

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 544.463+546.562'62'723-31'742'832'+661.666
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-3-365-376>

Поступило в редакцию 16.05.2022
Received 16.05.2022

**В. И. Жорник¹, Т. Ф. Григорьева², С. А. Ковалева¹, Т. Ю. Киселева³, Е. Т. Девяткина²,
С. В. Восмериков², И. С. Веремей¹, академик РАН Н. З. Ляхов²**

¹*Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

²*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Российская Федерация*

³*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация*

МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ–ОКСИД (КАРБИД)

(Представлено академиком П. А. Витязем)

Аннотация. Методами мессбауэровской и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, в том числе с использованием синхротронного излучения, и электронной микроскопии изучены процессы механохимического восстановления оксидов железа, никеля и меди алюминием при стехиометрическом соотношении компонентов и в смесях с двух-, трех- и четырехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим, а также в присутствии избытка оксидобразующего металла и твердых растворов алюминия в железе и меди. Определены условия, при которых могут быть получены металлы (железо, никель, медь) и их моноалюминиды, модифицированные оксидом алюминия. При трехкратном избытке алюминия формируются алюминиды с большим содержанием алюминия. При четырехкратном увеличении содержания алюминия механохимическое восстановление оксидов не происходит. Предпочтительным способом модифицирования металлов оксидом алюминия является механохимическое восстановление оксидов твердым раствором алюминия в металле, образующем оксид. Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии изучено механохимическое взаимодействие в высокоэнергетической системе Hf–C в присутствии 20, 30 и 50 мас. % меди. Показано, что с увеличением содержания меди в системе Hf–C–Cu уменьшается размер кристаллитов образующегося карбида гафния.

Ключевые слова: механически стимулированные реакции, механохимическое восстановление, оксид железа, железо, твердый раствор алюминия в железе, оксид никеля, оксид меди, твердый раствор алюминия в меди, алюминий, механохимический синтез, гафний, углерод, медь, карбид гафния

Для цитирования. Механически стимулированные реакции в системах металл–оксид (карбид) / В. И. Жорник [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 3. – С. 365–376. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-3-365-376>

**Viktor I. Zhornik¹, Tatiana F. Grigoreva², Svetlana A. Kovaliova¹, Tatyana Yu. Kiseleva³, Evgeniya T. Devyatkina²,
Sergey V. Vosmerikov², Ilya S. Veremey¹, Academician RAS Nikolay Z. Lyakhov²**

¹*Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

MECHANICALLY STIMULATED REACTIONS IN METAL–OXIDE (CARBIDE) SYSTEMS

Abstract. The processes of mechanochemical reduction of oxides of iron, nickel, and copper with aluminum with a stoichiometric ratio of components and in mixtures with a two-, three-, and four-fold excess of the aluminum content over the stoichiometric, as well as in the presence of an excess of oxide-forming metal and solid solutions of aluminum in iron and copper, were studied by the Mössbauer and IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, including the use of synchrotron radiation, and electron microscopy. The conditions for formation of metals modified with aluminum oxide (iron, nickel, copper) and their monoaluminides are determined. High aluminum content aluminides are formed at a three-fold excess of aluminum, and at a four-fold excess, a mechanochemical reduction of oxides does not occur. The preferred method for modifying metals with alumina is the mechanochemical reduction of oxides with a solid solution of aluminum in the oxide-forming metal. Mechanochemical interaction in the high-energy Hf–C system in the presence of 20, 30, and 50 wt. % copper leads to the formation of hafnium carbide; and with an increase in the copper content, the crystallite size decreases.

Keywords: mechanically stimulated reactions, mechanochemical reduction, iron oxide, iron, solid solution of aluminum in iron, nickel oxide, copper oxide, solid solution of aluminum in copper, aluminum, mechanochemical synthesis, hafnium, carbon, copper, hafnium carbide

For citation. Zhornik V. I., Grigoreva T. F., Kovaliova S. A., Kiseleva T. Yu., Devyatkina E. T., Vosmerikov S. V., Veremey I. S., Lyakhov N. Z. Mechanically stimulated reactions in metal–oxide (carbide) systems. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2022, vol. 66, no. 3, pp. 365–376 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-3-365-376>

Введение. В настоящее время широко используются для повышения физико-механических и эксплуатационных свойств металлов и их сплавов механизмы дисперсного упрочнения материалов добавками высокодисперсных оксидов, карбидов, боридов и др. Введение их в металлический расплав меди, никеля, железа, алюминия в малом количестве способствует повышению твердости, износостойкости материалов за счет увеличения количества центров кристаллизации и формирования мелкозернистой структуры. Увеличение количества наполнителя приводит к формированию композитов с металломатричной структурой, свойства определяются распределением армирующего наполнителя, уровнем межфазной связи, наличием продуктов взаимодействия и пр., что зависит от смачивания вводимого наполнителя матричным расплавом, условий замешивания и последующей обработки. В связи с этим смачивание определяет прочность адгезионных связей, и в случае его отсутствия между частицами упрочняющей фазы и расплавленной матрицей на границе раздела образуются поры, что является причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности. Большинство керамических добавок характеризуются низкой смачиваемостью, что в ряде случаев требует плакирования карбидных и/или оксидных фаз металлами.

Одним из перспективных методов получения таких порошков является механохимический синтез. В условиях интенсивных механических воздействий в механореакторах реализуются различные физико-химические процессы, приводящие к изменению структурного состояния веществ с формированием большой контактной поверхности, их перемешиванию и интенсификации химических реакций. Химические взаимодействия могут быть реализованы в локальных объемах вещества в процессе каждого соударения как с постепенным характером превращения, так и с зажиганием реакции горения в объеме смеси с высокой скоростью протекания (механически стимулированные самораспространяющиеся реакции). Одним из возможных типов химического взаимодействия с протеканием реакций горения являются окислительно-восстановительные реакции в экзотермических системах оксидов и активных металлов. Ранее было показано, что использование механически стимулированных реакций (МСР) при восстановлении оксида железа алюминием позволяет сформировать оксид алюминия в матрице восстановленного железа [1]. Высокоэкзотермичные реакции восстановления оксидов переходных металлов (например, железа и никеля) могут быть проведены в присутствии избыточного содержания как металла-восстановителя, так и оксидобразующих металлов [2]. Реакции образования карбидов титана и гафния также высокоэкзотермичны, поэтому существует возможность проведения МСР образования карбида гафния в присутствии металла-разбавителя, например, меди.

Целью работы было изучение влияния концентрации избыточного металла на механохимическое восстановление оксидов железа, никеля и меди, а также на механохимический синтез карбида гафния.

