



УДК 54.057; 537.226.86; 661

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-6-13>

Научная статья  
Research article



## Естественное и термостимулированное старение наноразмерных порошков феррошпинели кобальта

А. А. Невмывака<sup>1</sup>, В. А. Журавлев<sup>2</sup>, В. И. Итин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук  
634055, Россия, г. Томск, Академический пр-т, 10/4

<sup>2</sup> Научно-исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, Ленина пр-т, 36

✉ [kaa151@mail.ru](mailto:kaa151@mail.ru)

**Аннотация.** Методом механохимического синтеза получены наноразмерные порошки кобальтовой феррошпинели со средним размером частиц в интервале 3–15 нм. Элементный состав нанопорошков, исследованный методом рентгеновского флуоресцентного анализа, нестехиометрический и соответствует формуле  $\text{Co}_{0,7\pm 0,05}\text{Fe}_{2,3\pm 0,05}\text{O}_4$ . При времени механохимического синтеза 25 мин и выше содержание шпинельной фазы достигает 90 об. %, в образцах также присутствуют фазы гематита, бета-модификации гидроксида железа и рентгеноаморфной фазы. В результате естественного старения при комнатной температуре фазовый состав нанопорошков существенно меняется: увеличивается содержание шпинельной фазы, а гематита и аморфной фазы уменьшается в несколько раз. Также заметно возрастают намагниченность насыщения и эффективное поле анизотропии нанопорошков кобальтовой феррошпинели. Таким образом, термостимулированное старение порошков существенно ускоряет процессы изменения фазового состава, структурных параметров и магнитных свойств и увеличивает степень превращения при образовании феррошпинели кобальта.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, кобальтовая феррошпинель, нанопорошки, естественное старение, термическое старение, магнитная анизотропия

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ («Приоритет-2030) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031800148-5).

**Для цитирования:** Невмывака А.А., Журавлев В.А., Итин В.И. Естественное и термостимулированное старение наноразмерных порошков феррошпинели кобальта. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2023;17(3): 6–13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-6-13>

## Natural and thermally stimulated aging of nanosized powders of cobalt ferrosipinel

A. A. Nevmyvaka<sup>1</sup>, V. A. Zhuravlev<sup>2</sup>, V. I. Itin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
10/4 Akademicheskii Prosp., Tomsk 634055, Russia

<sup>2</sup> National University Tomsk State University  
36 Lenina Prosp., Tomsk 634050, Russia

✉ [kaa151@mail.ru](mailto:kaa151@mail.ru)

**Abstract.** This article presents the production of nanosized powders of cobalt ferrosipinel through mechanochemical synthesis, resulting in an average particle size ranging from 3 to 15 nm. The elemental composition of the nanopowders, analyzed using X-ray fluorescent analysis, is found to be nonstoichiometric and can be represented by the formula:  $\text{Co}_{0,7\pm 0,05}\text{Fe}_{2,3\pm 0,05}\text{O}_4$ . When the duration of mechanochemical synthesis exceeds 25 min, the spinel phase constitutes approximately 90 vol. % in the samples. Additionally, the samples contain hematite phases, the beta modification of iron hydroxide, and an X-ray amorphous phase. Natural aging at room temperature

leads to significant changes in the phase composition of the nanopowders. Specifically, there is an increase in the content of spinel phase, while the content of hematite and the amorphous phase decrease significantly. Furthermore, the saturation magnetization and effective field of anisotropy of the cobalt ferrosipinel nanopowders exhibit noticeable increments. Consequently, thermal aging of the powders accelerates the changes in phase composition, structural parameters, and magnetic properties, as well as enhances the transformation extent during the formation of cobalt ferrosipinel.

**Keywords:** mechanochemical synthesis, cobalt ferrosipinel, nanopowders, natural aging, thermally stimulated aging, magnetic anisotropy

**Acknowledgements:** The research was supported by the TSU Competitiveness Improvement Program (“Priority-2030”) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under project № 121031800148-5.

**For citation:** Nevmyvaka A.A., Zhuravlev V.A., Itin V.I. Natural and thermally stimulated aging of nanosized powders of cobalt ferrosipinel. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):6–13. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-6-13>

## Введение

В основе механохимического синтеза лежит механическая обработка твердых смесей. При механическом воздействии происходят процессы измельчения вещества, ускорение массопереноса, гомогенизации компонентов смеси, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов. Механический размол в планетарных высокоэнергетических мельницах является эффективным способом получения порошков, в том числе магнитных, с размерами микрокристаллических блоков до 10 нм и менее. При этом значительно ускоряется взаимодействие нанокристаллических частиц, что особенно важно при синтезе многокомпонентных систем, где в зоне контакта частиц разных веществ действуют не только механические, но и химические силы [1–9].

