mossbauer study on the polar ferrimagnet  $\text{GaFeO}_3$ ./ S. Nakamura, S. Morimoto, T. Saito and Y. Tsunoda// *J. of Phys.* – 2010. – V. 200 – P. 12140-12146