Материалы и методы исследования. В исследованиях были использованы порошки оксида железа Fe_2O_3 (ТУ 6-09-5346–87), оксида никеля NiO (ТУ 6-09-4125–80), оксида меди (ТУ 6-09-02-391–85, алюминия ПА-4, углерода (ламповая сажа ПМ-15), гафния (марка ГФМ) и меди (марка ПМС-1).

Механохимическое взаимодействие компонентов изучали в стехиометрических смесях $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, $3\text{NiO} + 2\text{Al}$ и $3\text{CuO} + 2\text{Al}$, рассчитанных на полное восстановление оксидов, и в смесях с двух-, трех- и четырехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим, а также в присутствии избытка оксидобразующего металла и твердых растворов алюминия в железе и меди. Механохимический синтез карбида гафния проводили в присутствии 20, 30 и 50 мас. % меди. Все эксперименты осуществляли в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин [3].

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Tensor-27 в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Мёссбауэровские спектры регистрировали на лабораторном спектрометре MS1101Em с использованием радиоактивного источника ⁵⁷Co(Rh). Калибровку спектрометра осуществляли относительно стандарта α-Fe. Модельную расшифровку спектров проводили с помощью программы Univem. В полученных спектральных данных использованы значения сверхтонких параметров спектров из работ по мёссбауэровским исследованиям систем Fe–Al [4] и оксидов железа [5].

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance, Bruker (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC1, шаг Δ2θ = 0,021°, время в точке 1100 с). Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [6] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref. Количественное содержание фаз определяли из полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [7] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS.

Дифракционные исследования проводили также на станции 4-го канала синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения. Использован метод, при котором тонкий пучок (0,4 × 0,4 мм) монохроматического излучения (λ = 0,3686 Å) проходит сквозь тонкий слой образца и дает дифракционную картину, регистрируемую плоским двумерным детектором. Для регистрации дифрагированного излучения использована детектирующая система на основе запоминающего экрана MAR345 Marresearch [8].

Морфологические характеристики получены с использованием растрового электронного микроскопа JEOL 6601 LV, изображения – во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ с увеличением до ×10000.

Результаты и их обсуждение. Система Fe₂O₃ – Al.

Стехиометрический состав Fe₂O₃ + 2Al. Реакция Fe₂O₃ + 2Al = Al₂O₃ + 2Fe является одной из самых экзотермичных среди металлотермических с участием оксида железа (ΔH ≈ 752 кДж/моль) [9].

ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического синтеза показало, что после 30 с механической активации (МА) реакционной смеси стехиометрического состава в высокочастотной области валентных колебаний ν связи Fe–O наблюдается сдвиг полосы поглощения от 525 до 555 см⁻¹, обусловленный изменениями в структуре α-Fe₂O₃. Увеличение времени МА до 60 с ведет к появлению в спектре четких интенсивных полос поглощения, характерных для α-Al₂O₃, с двумя максимумами при 640 и 610 см⁻¹, относящимися к колебаниям ν Al–O октаэдра [AlO₆], и при 465 см⁻¹ – δ [AlO₆] [10]. Дальнейшая МА не изменяет ИК-спектр продукта.

Рентгеноструктурный анализ показал, что МА смеси оксида железа и алюминия стехиометрического состава в течение 120 с приводит к восстановлению оксида железа алюминием и образованию в продуктах реакции около 21 мас. % шпинели FeAl₂O₄.

Мёссбауэровские спектры после МА в течение 40 с фиксируют восстановленное железо α-Fe и небольшой остаток исходного оксида железа α-Fe₂O₃ (гематит), появляется подспектр с параметрами магнетита Fe₃O₄, дублетные подспектры от незначительного количества интерметаллидов системы Fe–Al (Fe₂Al₅, FeAl₂) и подспектр железо-алюминиевой шпинели, герцинита Fe_xAl_{2-x}O₄ [11] (значительное количество, сопоставимое со свободным α-Fe) (рис. 1, а, табл. 1). Увеличение времени МА до 120 с ведет к практически полному расходованию исходного оксида железа с формированием фазы твердого раствора алюминия в железе α-Fe(Al) и небольшому снижению содержания шпинели (рис. 1, б, табл. 1).

Составы Fe₂O₃ + 4Al и Fe₂O₃ + 6Al. По данным мёссбауэровской спектроскопии, при увеличении в исходной смеси содержания металла-восстановителя (алюминия) в 2 раза по сравнению со стехиометрическим, α-Fe₂O₃ почти весь расходуется уже за 40 с МА, как и в стехиометрической смеси (табл. 1).

Большая часть восстановленного железа взаимодействует с избыточным алюминием с формированием основной интерметаллической фазы FeAl и небольших количеств Fe₂Al₅ и FeAl₂. Часть α-Fe остается в виде свободного металла. Увеличение времени МА до 120 с приводит к накоплению фазы FeAl и появлению, кроме Fe₂Al₅ и FeAl₂, фазы твердого раствора алюминия в железе α-Fe(Al) (табл. 1).