Тонкодисперсные магнитные порошки с размерами частиц до 10 нм привлекают внимание исследователей с давних пор [10]. Очень малые размеры таких порошков и связанные с ними необычные свойства позволяют осуществлять целевую доставку генетического материала и лекарственных форм в пораженные органы, усиливать контраст магнитно-резонансных изображений и т.д. [11].

Существенным недостатком наноразмерных магнитных порошков является агломерация, которая обычно растет с уменьшением размера порошковых частиц. Этот недостаток в значительной степени преодолевается ультразвуковой обработкой в жидкой фазе. Следует отметить, что высокий уровень внутренней энергии при длительных эксплуатации и хранении приводит к изменению физико-химических свойств и структурных параметров материалов или к так называемому старению.

Старение ферромагнетиков носит универсальный характер. В работе [12] универсальность изучена для различных неравновесных решетчатых моделей, в которых происходит фазовый переход 2-го рода. При этом использованы экспериментальные данные, полученные для системы, которая из высоко-температурного состояния подвергается закалке от критической температуры.

В качестве универсальных величин приняты показатель степени автокорреляционной функции и асимптотическое значение коэффициента диссипации. С помощью моделирования методом Монте-Карло проведен анализ величин, которые носят универсальный характер для различных решеточных моделей.

Эффекты старения проанализированы в работах [13; 14] для конкретного случая – поведения мультислойных магнитных структур. Установлено, что в мультислойных магнитных структурах, например пленках с наноразмерными слоями, эффекты старения развиваются не только при неравновесном критическом поведении при  $T = T_c$ , где  $T_c$  – критическая температура ферромагнитного упорядочения, но и в широком интервале температур с  $T \leq T_c$ . В таких магнитных структурах с ростом времени ожидания происходит замедление корреляционных и релаксационных свойств системы. При создании и использовании различных магнитных структур эти эффекты необходимо учитывать.

В последующей работе этих авторов [15] рассчитаны температурные зависимости равновесных значений магнетосопротивления мультислойной структуры Co/Cu(100)/Co с различной толщиной магнитных слоев кобальта. Теоретические результаты хорошо совпали с экспериментальными данными. Установлен близкий к магнитному закону рост коэффициента магнетосопротивления с понижением температуры и с увеличением толщины слоев кобальта.

Релаксационное поведение намагниченности в магнитной сверхструктуре Co/Cu исследовано в работе [16]. Анализ, выполненный авторами, показывает, что релаксационное поведение соответствует сценарию полного старения. Зависимость показателя релаксации от температуры указывает на четкие аномалии при равновесных фазовых переходах антиферромагнитной сверхструктуры и переходе ферромагнитной в парамагнитные слои.

Большой интерес вызывают работы по влиянию старения на ферромагнетизм в индуцированных водородом магнитных полупроводниках с высокой точкой Кюри [17]. Известно, что эти соединения резко увеличивают свою намагниченность при 300 К после их гидрирования. Этот эффект особенно сильно

проявляется в ZnO после его легирования кобальтом и железом. Установлено, что намагниченность, индуцированная гидрированием, в парамагнитных гранулах ZnCo(5 %)O и ZnFe(5 %)O в значительной степени исчезает при хранении и является результатом деградации вещества в процессе хранения.

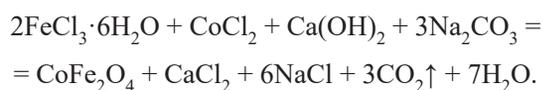
В большинстве случаев старение материалов обусловлено распадом пересыщенных твердых растворов [18]. В зависимости от того, как изменяется период кристаллической решетки, механизм распада разделяют на непрерывный и прерывистый. Если при старении проявляется только одна система рентгеновских рефлексов от решетки исходного твердого раствора, распад является однофазным. При прерывистом распаде период кристаллической решетки изменяется скачкообразно и фиксируются несколько систем рентгеновских рефлексов.

В массивных ферромагнитных материалах при однофазном механизме старения наблюдается одна точка Кюри, положение которой плавно изменяется в процессе старения, а при двухфазном – две точки Кюри, одна из которых со временем исчезает [18].

В настоящей работе исследовано влияние продолжительности естественного старения (т.е. при комнатной температуре), а также термостимулированного (т.е. в результате отжига при различных температурах) на химический и фазовый составы, параметры структуры и основные магнитные свойства наноразмерных порошков феррошпинели кобальта.

## Методика эксперимента

Для получения наночастиц феррошпинели кобальта использовали следующую реакцию:



Были взяты исходные реагенты марок Ч, ХЧ и ЧДА. Вместе с ними в систему дополнительно добавляли инертный компонент – хлорид натрия при массовом соотношении  $m_{\text{п.с.}} : m_{\text{NaCl}} = 1:2$ . Это необходимо для того, чтобы снизить степень нагрева реакционной смеси (р.с) и, соответственно, агрегации частиц конечного продукта. Далее систему с исходными реагентами и инертным компонентом помещали в стальные закаленные барабаны планетарной мельницы с водяным охлаждением (ускорение 60g), при этом соотношение массы шаров к массе порошка составляло 20:1. Время механической обработки, или механохимической активации, изменяли в интервале 5–60 мин.