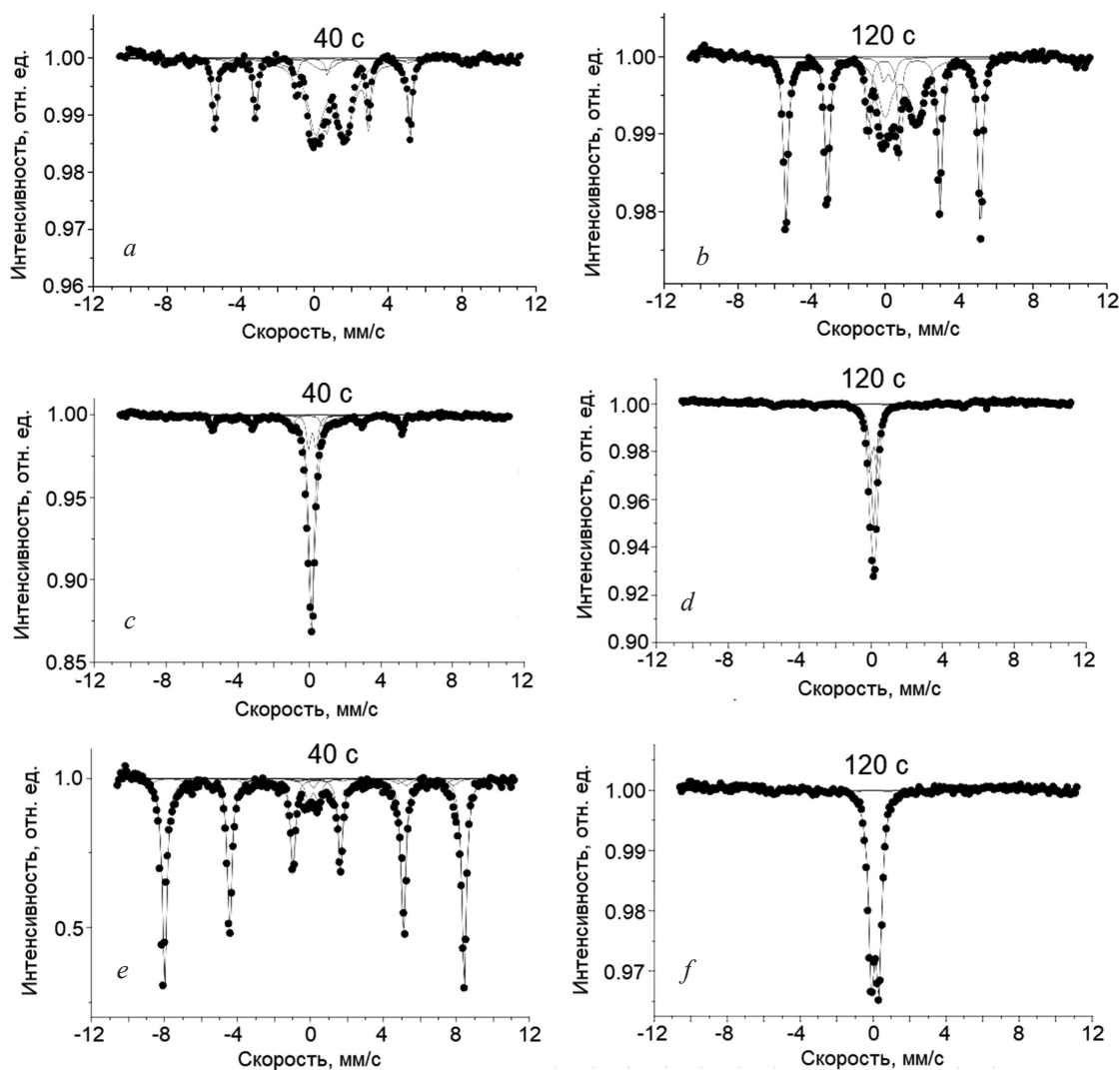


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ (*a, b*), $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ (*c, d*) и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$ (*e, f*) после МА в течение 40 с (*a, c, e*) и 120 с (*b, d, f*)

Fig. 1. Mössbauer spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ (*a, b*), $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Al}$ (*c, d*), and $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al}$ (*e, f*) mixtures after MA for 40 s (*a, c, e*) and 120 s (*b, d, f*)

При трехкратном избытке алюминия в исходной смеси заметно уменьшается скорость механохимического восстановления. По данным мёссбауэровской спектроскопии (табл. 1), в процессе МА такой смеси в течение 40 с на восстановление расходуется менее 30 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, появляются Fe_3O_4 и небольшие количества интерметаллидов Fe_2Al_5 , FeAl_2 и FeAl . После 120 с МА продукт представляет собой смесь интерметаллидов Fe_2Al_5 и FeAl_2 и незначительного количества $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

При четырехкратном избытке алюминия в исходной смеси восстановление оксида железа в аналогичных режимах МА практически не происходит.

По данным рентгеноструктурного анализа существенного взаимодействия между компонентами в процессе обработки не наблюдается. Все основные пики на дифрактограмме относятся к исходным фазам: Fe_2O_3 и Al . Тем не менее, многие пики имеют несимметричную форму с небольшими выступами, свидетельствующими о некотором взаимодействии.

Мёссбауэровский спектр образца $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{Al}$ после МА в течение 2 мин представляет собой совокупность компонент, каждая из которых обусловлена образовавшимися соединениями железа с алюминием и кислородом и имеет известные мёссбауэровские параметры. В спектре выделяются следующие компоненты: интенсивный секстет с параметрами, характерными для гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($H_{\text{эфф}} = 515$ кЭ, $\delta = 0,374$ мм/с, $\Delta Q = -0,117$ мм/с), также два секстета, соответствующие

Т а б л и ц а 1. Результаты фазового анализа методом мёссбауэровской спектроскопии МА смесей Fe₂O₃ + 2Al, Fe₂O₃ + 4Al и Fe₂O₃ + 6Al

Table 1. Results of phase analysis by mössbauer spectroscopy of MA products of Fe₂O₃ + 2Al, Fe₂O₃ + 4Al, and Fe₂O₃ + 6Al mixtures

Образец Sample	Время МА, с Mechanical activation time, s	*H _{эфф} , (±2), кЭ	δ, (±0,02), мм/с	Δ, (±0,02), мм/с	Г, (±0,02), мм/с	S, (±1), %	Фазовый состав Phase composition		
Fe ₂ O ₃ + 2Al	40	512	0,36	-0,18	0,32	5	α-Fe ₂ O ₃		
		494	0,33	0,62	0,32	3	Fe ₃ O ₄		
		460	0,64	0,01	0,32	4	Fe ₃ O ₄		
		330	-0,05	0,01	0,27	37	α-Fe		
			0,85	1,79	0,77	45	Fe _{2-x} Al _x O ₄		
			0,16	0,96	0,45	4	Fe ₂ Al ₅		
			0,23		0,48	2	FeAl		
	120	325	-0,08	0,01	0,28	65	α-Fe(Al)		
			0,87	1,78	0,77	29	Fe _{2-x} Al _x O ₄		
			0,25	0,45	0,35	4	Fe ₂ Al ₅		
			0,20		0,40	2	FeAl		
	Fe ₂ O ₃ + 4Al	40	512	0,36	-0,2	0,27	4	α-Fe ₂ O ₃	
			490	0,25	-0,35	0,27	3	Fe ₃ O ₄	
			460	0,46	0,02	0,29	3	Fe ₃ O ₄	
329			0,0	-0,01	0,27	14	α-Fe		
			0,16	0,41	0,30	19	FeAl ₂		
			0,27	0,44	0,29	4	Fe ₂ Al ₅		
			0,20		0,36	53	FeAl		
120		325	0,03	0,01	0,42	8	α-Fe(Al)		
			0,15	0,40	0,30	19	FeAl ₂		
			0,24	0,49	0,27	4	Fe ₂ Al ₅		
			0,18		0,39	62	FeAl		
		Fe ₂ O ₃ + 6Al	40	512	0,29	-0,18	0,30	72	α-Fe ₂ O ₃
				490	0,28	-0,26	0,77	8	Fe ₃ O ₄
				460	0,46	0,00	0,75	11	Fe ₃ O ₄
	0,19			0,47	0,50	2	FeAl ₂		
	0,15			0,41	0,40	2	Fe ₂ Al ₅		
	0,23				0,50	5	FeAl		
120	515		0,24	-0,02	0,45	4	α-Fe ₂ O ₃		
		0,18	0,43	0,36	41	Fe ₂ Al ₅			
		0,23	0,44	0,38	55	FeAl ₂			

Пр и м е ч а н и я: H_{эфф} – эффективное магнитное поле на ядре ⁵⁷Fe, δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, Г – экспериментальная ширина линии, S – площадь подспектра.

Notes: H_{эфф} – effective magnetic field on the ⁵⁷Fe core, δ – isomeric shift, Δ – quadrupole splitting, Г – experimental line width, S – subspectrum area.

ющие различным положениям Fe в шпинельной решетке замещенного магнетита Fe_{3-x}Al_xO₄ (H¹_{эфф} = 500 ± 20 кЭ, H²_{эфф} = 450 ± 20 кЭ, δ¹ = 0,35 мм/с, δ² = 0,6 мм/с), секстет с параметрами α-Fe (H_{эфф} = 330 кЭ) слабой интенсивности. В центральной части спектра содержится дублет с параметрами интерметаллидной фазы FeAl₂ (Fe₂Al₅). По результатам мёссбауэровского анализа можно определить процентное соотношение железосодержащих фаз в образце. Количественный анализ с точностью до 1 % показывает, что для данной взаимной концентрации гематита и алюминия в исходной смеси происходит лишь частичное восстановление гематита с образованием промежуточных окислов и интерметаллических фаз: в образце еще присутствует 73 мас. % Fe₂O₃, а также 8 мас. % Fe₃O₄, 3 мас. % α-Fe, 12 мас. % интерметаллида FeAl₂ (Fe₂Al₅) и 4 мас. % FeAl.

Структура образовавшихся механокомпозитов не совсем однородная: кроме типичных областей композиционных частиц имеются области, в которых присутствуют достаточно крупные металлические частицы, практически без или с небольшим количеством оксидных включений, иногда расположенных по периферии металлических частиц. Средний размер областей когерентного рассеяния для алюминия составляет ~ 100 нм, для оксида железа – ~ 50 нм.

Составы $Fe_2O_3 + 8Al + xFe$. ИК-спектроскопические исследования, которые являются чувствительным методом для обнаружения оксидов, показали, что при добавлении 1 г Fe к 15 г смеси (менее 7 мас. %) через 2 мин МА практически исчезают полосы поглощения связи Fe–O, а после 3 мин МА наблюдаются характеристические полосы $\alpha-Al_2O_3$: $\nu Al-O$ (610 и 650 cm^{-1}) и δAlO_4^- (480 cm^{-1}).

Рентгеновская дифракция этой смеси после 2 мин МА свидетельствует о начале реакции и появлении смесей сложных оксидов железа и интерметаллических соединений. Размеры областей когерентного рассеяния (о. к. р.) Fe_2O_3 после 2 мин МА ~ 55 нм, что несколько больше, чем для смеси без добавления железа. При полном прохождении реакции в смеси 6,4 г $Fe_2O_3 + 8,6$ г Al + 2 г Fe размеры средних значений о. к. р. составляют: интерметаллида $FeAl_2$ – 40 нм, оксида алюминия Al_2O_3 – 83 нм.

В то же время величина микронапряжений в частицах Fe_2O_3 в смесях в присутствии железа существенно возрастает.

Мёссбауэровское исследование образца с исходным количеством чистого железа 1 г показало, что вплоть до трех минут размола происходит лишь слабое восстановление оксида железа с образованием небольшого количества шпинельной структуры $Fe_{2-x}Al_xO_4$. Количественный анализ показывает, что в образце за 2 мин МА произошло взаимодействие компонентов с образованием небольшого количества (всего 4 мас. %) интерметаллической фазы, которой в спектре соответствует центральный дублет с параметрами, близкими к параметрам фаз Fe_2Al_5 ($FeAl_2$). Также в спектре присутствуют секстеты исходного Fe_2O_3 и промежуточного оксида $Fe_{2-x}Al_xO_4$ (15 мас. %). После 3 мин МА наблюдается резкое прохождение реакции восстановления: на мёссбауэровском спектре исчезают компоненты оксида железа, при этом в процессе реакции образуется значительное количество интерметаллида $FeAl_2(Fe_2Al_5)$ – 94 мас. %.

Для образца с 2 г Fe время начала восстановления – 2 мин МА. В образце после 2 мин МА присутствует интерметаллидная фаза $FeAl_2$ (Fe_2Al_5) – 88 мас. % и гематит – 2 мас. %, а также 5 мас. % $Fe_{2-x}Al_xO_4$ и α -железо – 6 мас. %. На ИК-спектре образца исчезают полосы поглощения Fe_2O_3 и появляются полосы Al_2O_3 .

Как следует из мёссбауэровских спектров в смесях с 3 и 4 г железа, полного восстановления оксида вплоть до 3 мин МА не наблюдается. Такая картина свидетельствует о том, что увеличение количества железа в исходной смеси при наличии избытка алюминия препятствует формированию оксида алюминия. Анализ мёссбауэровского спектра образца с 4 г Fe после 3 мин МА показывает наличие в спектре компоненты с величиной эффективного магнитного поля $H_{эфф} = 258$ кЭ в количестве 38 %. Эта компонента имеет увеличенное значение ширины мёссбауэровской линии $\Gamma = 0,78$ мм/с по сравнению с экспериментальной шириной $\Gamma = 0,27$ мм/с. Также в спектре присутствуют компоненты оксидов Fe_2O_3 – 37 мас. % и Fe_3O_4 – 18 мас. %, небольшое количество α -Fe и интерметаллидной фазы $Fe_2Al_5(FeAl_2)$ – 3 мас. %.

В образцах с 5 г железа в исходной смеси происходит образование аналогичной ($H_{эфф} = 252$ кЭ, $\Gamma = 0,78$ мм/с) разупорядоченной структуры уже после 40 с МА, а восстановления оксида железа не происходит, что подтверждается отсутствием структурных максимумов α -Fe на рентгенограммах.