После окончания механоактивации полученный конечный продукт извлекали из барабанов планетарной мельницы, отмывали на центрифуге (ROTANTA 430R, «Hettich», Германия) дистиллированной водой

до полного удаления солей и высушивали при комнатной температуре.

Естественное старение проводили путем вылеживания готового продукта – наноразмерного порошка кобальтовой феррошпинели – в эксикаторе при комнатной температуре в течение 25 и 10 000 ч, а термостимулированное старение – в электропечи при заданной температуре в интервале 100–600 °С в течение 60 мин.

Химический и фазовый составы, морфологию, дисперсность, параметры структуры нанопорошков кобальтовой феррошпинели, а также их магнитные свойства исследовали в соответствии с методиками, изложенными в [19–21].

## Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопическое изображение наноразмерных магнитных частиц кобальтовой феррошпинели и гистограмма распределения частиц по размерам приведены в работах [20; 22]. Установлено, что наночастицы диаметром 3–15 нм являются сферическими и объединены в слабосвязанные агрегаты.

Эти результаты уточнены и подтверждены в Институте молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН (г. Москва) при изучении влияния магнитных наночастиц феррита кобальта на упорядоченную пространственную упаковку молекул ДНК [20]. Используя специально изготовленные суспензии, методом электронной микроскопии авторы оценивали средний размер наночастиц, который находился в пределах от 4,0 до 6,5 нм, что соответствует результатам, полученным ранее в Томском научном центре СО РАН. При этом наночастицы кобальтовой феррошпинели образуют агрегаты. Структурный анализ, проведенный методом малоуглового рентгеновского рассеяния, показал, что распределение наночастиц по размерам включает в себя частицы с радиусами как 1–4 нм, так и 5–15 нм. Это соответствует размерам слабосвязанных агрегатов и данным, полученным в работе [20].

Элементный состав синтезированных наноразмерных порошков феррошпинели кобальта соответствует формуле  $\text{Co}_{0,7\pm 0,05}\text{Fe}_{2,3\pm 0,05}\text{O}_4$ . Кроме основных элементов в порошке присутствуют примеси марганца до 0,15 мас. % и хрома до 0,3–0,4 мас. %, что вызвано намолом стальных шаров. Таким образом, рентгеновский флуоресцентный анализ показал, что химический состав феррошпинели кобальта заметно отклоняется от стехиометрического состава.

На рис. 1 приведена диаграмма зависимости фазового состава кобальтовой феррошпинели от времени механохимической обработки.

При малых временах обработки образцы существенно гетерофазны: наряду с фазой шпинели присутствуют фазы гематита и бета-модификации гидроксида железа, а также около 10 % рентгеноаморфной

фазы. При времени обработки 25 мин и более содержание шпинельной фазы достигает примерно 90 % объема и в дальнейшем практически не изменяется.

При исследовании естественного старения сопоставляли данные о структурных и магнитных характеристиках кобальтовой феррошпинели, измеренные непосредственно после синтеза (не более суток) и после выдержки при комнатной температуре после синтеза около 14 мес (>10 000 ч). В табл. 1 приведены сведения о фазовом составе и структурных характеристиках образцов кобальтового феррита при естественном старении.

Обнаружено, что после вылеживания нанопорошков свыше 10 000 ч их фазовый состав существенно изменяется. Следы гематитовой фазы и бета-модификации фазы гидроксида железа  $\beta\text{-FeO(OH)}$  в состаренном продукте отсутствуют. Содержание аморфной фазы уменьшается в несколько раз – с 3,0 до 1,0 об. %, а основного продукта (шпинельной фазы) увеличивается до 99 об. % (см. табл. 1). Параметр решетки исследуемых нанопорошков

несколько уменьшается, кроме того, заметно снижается величина упругих микронапряжений, которые после механохимического синтеза наноразмерных порошков очень велики. Средний размер частиц изменяется не более чем на 5–9 %.

Магнитные характеристики синтезированных нанопорошков представлены в табл. 2. Оценки величин удельной намагниченности насыщения ( $\sigma$ , Гс·см<sup>3</sup>/г) получены двумя способами. В третьей колонке таблицы величина намагниченности определена линейной экстраполяцией высокополюсового участка зависимости  $\sigma(H)$  на нулевое значение намагничивающего поля ( $H \rightarrow 0$ ), тогда как в четвертой колонке она получена экстраполяцией зависимости  $\sigma(H^{-1})$  на ее значение при  $H \rightarrow \infty$ .

Поля эффективной магнитной анизотропии ( $H_A$ ) определены из исследования второй производной от кривой намагничивания  $\sigma(H)$  по методике, описанной в [21]. Эффективные константы магнитной анизотропии ( $K_{eff}$ ) исследованных материалов рассчитаны по формуле

$$H_A = \frac{2K_{eff}}{M_S},$$

где  $M_S = \sigma\rho$  – намагниченность насыщения единицы объема, А/м;  $\rho$  – удельный вес синтезированных порошков, Н/м<sup>3</sup>.

Удельная намагниченность нанопорошков и напряженность поля эффективной магнитной анизотропии при комнатной температуре в течение 10 000 ч претерпевает заметные изменения. Прирост намагниченности состаренных образцов составляет около 14 % для кобальтовой феррошпинели (см. табл. 2). Эта величина превышает увеличение намагниченности за счет изменения фазового состава, вызванного переходом немагнитной аморфной фазы и антиферромагнитного гематита в фазу шпинели.

Можно предположить, что такой эффект связан либо с уменьшением толщины немагнитного («мертвого») поверхностного слоя наночастиц феррошпинели по мере увеличения их размеров, либо со значительным уменьшением дефектности кристалли-

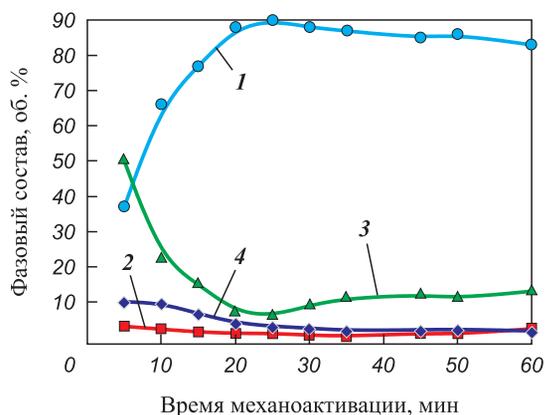


Рис. 1. Зависимость фазового состава от продолжительности механохимического синтеза для кобальтовой феррошпинели  
1 – кобальтовая феррошпинель, 2 –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  
3 –  $\beta\text{-FeO(OH)}$ , 4 – аморфная фаза

Fig. 1. The phase composition of cobalt ferrosipinel as a function of the duration of mechanochemical synthesis  
1 – cobalt ferrosipinel, 2 –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  
3 –  $\beta\text{-FeO(OH)}$ , 4 – amorphous phase

Таблица 1. Влияние продолжительности старения при комнатной температуре на фазовый состав и структурные параметры кобальтовой феррошпинели

Table 1. The influence of aging at ambient temperature on phase composition and structural properties of cobalt ferrosipinel

Время старения, ч	Фазовый состав, об. %				Параметр решетки $a$ , нм	Средний размер частиц*, нм		$\Delta d/d$ , $10^{-3}$
	Шпинель	Гематит	$\beta\text{-FeO(OH)}$	Аморфная фаза		ПЭМ	РСА	
25	90,0	1,0	6,0	3,0	0,8376	8,5	9,2	8,8
>10 000	99,0	–	–	1,0	0,8370	–	9,6	7,2

\* По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

**Таблица 2. Влияние продолжительности старения и температуры отжига после синтеза на основные магнитные характеристики кобальтовой феррошпинели**

**Table 2. The influence of aging and annealing temperature on basic magnetic properties of cobalt ferrite spinel**

Температура отжига, °С	Время старения, ч	Удельная намагниченность $\sigma$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г		$H_A$ , Э	$K_{eff} \cdot 10^5$ , эрг·см <sup>3</sup>
		$H \rightarrow 0$	$H \rightarrow \infty$		
20	25	22,3	36,1	1740	2,07
20	10 000	31,0	41,4	2300	1,75
100	25	55,4	–	1750	–
300	25	60,6	–	2500	–
600	25	58,8	–	4250	–