Анализ кинетических зависимостей количества Fe_2O_3 в образце от времени механоактивации для образцов с различным содержанием железа (от 1 до 5 г) показал, что при увеличении количества железа в смеси наблюдается торможение восстановления оксида Fe_2O_3 , это выражается в том, что для образцов с содержанием железа в исходной смеси 3, 4 и 5 г, количество Fe_2O_3 остается практически постоянным.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при механохимическом взаимодействии компонентов смеси при определенных их взаимных концентрациях возможно полное про-

хождение реакции восстановления оксида железа с образованием нанокompозита $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Установлено также, что существуют концентрационная и временная зависимости скорости механохимического восстановления оксида железа: повышение концентрации железа в смеси Fe_2O_3 (6,4 г) + Al (8,6 г) + xFe уменьшает скорость измельчения частиц оксида железа и препятствует образованию оксида алюминия, приводя к образованию разупорядоченной структуры на основе железа.

Механохимическое восстановление оксида железа алюминием проходит через стадию формирования сложного оксида герцинита $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$. В условиях эксперимента механохимическую реакцию восстановления можно провести только до трехкратного избытка алюминия. Далее реакция останавливается, однако добавление небольшого количества (от 7 до 15 мас. %) порошка железа в исходную реакционную смесь снова делает возможным восстановление оксида. Если торможение реакции восстановления при большом избытке алюминия можно объяснить капсулированием частиц оксида продуктами взаимодействия, когда вследствие наличия большого количества очень пластичного алюминия становится невозможным дальнейшее диспергирование оксида и создание новой контактной поверхности $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ для прохождения механохимической реакции, то влияние добавок железа при большом содержании алюминия пока не объяснено.

Состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}(\text{Al})$. Количество алюминия в смеси 3,75 г $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 6,25 г Fe (20 мас. % Al) соответствовало стехиометрическому составу. Мёссбауэровский спектр такой многокомпонентной исходной смеси представляет собой суперпозицию подспектров оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (42 мас. %), интерметаллидов (31 мас. %) и аморфной фазы (27 мас. %).

Для того чтобы увеличить содержание металлической составляющей композита для восстановления оксида железа, вместо металлического алюминия была использована механоактивированная в течение 20 мин смесь Fe + 20 мас. % Al. По данным мёссбауэровской спектроскопии эта смесь состоит из интерметаллидов Fe_2Al_5 , FeAl (52 мас. %) – дублеты и синглет и разупорядоченной или аморфной фазы на основе железа (48 мас. %) – секстет с наличием распределения сверхтонких полей в диапазоне 200–300 кЭ и величиной $H_{\text{эфф}} = 50$ кЭ.

Согласно мёссбауэровским исследованиям через 2 мин МА в смеси присутствуют: 18,5 мас. % исходного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 11 мас. % Fe_3O_4 , 11 мас. % FeO, 8 мас. % Fe, 21 мас. % смеси интерметаллидов, 21 мас. % разупорядоченной фазы. Через 4 мин МА смесь состоит из 11 мас. % Fe_2O_3 , 10 мас. % Fe_3O_4 , 14 мас. % FeO, 13 мас. % Fe, 21 мас. % смеси интерметаллидов и 23 мас. % аморфной фазы. МА в течение 12 мин приводит к полному исчезновению оксидов железа. Основным компонентом смеси (60 мас. %) является твердый раствор алюминия в железе $\alpha\text{-Fe}(\text{Al})$. Ему соответствуют подспектры с $H_{\text{эфф}} = 330, 309, 289$ кЭ, возникающие вследствие наличия различного окружения атомов железа в твердом растворе. Присутствуют также интерметаллиды (в количестве 12 мас. %) и разупорядоченная фаза (24 мас. %). Обнаружены следы (до 3 мас. %) сложного оксида FeAl_2O_4 .

Рентгеновские исследования с применением синхротронного излучения показали, что после 2 мин МА смеси, состоящей из 3,75 г $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 6,25 г Fe(Al) (состав Fe + 20 мас. % Al), снижается интенсивность дифракционных отражений и оксида, и интерметаллидной составляющей, после 4 мин МА все пики на дифрактограмме становятся уширенными. Дифрактограмма смеси после 12 мин МА представляет собой картину, характерную для железа. Оксидные фазы алюминия не фиксируются. Можно предположить, что в этих условиях формируется рентгеноаморфная модификация Al_2O_3 , однако при нагревании продукта механоактивации до 700 °C кристаллизация оксида алюминия не происходит. Не исключено, что оксид алюминия располагается очень тонким слоем на поверхности наноразмерных частиц железа. Косвенным подтверждением этого является отсутствие рекристаллизации железа при нагревании.

Использование механохимического восстановления оксидов железа алюминием и его твердыми растворами дает возможность получать широкий класс композиционных материалов с различными морфологическими особенностями.

Система NiO–Al. Схожая задача стояла для системы NiO–Al: механохимически сформировать моноалюминид никеля, модифицированный оксидом алюминия. Известно, что химическая реакция восстановления оксида никеля алюминием является высокоэнтальпийной [9]. Про-

ведено исследование процесса механохимического взаимодействия в системе NiO + Al при стехиометрическом соотношении оксида никеля и алюминия, а также при двух- и трехкратном избытке алюминия.

Стехиометрический состав 3NiO + 2Al. ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического восстановления оксида никеля алюминием по реакции $3\text{NiO} + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$ при стехиометрическом составе исходной смеси показало, что уже после 20 с МА в ИК-спектре наблюдаются изменения: вместо двух максимумов полосы валентных колебаний связи Ni–O в оксиде никеля 475 и 425 см^{-1} остается только один – при 475 см^{-1} .

Рентгенографические исследования не фиксируют на этом этапе МА никаких изменений фазового состава смеси, в активированной смеси присутствуют только NiO и Al. После 40 с МА вместо полосы валентных колебаний Ni–O появляется широкая интенсивная полоса с несколькими максимумами, которые могут быть отнесены как к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и к смеси с другими оксидными формами. Согласно данным РФА, за это время МА оксид никеля частично восстанавливается до металлического никеля кубической модификации, образуется сложный оксид $\text{NiAl}_{26}\text{O}_{40}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, часть оксида никеля остается непрореагировавшей.

После МА в течение 60 с основными компонентами реакционной смеси являются $\beta\text{-Ni}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, сложный оксид $\text{NiAl}_{26}\text{O}_{40}$ и часть непрореагировавшего NiO. При дальнейшей активации до 240 с исчезает фаза сложного оксида, в активированной смеси присутствуют $\beta\text{-Ni}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и остаток непрореагировавшего NiO. Возможно, наличие остатка оксида никеля в конечном продукте связано с недостатком алюминия, который, вследствие его высокой пластичности, имеет свойство налипать на поверхности барабанов и шаров. Параметр решетки никеля при всех временах МА существенно не меняется и составляет 0,3529–0,3533 нм, области когерентного рассеяния уменьшаются с 25 до 15 нм.