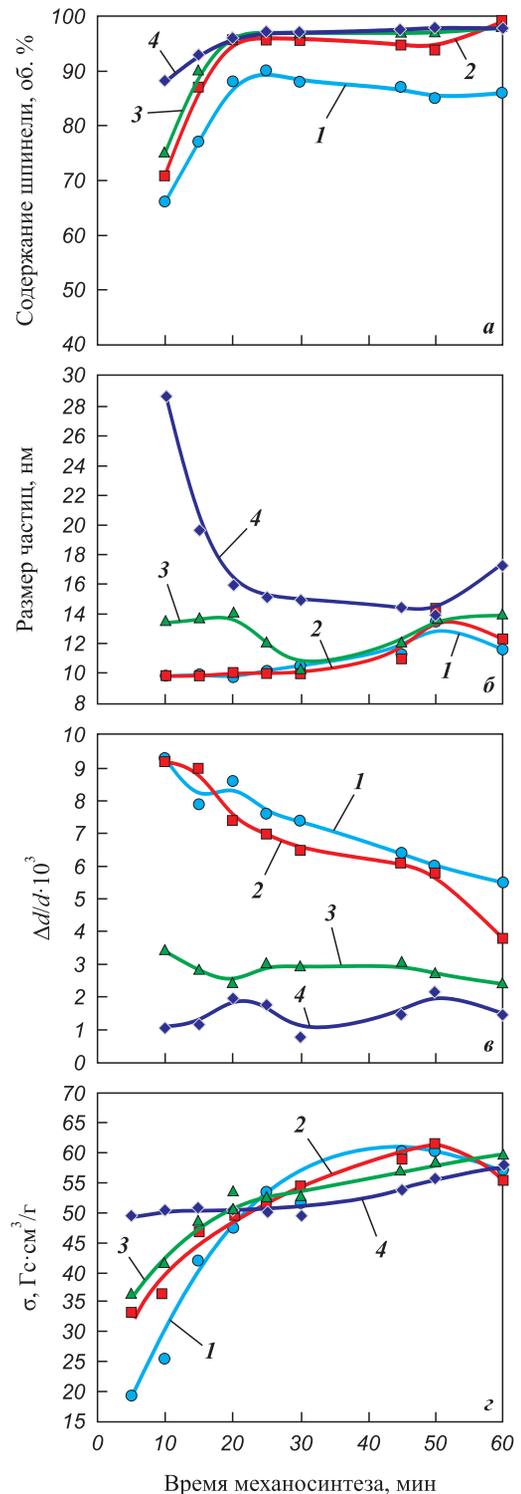
ческой структуры наночастиц при старении. Отметим, что при естественном старении величина эффективного поля анизотропии для феррошпинели кобальта заметно увеличивается, поскольку магнитная анизотропия формируется в основном за счет вклада ионов  $Co^{2+}$ , характеризующихся сильным спин-орбитальным взаимодействием (см. табл. 2).

Процессы диффузии, ответственные за изменения фазового состава, параметров структуры и магнитных свойств в наноразмерных порошках ферромагнетиков, могут быть существенно стимулированы термической обработкой этих материалов. В связи с этим порошки феррита кобальта, полученные при разной продолжительности механохимической обработки, подвергли гомогенизирующему отжигу при температурах 100, 300 и 600 °С.

На рис. 2 приведены зависимости содержания шпинельной фазы, среднего размера кристаллитов, величины внутренних упругих микронапряжений и удельной намагниченности насыщения для феррошпинели кобальта от времени синтеза и температуры отжига.

Отжиг при  $t = 100$  °С практически не влияет на структурные характеристики кобальтовой феррошпинели, приводя лишь к некоторому увеличению содержания шпинельной фазы. Однако при более высоких температурах он приводит к значительному росту среднего размера частиц и весьма существенному (в 3–5 раз) уменьшению внутренних упругих микронапряжений. Как следствие, изменение структурных параметров ведет и к заметному изменению магнитных свойств нанопорошков ферромагнетиков.

В табл. 2 приведены основные магнитные характеристики (удельная намагниченность насыщения и эффективное поле магнитной кристаллографической анизотропии) наноразмерных порошков феррита кобальта в зависимости от времени механохимического синтеза для различных режимов термообработки.



**Рис. 2.** Зависимости содержания шпинельной фазы (а), среднего размера частиц (б), внутренних упругих микронапряжений (в) и намагниченности насыщения (г) от продолжительности механохимического синтеза и температуры последующей термической обработки 1 –  $t = 20$  °С, 2 – 100 °С, 3 – 300 °С, 4 – 600 °С

**Fig. 2.** The content of the spinel phase (a), average particle size (б), internal elastic microstresses (в) and saturation magnetization (г) as a function of mechanochemical synthesis time and subsequent heat treatment temperature 1 –  $t = 20$  °С, 2 – 100 °С, 3 – 300 °С, 4 – 600 °С

Рост намагниченности насыщения, наиболее ярко выраженный для образцов, синтезированных менее 25 мин, обусловлен увеличением среднего размера частиц и, следовательно, уменьшением относительного объема «мертвого» поверхностного слоя и степени дефектности кристаллитов. Зависимости эффективного поля магнитной анизотропии более сложны из-за конкуренции объемной и поверхностной анизотропий и вклада магнитоупругих взаимодействий.

Отдельного обсуждения заслуживает изменение эффективного поля магнитной анизотропии наночастиц феррошпинели кобальта при старении. Как сообщается в работе [23], эффективная константа магнитной анизотропии наночастицы может быть представлена в виде суммы следующих составляющих:

$$K_{eff} = K_{MKA} + \lambda_S \sigma = \left(1 - \frac{V_S}{V_V}\right) K_V + \frac{V_S}{V_V} K_S + \lambda_S \sigma,$$

где первый и второй члены учитывают вклады объемной и поверхностной магнитокристаллических анизотропий (МКА), а последний – представляет вклад магнитоупругих взаимодействий. Здесь  $K_V$  и  $K_S$  – константы анизотропии внутреннего объема и поверхностного слоя соответственно;  $\lambda_S$  – коэффициент магнитоупругости ферромагнетика;  $\sigma = (\Delta d/d)E$  – величина внутренних упругих микронапряжений;  $E$  – модуль Юнга;  $V_S$  – объем возмущенного поверхностного слоя;  $V_V$  – внутренний невозмущенный объем.

С учетом незначительного изменения размеров ферромагнитных частиц при естественном старении изменение поля, а следовательно, и эффективной константы анизотропии, обусловлено в основном уменьшением величины внутренних упругих микронапряжений при старении, т.е. изменением вклада магнитоупругой составляющей в общую энергию анизотропии кристалла. Это обстоятельство позволяет оценить коэффициент магнитоупругости для наноразмерных порошков ферромагнитных соединений, используя соотношение

$$\lambda_S = \delta H_A \frac{M_S}{2E} \delta \frac{\Delta d}{d},$$

**Таблица 3. Влияние времени активации нанопорошков кобальтовой феррошпинели на ее химический состав**

**Table 3. The chemical composition of cobalt ferrosipinel nanopowders as a function of the duration of mechanochemical activation**

Время механо-активации, мин	Содержание, ат. %		Хим. формула
	Fe	Co	
10	43,34	23,04	$Co_{1,04}Fe_{1,96}O_4$
20	48,95	17,94	$Co_{0,80}Fe_{2,2}O_4$
30	14,73	48,94	$Co_{0,69}Fe_{2,31}O_4$

где  $\delta H_A$  – изменение поля магнитной анизотропии в процессе старения.

Постоянная магнитоупругости, полученная для наночастиц феррита кобальта, составляет  $68 \cdot 10^{-6}$ , что примерно в 2 раза ниже, чем для массивных кристаллов. Проведение подобных оценок для материалов после отжига некорректно из-за сложности разделения вкладов поверхностной анизотропии и магнитоупругих взаимодействий.

Таким образом, наноразмерные порошки оксидных ферримагнетиков, полученные методом механохимического синтеза, находятся в метастабильном состоянии и стремятся перейти в стабильное состояние в процессе старения при комнатной температуре. Эволюция фазового состава, структурных параметров и магнитных свойств свидетельствует о релаксационных процессах при старении.

Одним из таких процессов является кристаллизация аморфной фазы, однако ее вклад в изменение фазового состава и магнитных свойств невелик, так как содержание аморфной фазы по сравнению с количеством шпинельной фазы мало. Что касается гематита, то его отсутствие после старения скорее всего связано с растворением в шпинельной фазе.

Исследования элементного состава синтезированных образцов методом рентгеновского флуоресцентного анализа показали, что во всех случаях после механохимического синтеза концентрации компонентов в наночастицах не соответствуют их стехиометрическому соотношению (табл. 3). При этом сохраняется кубическая решетка, параметр которой ниже, чем таковой у материалов в массивном состоянии, а упругие напряжения очень велики.

Можно полагать, что в процессе длительного старения происходит растворение гематита в шпинельной фазе путем твердофазной диффузии в полях высоких напряжений, и в результате химический состав ферримагнетика приближается к стехиометрическому. Прямым свидетельством этого факта являются значительное повышение удельной намагниченности насыщения и изменение эффективного поля магнитной анизотропии. Основными процессами, определяющими изменение магнитных свойств наноразмерных порошков при термостимулированном старении, являются уменьшение роли поверхностного слоя и снижение степени дефектности магнетика.

## Выводы

1. Показано, что наночастицы феррита кобальта, полученные методом механохимического синтеза с использованием кристаллогидрата хлорида железа (III) слабо агломерированы, имеют сферическую форму и размеры в интервале 3–15 нм. Элементный состав

синтезированных нанопорошков нестехиометрический и соответствует формуле  $\text{Co}_{0,7\pm 0,05}\text{Fe}_{2,3\pm 0,05}\text{O}_4$ .

2. Согласно данным РФА фазовый состав нанопорошков феррита кобальта существенно меняется в процессе старения (>10 000 ч после синтеза при комнатной температуре):

– содержание целевого продукта (фазы шпинели) увеличивается до 99,0 об. %;

– наличие примесных фаз гематита и гидроксида железа не фиксируется;

– в конечном продукте после старения присутствуют только следы аморфной фазы.

3. Процессы как естественного, так и термостимулированного старения приводят к увеличению среднего размера частиц и значительному снижению внутренних упругих микронапряжений (уменьшение дефектности структуры нанопорошков феррита кобальта).