Составы 3NiO + 4Al и 3Ni + 6Al. При двукратном увеличении содержания алюминия в реакционной смеси ($3\text{NiO} + 4\text{Al}$), согласно данным ИК-спектроскопии, оксид никеля восстанавливается через 40 с, при этом формируется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Последующая МА в течение 60–120 с не приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах.

Дифракционные исследования свидетельствуют о восстановлении оксида никеля, а также об образовании интерметаллического соединения NiAl. Области когерентного рассеяния фазы NiAl составляют ~7 нм и с увеличением длительности МА не изменяются.

Согласно дифракционным исследованиям, в реакционной смеси $3\text{NiO} + 6\text{Al}$ уже через 20 с МА появляются следы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако отражения NiO и Al на дифрактограммах сохраняются. После 40 с МА формируются фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ni_2Al_3 , которые сохраняются и при дальнейшей МА, размер областей когерентного рассеяния интерметаллида Ni_2Al_3 уменьшается с 17 до 13 и 12 нм при длительности МА 60, 120 и 180 с соответственно.

При механической активации смеси оксида никеля и алюминия стехиометрического состава образуется композит Ni/Al₂O₃, при двукратном избытке алюминия формируется механокомпозит NiAl/Al₂O₃, с трехкратным избытком – механокомпозит Ni₂Al₃/Al₂O₃.

Система CuO–Al. ИК-спектроскопические исследования этого процесса в условиях МА показали, что после МА смеси стехиометрического состава в течение 40 с в ИК-спектре появляются валентные и деформационные полосы поглощения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Если в ИКС исходного образца имеется полоса с двумя максимумами 575 и 520 см^{-1} , принадлежащими валентным колебаниям ν связи Cu(II)–O, то после МА в течение 40 с появляются полосы с максимумами 650, 615 см^{-1} , плечо 790 и 455 см^{-1} , характерные для алюминия в октаэдрическом окружении, принадлежащие валентным колебаниям связи Al–O.

Дифракционные исследования также свидетельствуют об образовании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и о восстановлении меди при МА в течение 40 с.

Поскольку реакция восстановления оксида меди высокоэкзотермична, снижение температуры синтеза возможно при введении в реакционную смесь в качестве разбавителя тех же соединений, которые образуются в процессе реакции, например, меди.

Для увеличения содержания меди при сохранении стехиометрического соотношения оксида меди и алюминия в качестве восстановителя был использован механохимически полученный твердый раствор алюминия в меди, содержащий 20 % алюминия: $\text{CuO} + \text{Cu}(\text{Al}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$.

ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия оксида меди с твердым раствором Cu(Al) показало, что процесс начинается к концу второй минуты МА. Интенсивность полосы валентных колебаний ν Cu–O к этому времени уменьшается, полоса становится размытой, что может свидетельствовать о нарушениях в структуре оксида меди. Последующая активация в течение 10 с ведет к значительным изменениям в ИК-спектрах, появляются четкие полосы валентных и деформационных колебаний октаэдров $[AlO_6]$, что характерно для фазы $\alpha-Al_2O_3$.

Проведенный рентгенофазовый анализ с использованием СИ показал, что уже после 10 с МА в смеси кроме исходных компонентов образуется оксид Cu_2O . При последующей механической активации в течение 90 с кроме уменьшения размеров о. к. р. сосуществующих фаз (о чем свидетельствует снижение интенсивностей и уширение рефлексов на дифрактограмме) никаких существенных изменений в системе не происходит.

Можно предположить, что на этом этапе между компонентами формируется развитая контактная поверхность, в результате чего следующие 10 с механической обработки приводят к резкому изменению фазового состава: восстановлению меди и образованию Al_2O_3 . Таким способом могут быть сформированы наноконпозиты Cu/ Al_2O_3 с различным содержанием меди.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при механической активации оксида меди с твердым раствором алюминия в меди (количество алюминия в твердом растворе соответствует стехиометрическому составу $3CuO + 2Al$) формируется композит Cu/ Al_2O_3 . Этот композиционный материал полностью замешивается в расплав меди. Электронная микроскопия подтверждает, что кристаллиты оксидной фазы распределяются по границам зерен литой меди.

Системы Hf–C и Hf–C–Cu. Система Hf–C. В системе Hf–C зарегистрировано единственное соединение HfC с ГЦК структурой типа NaCl и широкой областью гомогенности (~15 ат. %) [12]. Поскольку температура плавления Hf (~2230 °C) ниже адиабатической температуры взаимодействия Hf с углеродом (~3630 °C), а энтальпия образования карбида гафния высока (–227,09 кДж), можно предположить, что механохимическое взаимодействие в системе Hf–C происходит с участием жидкого гафния. Появление жидкого металла резко снижает прочностные характеристики твердой фазы [13], при этом на несколько порядков увеличивается площадь контактной поверхности между ними по сравнению с твердофазным взаимодействием за счет диспергирования твердофазной компоненты и растекания жидкого металла по вновь вскрываемой поверхности [14]. Химическое взаимодействие в системах с отрицательной энтальпией смешения начинается одновременно с появлением металлического расплава, который впитывается в слой высокодисперсного углерода. На интенсивность диспергирования твердофазной компоненты в металлическом расплаве существенное влияние оказывает механическое воздействие, поскольку известно, что контактная поверхность увеличивается не только за счет измельчения твердой фазы, но и благодаря трению, при котором происходит удаление продукта реакции с контактной поверхности, в результате чего жидкий металл вновь контактирует с твердой поверхностью с образованием продукта реакции.

По данным РФА, механическая активация смеси Hf + C в течение 8 мин приводит к формированию монофазного ультрадисперсного карбида гафния [15].

По данным электронной микроскопии, механосинтезированный карбид гафния представляет собой агломераты с размерами 0,2–0,6 мкм, состоящие из первичных частиц 10–12 нм [15]. Агломерация может оказаться препятствием для равномерного распределения в медном расплаве. Улучшение смачиваемости модификатора медным расплавом может быть обеспечено включением меди в состав модификатора. Высокая энтальпия образования карбида гафния может позволить провести разбавление смеси углерода с гафнием некарбидообразующим металлом, например, медью. Характер распределения модификатора в матрице металла можно оценить анализируя электронно-микроскопические изображения, полученные в обратно-рассеянных электронах.