4. Старение сопровождается значительным увеличением намагниченности насыщения за счет увеличения количества ферромагнитной фазы и уменьшения доли поверхностного «мертвого» слоя и дефектности ферромагнетика.

## Список литературы / References

1. Болдырев В.В. Исследования по механохимии твердых веществ. *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*. 2004;3(37):38–58.  
Boldyrev V.V. Research on the mechanochemistry of solid. *Vestnik Rossiiskogo fonda fundamental'nykh issledovaniy*. 2004;3(37):38–59. (In Russ.).
2. Michalchuk A.L., Boldyreva E.V., Belenguer A.M., Emmerling F., Boldyrev V.V. Tribochemistry, mechanical alloying, mechanochemistry: What is in a name? *Frontiers in Chemistry*. 2021;9:685789.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789>
3. Takacs L. The historical development of mechanochemistry. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(18):7649–7659.  
<https://doi.org/10.1039/C2CS35442J>
4. Ghada A.Al Bazed, Aiman Eid Al-Rawajfeh, Mona A. Abdel-Fatah, Mohammad R. Alrbaihat, Ehab AlShamaileh. Synthesis of nanomaterials by mechanochemistry. In: *Handbook of greener synthesis of nanomaterials and compounds. Vol. 1: Fundamental principles and methods*. Elsevier, 2021. P. 405–418.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821938-6.00011-6>
5. Delogu F., Gorrasi G., Sorrentino A. Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling: Present status and future perspectives. *Progress in Materials Science*. 2017;86:75–126. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.003>
6. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publ., 2001. 208 p. <https://doi.org/10.1007/b114163>
7. Губин С.П., Кокшаров Ю.Л., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, структура и свойства. *Успехи химии*. 2005;74(6):539–574.  
Gubin S.P., Koksharov Yu.L., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*. 2005;74(6):489–520.
8. Said M. Al Azar, Ahmad A. Mousa. Mechanical and physical methods for the metal oxide powders production. In: *Metal oxide powder technologies*. Elsevier, 2020. P. 169–187.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817505-7.00008-7>
9. Tsuzuki T. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. In: *Encyclopedia of Nanomaterials*. 1<sup>st</sup> Ed. Elsevier, 2023; P. 39–47.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822425-0.00058-0>
10. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
11. Mikhaylov G., Mikac U., Magaeva A.A., Itin V.I., Naiden E.P., Psakhye I., Babes L., Reinheckel T., Peters Ch., Zeiser R., Bogyo M., Turk V., Psakhye S.G., Turk B., Vasiljeva O. Ferri-liposomes as an MRI-visible drug-delivery system for targeting tumours and their microenvironment. *Nature Nanotechnology*. 2011;6(9):594–602.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2011.112>
12. Chatelain Ch. On universality in ageing ferromagnets. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. 2004;6:P06006.  
<https://dx.doi.org/10.1088/1742-5468/2004/06/P06006>
13. Прудников В.В., Прудников П.В., Пуртов А.Н., Мамонова М.В. Эффекты старения в неравновесном поведении многослойных магнитных сверхструктур. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2016;104(11–12):797–805.  
Prudnikov V.V., Prudnikov P.V., Purto A.N., Mamonova M.V. Aging effects in the nonequilibrium behavior of multilayer magnetic superstructures. *JETP Letters*. 2016;104(11):776–783.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364016230132>
14. Прудников В.В., Прудников П.В., Мамонова М.В. Особенности неравновесного критического поведения модельных статистических систем и методы их описания. *Успехи физических наук*. 2017;187(8):817–855.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038067>  
Prudnikov V.V., Prudnikov P.V., Mamonova M.V. Non-equilibrium critical behavior of model statistical systems and methods for the description of its features. *Physics-Uspokhi*. 2017;60(8):762–797.  
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.02.038067>
15. Прудников В.В., Прудников П.В., Мамонова М.В. Эффекты старения в неравновесном поведении магнитных сверхструктур и их проявление в магнитосопротивлении. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2018;154(4(10)):855–867.  
<http://dx.doi.org/10.1134/S0044451018100140>  
Prudnikov V.V., Prudnikov P.V., Mamonova M.V. Aging effects in the nonequilibrium behavior of magnetic superstructures and their manifestation in magnetoresistance. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2018;127(4):731–741.  
<https://doi.org/10.1134/S1063776118100060>
16. Mukherjee T., Pleimling M., Binck Ch. Probing equilibrium by nonequilibrium dynamics: Aging in Co/Cr superlattices. *Physical Review B*. 2010;82(13):134425.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134425>