Система Hf–C–Cu. В смесях (Hf + C) + Cu с различным содержанием меди (50, 30 и 20 мас. %) после механической обработки в течение 20 мин присутствуют кубический карбид гафния и металлическая медь (рис. 2, а). Интенсивность рефлексов HfC закономерно уменьшается с увеличением содержания Cu в смеси, а их ширина увеличивается, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов образующегося карбида гафния.

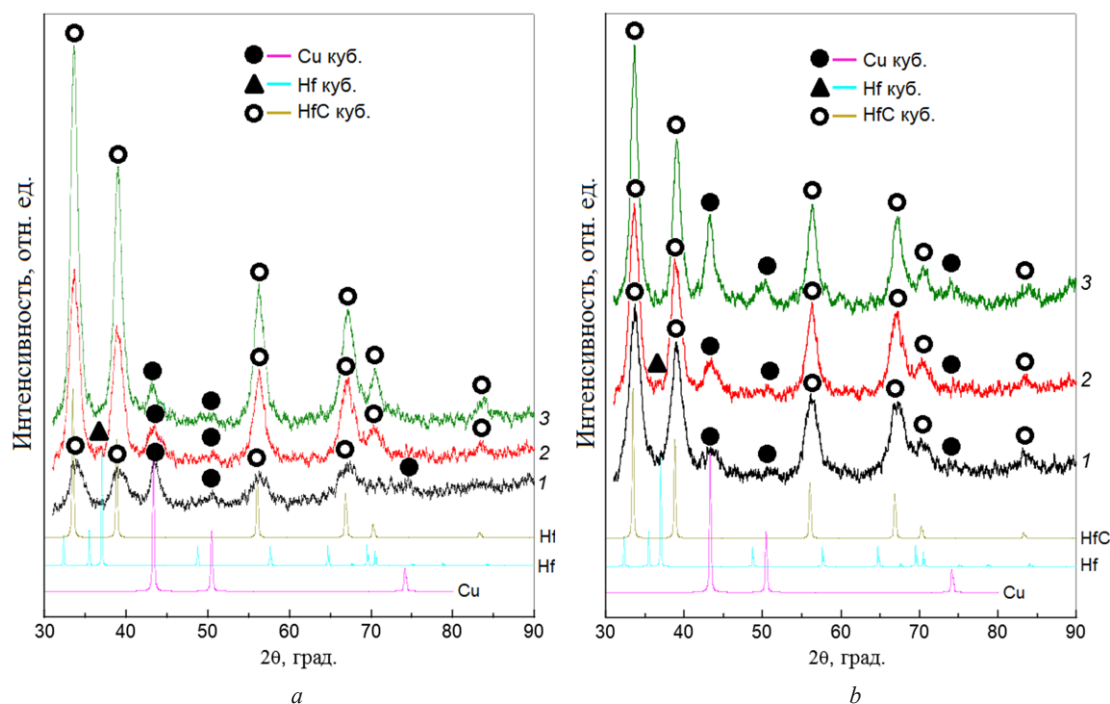


Рис. 2. Дифрактограммы: *a* – смесей $(100 - x)(\text{Hf} + \text{C}) + x\text{Cu}$, активированных в течение 20 мин: $x = 50$ (1), 30 (2) и 20 мас. % (3); *b* – смеси $(\text{Hf} + \text{C})$ (70 мас. %) + Cu (30 мас. %), активированной в течение 12 (1) и 20 (2) и смеси HfC (70 мас. %) + Cu (30 мас. %), активированной в течение 20 мин (3)

Fig. 2. XRD: *a* – mixtures $(100 - x)(\text{Hf} + \text{C}) + x\text{Cu}$, activated for 20 min: $x = 50$ (1), 30 (2) and 20 wt. % (3); *b* – mixtures $(\text{Hf} + \text{C})$ (70 wt. %) + Cu (30 wt. %), activated for 12 (1) and 20 (2) and mixtures of HfC (70 wt. %) + Cu (30 wt. %) activated within 20 min (3)

В смеси $(\text{Hf} + \text{C})$ (70 мас. %) + Cu (30 мас. %), активированной в течение 12 и 20 мин, карбид гафния имеет близкие размеры кристаллитов (ширина и интенсивность рефлексов HfC практически одинаковы) (рис. 2, *b*, кривые 1 и 2); это же относится и к меди. В активированной 20 мин смеси HfC (70 мас. %) + Cu (30 мас. %), где HfC это смесь Hf + C после механической обработки в течение 12 мин в Ag, карбид гафния характеризуется относительно большими размерами областей когерентного рассеяния, о чем свидетельствуют интенсивные и узкие рефлексы (рис. 2, *b*, кривая 3).

По данным РЭМ, порошки композитов HfC/Cu всех составов сильно агломерированы, величина агломератов составляет от 1–5 до 15–20 мкм.

Заключение. Проведенные исследования показали, что в высокоэкзотермических системах оксид (карбид)–металл в ходе механически стимулированных реакций возможно образование высокодисперсных керамических частиц, плакированных металлом, которые могут быть использованы в качестве лигатуры для модифицирования пластичных металлов с целью их упрочнения.

Механохимическое восстановление оксидов железа, никеля и меди стехиометрическим количеством алюминия позволяет получить композиты $\text{Fe}(\text{Ni}, \text{Cu})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В случае двукратного превышения алюминия над стехиометрическим получены моноалюминиды железа, никеля и меди, модифицированные $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При трехкратном избытке алюминия формируются алюминиды с большим содержанием алюминия. При четырехкратном увеличении содержания алюминия механохимическое восстановление оксидов не происходит. Предпочтительным способом модифицирования металлов оксидом алюминия является механохимическое восстановление оксидов твердым раствором алюминия в металле, образующем оксид.

В ходе механохимического синтеза карбида гафния в присутствии меди в количестве 20, 30 и 50 мас. % получены композиты HfC/Cu. При увеличении содержания меди уменьшаются размеры кристаллитов образующегося карбида гафния.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-53-00037) и БРФФИ (проект № T20P-037).

Acknowledgements. The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 20-53-00037) and Belarusian Foundation for Fundamental Research (grant T20P-037).