17. Singhal R.K., Samariya A., Kumar S., Xing Y.T., Saitovitch E. Influence of ageing on H-induced ferromagnetism in  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M = Co, Fe, Mn$ ). *Materials Letters*. 2010;64(16):1846–1849.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.05.016>
18. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 2. Киев: Главная редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. 816 с.
19. Найден Е.П., Итин В.И., Магаева А.А., Терехова О.Г., Костикова В.А., Загребин Л.В., Шестов С.С. Влияние условий механохимического синтеза и термической обработки на фазовый состав, структурные параметры и магнитные свойства наноразмерных порошков феррошпинели кобальта. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2011;(1):3–8.  
 Naiden E.P., Itin V.I., Magaeva A.A., Terekhova O.G., Kostikova V.A., Zagrebina L.V., Shestov S.S. Effect of conditions of the mechanochemical synthesis and heat treatment on the phase composition, structural parameters, and magnetic properties of nanodimensional powders of cobalt spinel ferrite. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2012;53(5): 399–403.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821212050100>
20. Yevdokimov Yu.M., Pershina A.G., Salyanov V.I., Magaeva A.A., Popenko V.I., Shtykova E.V., Dadinova L.A., Skuridin S.G. Superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles “blow up” the spatial ordering of double-stranded DNA molecules. *Biophysics*. 2015;60(3):341–347.  
<https://doi.org/10.1134/S0006350915030057>
21. Креслин В.Ю., Найден Е.П. Автоматизированный комплекс для исследования свойств магнито жестких материалов. *Приборы и техника эксперимента*. 2002;(1):63–66.  
 Kreslin V.Yu., Naiden E.P. Automatic complex for a study of the characteristics of hard magnetic materials. *Instruments and Experimental Techniques*. 2002;45(1):55–57.  
<https://doi.org/10.1023/A:1014548225622>
22. Терехова О.Г., Итин В.И., Магаева А.А., Найден Е.П., Иванов Ю.Ф., Максимов Ю.М., Болдырев В.В. Механохимический синтез наноразмерных порошков ферритов из солевых систем. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008;(1):45–50.  
 Terekhova O.G., Itin V.I., Magaeva A.A., Naiden E.P. Mechanochemical synthesis of nanodimensional ferrite powders from salt systems. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2008;49(4):319–323.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821208040202>
23. Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И., Терехова О.Г., Тюкпиеков А.Н. Магнитные свойства наноразмерных порошков гексаферрита. *Журнал структурной химии*. 2004;45(7):S106–S111.  
 Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Itin V.I., Terekhova O.G., Tyukpiekov A.N. Magnetic properties of nanosized hexaferrite powders. *Journal of Structural Chemistry*. 2004;45(1):S106–S110.  
<https://doi.org/10.1007/s10947-006-0103-4>

### Сведения об авторах



### Information about the Authors

**Анна Алексеевна Невмывака** – к.х.н., старший научный сотрудник Томского научного центра Сибирского отделения РАН.

 **ORCID:** 0000-0003-0716-8685

 **E-mail:** kaa151@mail.ru

**Виктор Алексеевич Журавлев** – к.ф.-м.н., доцент кафедры радиоэлектроники Научно-исследовательского Томского государственного университета.

 **ORCID:** 0000-0002-6097-9965

 **E-mail:** ptica@mail.tsu.ru

**Воля Исаевич Итин** – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Томского научного центра Сибирского отделения РАН.

 **ORCID:** 0009-0002-5248-0360

 **E-mail:** galitina@mail.ru

**Anna A. Nevmyvaka** – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist, Tomsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

 **ORCID:** 0000-0003-0716-8685

 **E-mail:** kaa151@mail.ru

**Viktor A. Zhuravlev** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of the Department of Radioelectronics, Tomsk State University.

 **ORCID:** 0000-0002-6097-9965

 **E-mail:** ptica@mail.tsu.ru

**Volya I. Itin** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Tomsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

 **ORCID:** 0009-0002-5248-0360

 **E-mail:** galitina@mail.ru

### Вклад авторов



### Contribution of the Authors

**А. А. Невмывака** – проведение экспериментов по механохимическому синтезу нанопорошков, написание текста статьи.

**В. А. Журавлев** – проведение рентгенофазового анализа и исследование магнитных свойств нанопорошков, подготовка текста статьи.

**В. И. Итин** – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, подготовка текста статьи.

**A. A. Nevmyvaka** – conducted experiments on the mechanochemical synthesis of nanopowders, wrote the manuscript.

**V. A. Zhuravlev** – conducted X-ray phase analysis and investigated the magnetic properties of nanopowders, wrote the manuscript.

**V. I. Itin** – determined the purpose of the work, participated in the discussion of the results, wrote the manuscript.

Статья поступила 21.10.2022 г.  
 Доработана 21.03.2023 г.  
 Принята к публикации 23.03.2023 г.

Received 21.10.2022  
 Revised 21.03.2023  
 Accepted 23.03.2023