Список использованных источников

1. Schaffer, G. B. Combustion synthesis by mechanical alloying / G. B. Schaffer, P. G. McCormic // *Scripta Met.* – 1989. – Vol. 23, N 6. – P. 835–838. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(89\)90255-x](https://doi.org/10.1016/0036-9748(89)90255-x)
2. Structure Peculiarities of Nanocomposite Powder Fe₄₀Al/Al₂O₃ Produced by MASHS / T. Talaka [et al.] // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – Vol. 534–536. – P. 1421–1424. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.534-536.1421>
3. Аввакумов, Е. Г. Твердофазное восстановление касситерита / Е. Г. Аввакумов, В. Е. Дьякова, Л. И. Стругова // *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук.* – 1974. – Т. 2. – С. 26–29.
4. Structural Study of Fe–Al Nanomaterial Produced by Mechanical Activation and Self-Propagating High-Temperature Synthesis / T. Yu. Kiseleva [et al.] // *Moscow University Physics Bulletin.* – 2008. – Vol. 63, N 1. – P. 55–60.
5. Cornell, R. M. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* / R. M. Cornell, U. Schwertmann. John Wiley & Sons, 2006. – 703 p.
6. *DIFFRAC^{plus}: EVA*. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187. – Karlsruhe, Germany, 2008.
7. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H. M. Rietveld // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – Vol. 2, N 2. – P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
8. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring / A. I. Ancharov [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 2001. – Vol. A 470, N 1–2. – P. 80–83. [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(01\)01029-4](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(01)01029-4)
9. Подёргин, В. А. Металлотермические системы / В. А. Подёргин. – М., 1992. – 272 с.
10. Tarte, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra / P. Tarte // *Spectrochimica Acta, Part A.* – 1967. – Vol. 23, N 7. – P. 2127–2143. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80100-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80100-4)
11. ⁵⁷Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment / G. B. Andreozzi [et al.] // *J. European Ceramic Society.* – 2004. – Vol. 24, N 5. – P. 821–824. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00329-7](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00329-7)
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М., 1997. – Т. 1. – 1024 с.
13. Лихтман, В. И. Физико-химическая механика металлов / В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер. – М., 1962. – 303 с.
14. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М., 1976. – 231 с.
15. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides / N. Lyakhov [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 53, N 19. – P. 13584–13591. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>

References

1. Schaffer G. B., McCormic P. G. Combustion synthesis by mechanical alloying. *Scripta Metallurgica*, 1989, vol. 23, no. 6, pp. 835–838. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(89\)90255-x](https://doi.org/10.1016/0036-9748(89)90255-x)
2. Talaka T., Grigorieva T., Vitiaz P., Lyakhov N., Letsko A., Barinova A. Structure Peculiarities of Nanocomposite Powder Fe₄₀Al/Al₂O₃ Produced by MASHS. *Materials Science Forum*, 2007, vol. 534–536, pp. 1421–1424. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.534-536.1421>
3. Avvakumov E. G., Dyakova V. E., Strugova L. I. Solid phase reduction of cassiterite. *Izvestija Sibirskogo otdelenija AN SSSR, serija himicheskikh nauk* [Proceedings of the Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR, a series of chemical sciences], 1974, vol. 2, pp. 26–29 (in Russian).
4. Kiseleva T. Yu., Grigor'eva T. F., Gostev D. V., Potapkin V. B., Falkova A. N., Novakova A. A. Structural Study of Fe–Al Nanomaterial Produced by Mechanical Activation and Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Moscow University Physics Bulletin*, 2008, vol. 63, no. 1, pp. 55–60.
5. Cornell R. M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. John Wiley & Sons, 2006. 703 p.
6. *DIFFRAC^{plus}: EVA*. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187. Karlsruhe, Germany, 2008.
7. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, vol. 2, no. 2, pp. 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
8. Ancharov A. I., Manakov A. Yu., Mezentsev N. A., Tolochko B. P., Sheromov M. A., Tsukanov V. M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2001, vol. A 470, no. 1–2, pp. 80–83. [https://doi.org/10.1016/s0168-9002\(01\)01029-4](https://doi.org/10.1016/s0168-9002(01)01029-4)
9. Podergin V. A. *Metal-thermal systems*. Moscow, 1992. 272 p. (in Russian).
10. Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra. *Spectrochimica Acta, Part A*, 1967, vol. 23, no. 7, pp. 2127–2143. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80100-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80100-4)
11. Andreozzi G. B., Baldi G., Berardini G. P., Di Benedetto F., Romanelli M. ⁵⁷Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, no. 5, pp. 821–824. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00329-7](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00329-7)

12. Lyakishev N. P., ed. *Diagrams of the state of binary metal systems: a reference book: in 3 volumes*. Moscow, 1997, vol. 1. 1024 p. (in Russian).
13. Likhtman V. I., Shchukin E. D., Rebinder P. A. *Physical and chemical mechanics of metals*. Moscow, 1962. 303 p. (in Russian).
14. Summ B. D., Goryunov Yu. V. *Physical and chemical bases of wetting and spreading*. Moscow, 1976. 231 p. (in Russian).
15. Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides. *Journal of Materials Science*, 2018, vol. 53, no. 19, pp. 13584–13591. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>

Информация об авторах

Жорник Виктор Иванович – д-р техн. наук, профессор, заведующий лабораторией. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhornikv@gmail.com.

Григорьева Татьяна Федоровна – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: grig@solid.nsc.ru.

Ковалева Светлана Анатольевна – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetakov2021@gmail.com.

Киселева Татьяна Юрьевна – д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, доцент. МГУ им. М. В. Ломоносова (ул. Ленинские Горы, 1, 119991, Москва, Российская Федерация). E-mail: kiseleva.tyu@gmail.com.

Девяткина Евгения Тимофеевна – науч. сотрудник. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: devyatkina@solid.nsc.ru.

Восмериков Сергей Владимирович – науч. сотрудник. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: vosmerikov@solid.nsc.ru.

Веремей Илья Сергеевич – техник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: stetarum@gmail.com.

Ляхов Николай Захарович – академик, д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ул. Кутателадзе, 18, 630128, Новосибирск, Российская Федерация). E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru.

Information about the authors

Zhornik Viktor I. – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhornikv@gmail.com.

Grigoreva Tatiana F. – D. Sc. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB of the RAS (18, Kutateladze Str., 630128, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: grig@solid.nsc.ru.

Kovaliova Svetlana A. – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetakov2021@gmail.com.

Kiseleva Tatyana Yu. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Associate Professor. Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory Str., 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: kiseleva.tyu@gmail.com.

Devyatkina Evgeniya T. – Researcher. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB of the RAS (18, Kutateladze Str., 630128, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: devyatkina@solid.nsc.ru

Vosmerikov Sergey V. – Researcher. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB of the RAS (18, Kutateladze Str., 630128, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: vosmerikov@solid.nsc.ru.

Veremey Ilya S. – Technician. Joint United Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stetarum@gmail.com.

Lyakhov Nikolay Z. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the SB of the RAS (18, Kutateladze Str., 630128, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru.