

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.193.01:669

### ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ОКСИДИРОВАНИИ СРЕЗОВ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА

© 2020 г. В. А. Котенев<sup>1,\*</sup>, В. В. Высоцкий<sup>1</sup>, М. Р. Киселев<sup>1</sup>, А. А. Аверин<sup>1</sup>, Д. Н. Тюрин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, Москва, Россия

\*e-mail: m-protect@phych.ea.ru

Поступила в редакцию 12.10.2019 г.

После доработки 23.10.2019 г.

Принята к публикации 30.10.2019 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским зондом, спектроскопии комбинационного рассеяния и термогравиметрии исследованы морфология и состав оксидного слоя на поверхности срезов стружки железа, полученной металлообработкой в условиях интенсивной пластической деформации сдвига и последующим термоокислением. Показано, что при отжиге на воздухе при 800°C на поверхности металлической стружки с высокой скоростью формируются массивы металл-оксидных наночастиц и наноструктур (вискероидов, наноигл, нанолистьев), перспективных для производства новых композиционных материалов с ультрадисперсным металл-оксидным наполнителем. Экономические и экологические выгоды, связанные с повторным использованием отходов металлообработки для производства новых металл-оксидных наноматериалов и композиций на их основе, должны быть значительными.

DOI: 10.31857/S0044185620030201

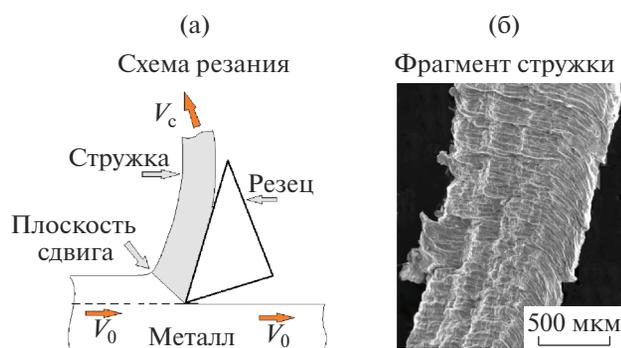
#### ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в создании конструкционных и функциональных металл-оксидных материалов и покрытий во многом связан с разработкой новых энергосберегающих методов обработки металлов. Особый интерес представляют собой методы комбинированного механического и термического воздействия на металлы и сплавы, что может привести к созданию новых типов металл-оксидных наноструктур, представляющих перспективную основу для создания новых композиционных материалов, демонстрирующих уникальные свойства: конструкционные, защитные, функциональные (каталитические, сенсорные, электрические, оптические и др.) [1–12]. Особо эффективным является получение и использование наночастиц оксидов железа, представляющих собой в общем случае N-мерные металл-оксидные наночастицы: 1-мерные наносулы, 2-мерные ленты, чешуйки, слои и 3-мерные наночастицы различной морфологии, структуры, состава. Среди известных оксидов железа особый интерес представляет гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) — полупроводниковое соединение, нетоксичное, обладающее целым набором функциональных свойств. Он может быть эффективно использован в качестве фотоанода для фотоэлектролиза воды [13], в качестве активного

элемента газовых сенсоров [14], в фотокатализе [15], в качестве обычного катализатора [16].

Металл-оксидные вискеры (нанопроволоки, наносулы гематита и др.) на основе железа были синтезированы в 1950-х [5, 6]. В дальнейшем металл-оксидные вискеры были получены методом термического окисления железной фольги [7] или порошка железа [8] при высокой температуре. В настоящее время металл-оксидные наночастицы получают с использованием целого ряда методов: с использованием темплатов, гидротермальным окислением, золь-гель методами, реактивным распылением и др. [2–4]. Эти методы позволяют получить различные металл-оксидные наночастицы, но они не всегда технологичны и, как результат, стоимость их применения может быть достаточно высока.

Среди методов формирования металл-оксидных наноструктур выделяется своей простотой, экономичностью и технологичностью метод прямого газового окисления [21, 22]. При этом условием роста вертикальных к поверхности 1-мерных оксидных наночастиц (вискероидов, усов) служат внутренние напряжения в поверхностном слое металла и оксидном слое [17–20]. Кроме того, в целом ряде работ было обнаружено, что условием роста вискероидов является первоначальное быстрое фор-



**Рис. 1.** (а) Схема процесса механической обработки металла с формированием стружки:  $V_0$  – направление и скорость движения металла относительно реза,  $V_c$  – направление и скорость движения стружки; (б) микрофотография (SEM) фрагмента стружки.

мирование оксидного слоя, из зерен которого далее растут оксидные вис커ры [23]. Очевидно, отсюда следует требование высокой скорости диффузионных процессов в поверхностных слоях металла и на границе раздела металл–оксид.

Двум отмеченным условиям ускоренного роста оксидных вискеро́в может удовлетворить технология интенсивной пластической деформации (ИПД) металлов и сплавов [1, 9, 10, 24, 25]. В процессах ИПД формируется мелкозернистая<sup>1</sup> структура металла [1], что приводит к высоким начальным скоростям диффузионных процессов в металле [25]. В процессе ИПД и высокотемпературного отжига и оксидирования в поверхностном металл-оксидном слое возникают градиенты внутренних напряжений, что может обеспечить высокие скорости диффузионных процессов для направленного роста оксидных вискеро́в.

Технология ИПД предполагает объемную деформацию образца с помощью таких процессов, как прокатка, волочение, равноканальное угловое прессование и др. В целом ряде работ [26–29] было показано, что оригинальным процессом ИПД, включающим в себя создание больших сте-

<sup>1</sup> Основная особенность структуры нанокристаллических и мелкозернистых материалов, полученных деформационными методами, – наличие неравновесных границ зерен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений служат тройные стыки зерен. Ширина межзеренных границ наноматериалах составляет, по разным оценкам, от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зерен содержат большое количество дислокаций, а в стыках зерен существуют нескомпенсированные дисклинации. При этом плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах. Дислокации и дисклинации создают дальнедействующие поля напряжений, концентрирующиеся вблизи границ зерен и тройных стыков, и являются причиной избыточной энергии границ зерен. Отжиг деформированного материала приводит к релаксации напряжений и приближению к равновесному состоянию границ зерен [10].

пеней деформации с высокими скоростями, является стружкообразование в процессе механической металлообработки (например, при формировании срезов (стружки) металлов на токарном станке). В работе [26] было показано, что характеристики полей деформации при стружкообразовании отличаются от других процессов интенсивной пластической деформации: значения деформации, скорости деформации и температуры в зонах сдвига значительно выше, чем при других обычных операциях интенсивного пластического деформирования, таких как, например, равноканальное угловое прессование.

В работе [27] исследовали стружку различных металлов и сплавов, полученную токарной обработкой (ИПД тонкого поверхностного слоя), и обнаружили, что стружка имеет наноструктуру с размерами металлических зерен от 100 до 800 нм. Было показано, что механическая резка металлов является перспективным процессом для создания нанокристаллических материалов.

В настоящей работе исследована возможность применения технологии интенсивной пластической деформации сдвига, позволяющей создавать мелкозернистые наноструктурированные металлы в виде стружки для последующего выращивания одномерных наночастиц оксидов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве обрабатываемого и контрольного (исходного) образцов использовали цилиндрические образцы железа Армко диаметром 8 мм. Использовалась механическая обработка образца железа на токарном станке – процесс, в котором жесткий клиновидный индентор (резец) удаляет материал (стружку) с поверхности твердого тела путем интенсивной пластической деформации

На рис. 1 приведен снимок стружки, полученной резкой металлического образца железа. Формирование стружки происходит за счет концентрированной деформации сдвига вдоль узкой зоны, называемой плоскостью сдвига (рис. 1а и 1б). Видно, что стружка имеет 2 поверхности: деформируемая поверхность (левая сторона стружки на рис. 1) и поверхность среза стружки (правая часть стружки на рис. 1). В работе морфологически исследовалась поверхность среза стружки, непосредственно контактировавшая с индентором (резцом) при срезании поверхностного слоя металла.

Скорость вращения образца – 300 об./мин. Подача образца: 0.038/оборот. Скорость резки = 0.12 м/с.

После токарной обработки цилиндрического образца железа собирались образцы стружки. Данные образцы стружки нагревали на термовесах TA INSTRUMENT Q500 со скоростью 30 град/мин (ТГА-отжиг) до 800°C в атмосфере аргона (для

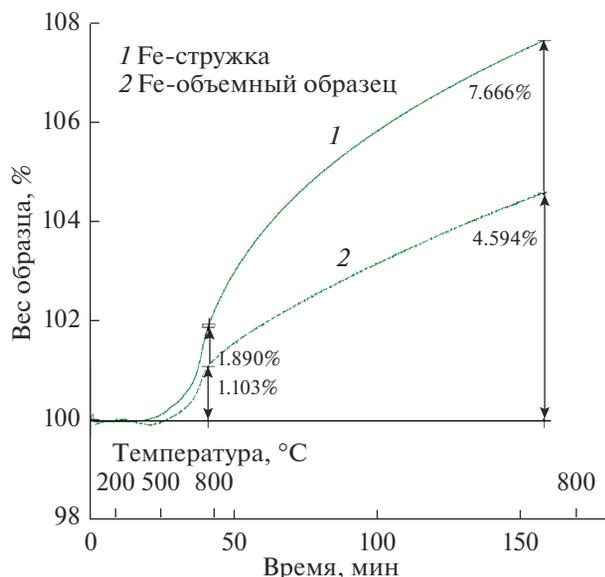


Рис. 2. Термогравиметрия процесса оксидирования стружки (1) и исходного необработанного объемного образца (2).

предотвращения окисления образцов до выхода на рабочую температуру 800°C). Затем переходили в изотермический режим оксидирования при 800°C в течение 2 ч с заменой Ag на осушенный воздух. За процессом окисления следили по приращению массы образцов. Результаты представлены в виде отдельных и совмещенных кривых TGA. Представлены сравнительные кривые: стружка и исходный необработанный образец в зависимости от времени и температуры.

Для контроля морфологии поверхностей среза образцов стружки использовали метод электронной микроскопии. Использовался растровый электронно-микроскопический комплекс (РЭМ) с полевым катодом Quanta 650 FEG (FEI, Нидерланды) в режиме детектирования вторичных электронов.

Фазовый состав пленок контролировался с использованием зондовой спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре Senterra “Bruker” в области 200–800 см<sup>-1</sup>. Спектры зарегистрированы при λ<sub>возб</sub> = 532 нм и мощности лазера, равной 0–20 мВт. Для регистрации спектра использовали 50× объектив (диаметр измеряемой площадки ~2 мкм), в качестве источника излучения – полупроводниковый Nd : YAG лазер с длиной волны λ = 532 нм. Мощность лазера, для избежания нагрева и разрушения/доокисления образца, составляла 2 мВт. Идентификация фазового состава пленок спектров велась сравнением полученных КР-спектров с известными спектрами поглощения индивидуальных оксидов или КР-спектрами оксидных пленок [30–35].

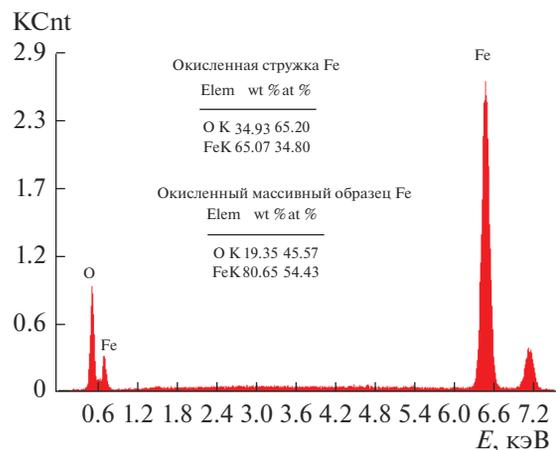


Рис. 3. Спектр РСМА окисленной стружки (а) и окисленного исходного образца (б).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

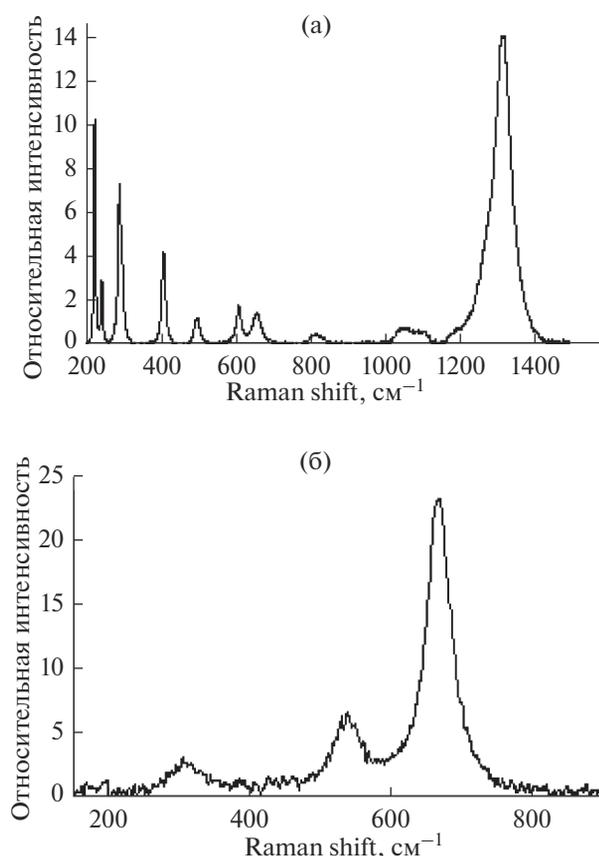
### ТГА-оксидирование

На рис. 2 приведены результаты ТГА-анализа процесса оксидирования стружки и исходного образцов железа. На рис. 3 приведен спектр РСМА (элементного состава) неокисленного образца (а) и окисленной (б) стружки.

Поскольку оксидирование велось на воздухе, исходя из диаграммы состояния системы Fe–O [41] и данных РСМА полагалось, что область оксидирования при 800°C соответствует формированию фаз вюститита, магнетита и гематита.

В образцах стружки приращение массы при изотермическом ТГА-отжиге при 800°C было примерно в 1.6–2 раза больше чем в образце исходного железа. Заметная разница скоростей оксидирования наблюдалась к 120 мин окисления (для стружки – 7.67%, для исходного образца железа – 4.59%) (рис. 2а, 2б). При этом при нагревании до 800°C температурная зависимость не показала тенденцию к запределению, что очевидно при больших экспозициях позволяет получить более значительные приросты массы оксидного слоя.

Полученная кинетика прироста массы образца стружки на начальных стадиях роста не соответствовала чисто диффузионному контролю, характерному для исходного образца (рис. 2), что, очевидно, было связано не только с диффузионным контролем процесса оксидирования стружки при 800°C [41]. Очевидно, более высокая начальная скорость оксидирования стружки по сравнению с исходным образцом говорит о более высокой скорости диффузионных процессов и приповерхностных слоях пластически деформированного металла. Поэтому быстрое торможение процесса



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния термообработанных образцов. Область (а) – внешняя сторона окалины, область (б) – область стружки, где пленка отслоена.

окисления в деформированных образцах стружки с ростом экспозиции (по сравнению с исходным образцом) может быть связано не только с формированием защитного оксидного слоя на поверхности стружки, но также рекристаллизацией металла на границе металл–оксид. (Крупные зерна, растущие при высокотемпературном окисляющем отжиге и рекристаллизации нанокристаллического металла стружки, уменьшают площадь границ зерен поверхностного слоя металла, что очевидно замедляет зернограничную диффузию из металла и общую скорость окисления стружки.)

Скорость прироста массы стружки падала с экспозицией за 100 мин более резко, чем для исходного образца. С ростом времени (к 100 мин) окисления скорость прироста массы стружки приближалась к скорости прироста массы исходного образца (рис. 2) что говорит о диффузионном контроле процесса окисления толстым слоем окалины на данных стадиях уже как основном.

### Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

На рис. 4 приведены спектры КР термообработанных образцов стружки. Наблюдаемые в спектрах полосы поглощения в основном соответствуют оксидам железа [30–35]. В низкочастотной области спектра доминируют полосы (225 и 279  $\text{см}^{-1}$ ), 410, 495  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к гематитовой фазе. В более высокочастотной области спектра наблюдается широкая полоса 590–620  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести как к гематитовой, так и к магнетитовой фазам, полоса 645  $\text{см}^{-1}$  – полоса вюститита, а также интенсивная полоса 1320  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к фазе гематита.

На рис. 4а представлен типичный спектр окалина, образовавшейся после окисливания среза стружки при температуре 800°C и соответствует  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$ . Данная окалина легко отслаивается от части поверхности образца (рис. 6–I). Спектры с поверхности стружки без окалины представлена на рис. 4б, и соответствуют  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$ .

Области стружки: А – окалина, Б – место, где пленка отслоилась, на поверхности находится  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$ .

Окалина состоит из 3 подслоев: примыкающий к металлу подслоя  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$  (обладающий высокой адгезией к металлу), толстый слой окалины – объемного слоя вюститита и магнетита, слой гематита и над ним – слой гематитовых вискеро́в [36].

### SEM-микроскопия

На рис. 1, 5, 6 приведены SEM-изображения поверхности стружки до и после окисляющего отжига. На рис. 3 приведен спектр РСМА окисленной стружки (а) и окисленного исходного образца (б), показывающий более высокую степень окисления при окислении стружки по сравнению с окисленным исходным образцом. При этом повышенное соотношение атомарного кислорода к металлу говорит в пользу повышенного содержания термодинамически обусловленной при 800°C вюститной фазы в окисленной стружке по сравнению с окисленным исходным образцом.

Образец стружки (до высокотемпературной термообработки) (рис. 5) имеет нерегулярную структуру и состоит из соприкасающихся вытянутых зерен со средним разбросом размеров в вытянутом направлении от 0.5 до 5 мкм. Отчетливо видна сильная деформация зерен, очевидно с высокой плотностью дислокаций. На образце исходного образца после окисливания наблюдается окалина с зернами гематита субмикронных размеров без каких-либо выраженных 1-мерных структур типа вискеро́в (рис. 6в).

Особенностью окисленной стружки (рис. 6а–6в) является появление слоя преимущественно

ориентированных под прямым углом к поверхности 1-мерных оксидных наночастиц гематита (рис. 6в), формирующих “гематитовый лес” [20–23]. По данным Раман-спектроскопии на оксидированной поверхности среза стружки регистрируется фаза гематита, рис. 4а. На рис. 6б приведены особенности структуры оксидированной стружки. Видно, что на поверхности присутствуют локальные выпуклости, которые по размерам сопоставимы с нанозернами металла и из которых происходит клумбообразный радиальный рост 1-мерных вискероов. По краям выпуклостей наблюдаются области поверхности, из которых также растут 1-мерные вискероы (усы). Если предположить, что поверхностный слой металла после деформации и оксидирования представляет собой контактирующие и сросшиеся зерна железа, отсюда следует, что наиболее интенсивно 1-мерные наночастицы гематита растут по межчастичным (межзеренным) границам<sup>2</sup>.

Очевидно, при формировании такого массива наночастиц удельная поверхность гематита резко возрастает, что очевидно позволяет объяснить наблюдаемый в целом ряде работ [47–49] рост функциональных свойств (каталитических, фотоэлектрохимических и др.) такого “гематитового леса”.

Адгезия окалины на части поверхности оксидированной стружке понижена, так что окалина здесь может быть отделена. На рис. 6а приведены снимки поверхности стружки, частично покрытой толстой окалиной и частично – с отслоенной окалиной. Видно, что после отслаивания поверхность внешней стороны стружки (поверхность среза стружки) достаточно гладкая.

По данным Раман-спектроскопии на поверхности с отслоенной окалиной регистрируются магнетит-вюститные формы оксидов железа.

На различных участках поверхности стружки, в зависимости от положения относительно краев чипов стружки, тип оксидных наночастиц может кардинально меняться. На рис. 7 приведены различные типы металл-оксидных наноструктур, сформированных на различных участках поверхности стружки: (а) – 3-мерные оксидные наночастицы, (б) – 1-мерные вискероы (наноусы), (в) – 2-мерные нанолитья, (г) – 2-мерная оксидная “сетевая” структура.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Механическая обработка металла на токарном станке вызывает обширную и неравномерную деформацию образующейся стружки. Эта деформация приводит к формированию вытянутых в направлении вращения вала станка крупных поверх-

<sup>2</sup> Ранее подобный эффект радиального роста оксидных вискероов (игл) из наночастиц железа наблюдался при формировании *urchin-like* наноструктур при термическом окислении и депассивации частиц железа [37].

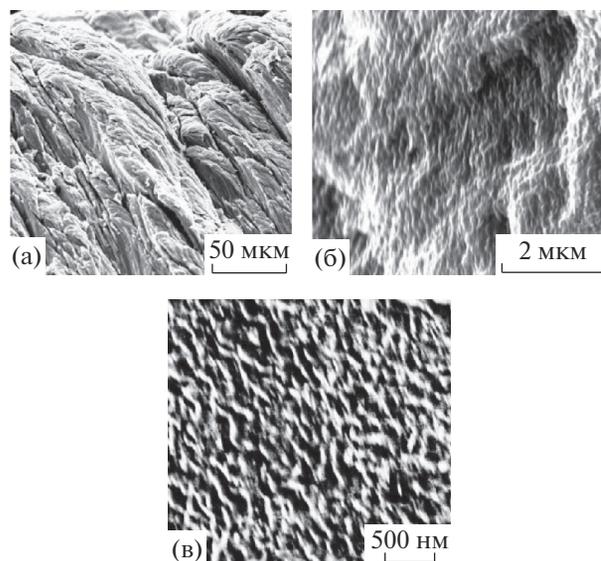
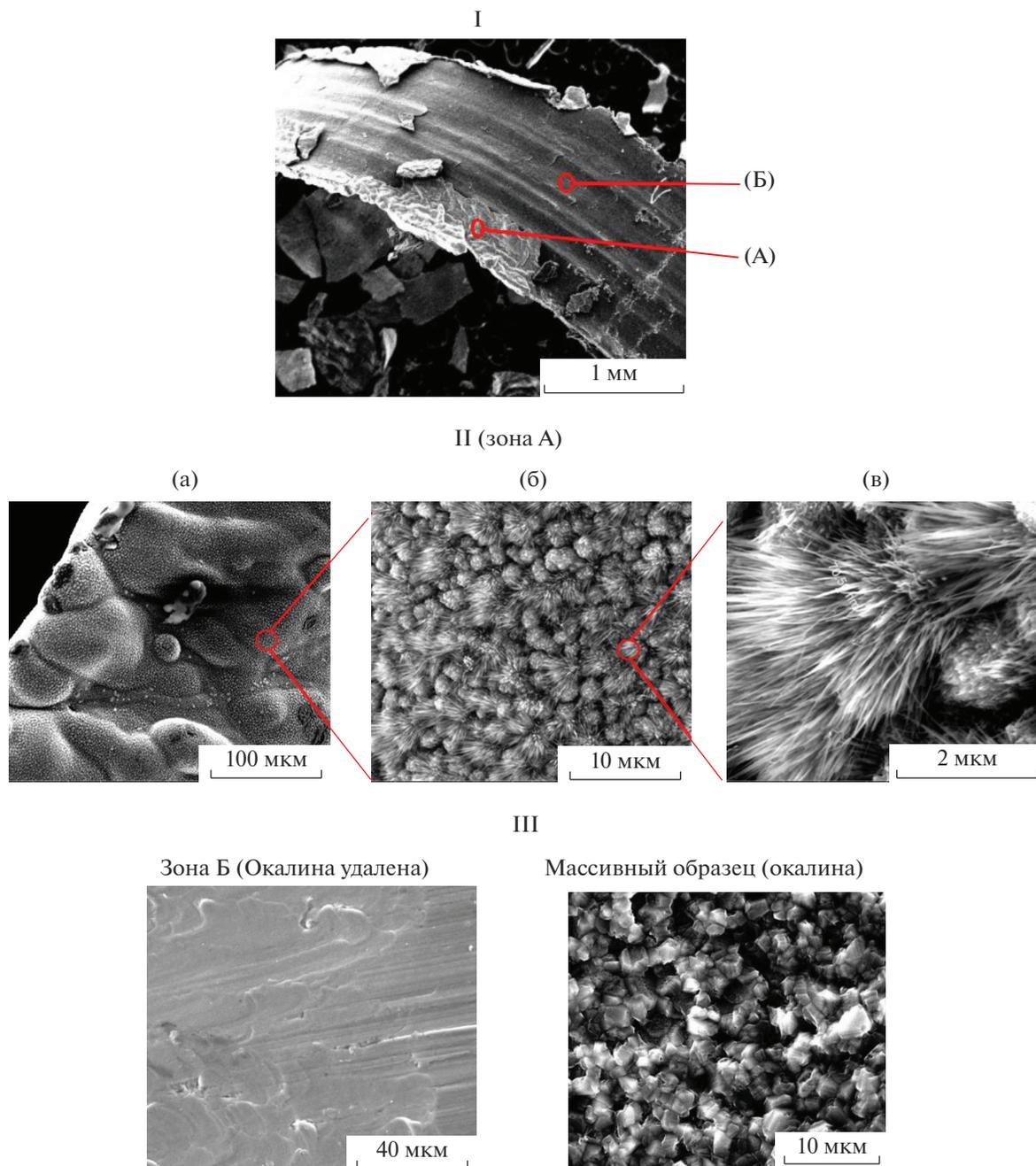


Рис. 5. Структура поверхности стружки окисленной на воздухе при 300°С в течение 2 часов (3 разных увеличения).

ностных зерен (рис. 5), а также к параллельному формированию мелкозернистой структуры металла стружки. Крупные поверхностные зерна, растущие при последующем высокотемпературном оксидирующем отжиге и рекристаллизации, уменьшают площадь границ зерен, что очевидно замедляет зернограничную диффузию из металла и общую скорость окисления стружки. Кроме того, происходящая в железе при 800°С рекристаллизация приводит к ослаблению адгезионных сил между оксидом (вюститом) и железом на локальных участках поверхности [41, 42]. Железные вакансии, диффундирующие в сторону металла через оксидную пленку могут агломерировать в этих областях, вызывая образование полостей. Такие полости препятствуют диффузии, и поэтому активность железа во внешней оксидной пленке снижается, что приводит к дальнейшему уменьшению скорости окисления железной фазы<sup>3</sup>.

Отсюда следует казалось бы очевидный вывод, ранее сделанный для компактированного порош-

<sup>3</sup> Действительно, одним из необходимых элементарных актов при окислении металла является выход металлического атома (иона) из металла в свободное вакансионное место в оксидной матрице. Очевидно при этом в металле на месте металлического атома остается вакансия в металлической матрице. Известно, что в процессе окисления металла такие вакансии мигрируют в объем металла, а также накапливаются и конденсируются в пустоты на границе металл-оксид, приводящие в конце концов к отслаиванию оксидной пленки от металла [43]. Диффузия атомов металла через такие пустоты из металла в оксидную фазу невозможна, что существенно ограничивает среднюю скорость окисления металла.



**Рис. 6.** SEM-изображения поверхности стружки после отжига в течение 2 часов при 800°C: I – обзорный снимок отожженной стружки после отслаивания части окалина (А – область окалина, Б – область отслоившейся окалина), II – область А с разными увеличениями, III – изображение поверхности образца после отжига: область Б стружки и исходного образца.

ка железа [20], что механическая обработка и последующий оксидирующий отжиг должны обеспечивать большую стойкость к окислению металла.

Однако этот вывод сделан без учета временно-го фактора, а также без учета влияния деформации обработанного металла и оксида на скорость роста оксида и оксидных вискерсов. Действительно, на начальных стадиях скорость оксидирова-

ния достаточно высока, что связано с мелкозернистой структурой ИПД-обработанного металла. Поэтому на наноструктурированной поверхности стружки (когда крупные зерна еще не успели вырасти и заметно ограничить скорость диффузии) скорость оксидирования может достаточно высока по сравнению с необработанным металлом, что подтверждается рис. 2.

Кроме того, при деформировании и оксидировании металла обычно происходит формирование сильно сжатых слоев межфазной металл-оксидной фазы<sup>4</sup>. Результирующий градиент внутренних напряжений от границы металл-оксид к границе оксид-газ приводит к массопереносу металла от границы металл-оксид к границе оксид-газ [37, 38]. Такой направленный массоперенос может служить причиной как спекания [50], так и ускоренного роста наночастиц и наночастиц при оксидировании металла даже при сравнительно невысоких температурах [20, 37]. Эффект может быть гораздо более выражен при гетерофазных реакциях в слое окалины при повышенных температурах.

Таким образом отсюда следует, что механическая обработка и последующий оксидирующий отжиг, обеспечивающие соответственно начальное ускорение и последующее торможение скорости роста оксидных фаз, могут вызвать существенное ускорение роста оксидных висковеров перпендикулярно к поверхности металла. При этом неоднородность процессов рекристаллизации и скорости оксидирования вдоль границы металл-окалина очевидно приводят к формированию различных типов металл-оксидных наночастиц (рис. 7).

Помимо гематитовой не исключена магнетитовая природа наблюдаемых висковеров и наноструктур, инициируемых пластической деформацией в металле [38]. Данные структуры помимо собственных функциональных (сенсорных, каталитических, полупроводниковых, адсорбционных) также обладают выраженными свойствами праймеров для дальнейшего нанесения и формирования защитных и функциональных поверхностных слоев [44–46].

<sup>4</sup> В процессе оксидирования и трансформации железа в оксидный слой, удельный объем материала изменяется, что приводит к росту внутренних напряжений и дефектности в оксидном слое. Так, межфазная реакция  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  [51] фазового перехода на границе металл- $Fe_2O_3$  генерирует большие межфазные напряжения за счет разницы молярных объемов гематита и магнетита. Релаксация межфазных напряжений происходит путем ускорения зернограницной диффузии металла наружу (atomic flux due to stress-induced migration) [39, 40] что видимо и приводит к ускоренному росту наночастиц и наночастиц на верхних гранях  $Fe_2O_3$  зерен. В результате из наименее напряженных вершин зерен гематитовой фазы, сформированной на границе раздела с газом, начинается рост гематитовых усов, “выжимаемых” из объема оксида внутренними напряжениями. Сильно напряженный и дефектный подслои магнетита обеспечивает высокую скорость ионного переноса и диффузии металла к основанию гематитового висковера. Для этого возможен механизм короткозамкнутой диффузии. Очевидно, это определяет высокую скорость роста гематитовых наночастиц [37].

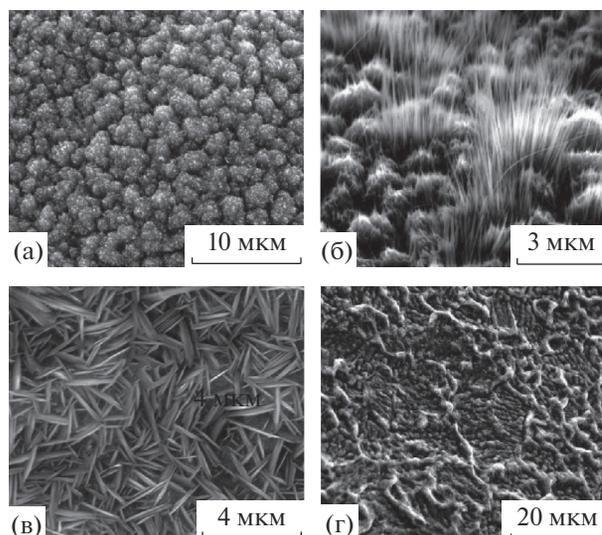


Рис. 7. Различные типы металл-оксидных наноструктур, сформированных на различных участках поверхности: (а) 3-мерные оксидные наночастицы, (б) 1-мерные висковеры (наночастицы), (в) 2-мерные наночастицы, (г) 2-мерная оксидная сетевая структура.

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе для создания темплатов для последующего роста наноструктур гематита применена технология интенсивной пластической деформации сдвига поверхностного слоя металла на металлорежущем (токарном) станке. В результате формируется нанокристаллический слой металла (стружка), на котором при дальнейшем оксидирующем отжиге на воздухе формируется слой металл-оксидных наночастиц (наночастиц, наночастиц), перспективных для производства новых композиционных материалов с ультрадисперсным оксидным наполнителем, обладающих выраженными эксплуатационными (прочностными, защитными, функциональными и др.) свойствами.

Несмотря на то, что использован высокотемпературный отжиг ( $800^\circ C$ ), приводящий к рекристаллизации и росту зерен металла, высокая начальная скорость высокотемпературного оксидирования при  $800^\circ C$  может обеспечить высокую производительность процесса выращивания оксидных висковеров.

Таким образом механическая металлообработка может быть перспективным методом получения материалов с нанокристаллической и мелкозернистой структурой для последующего роста на них массивов металл-оксидных наночастиц. Огромное количество производимой в процессе промышленной металлообработки стружки, которая в настоящее время переплавляется или утилизируется в виде лома, состоит из ультрадисперсных структур. После технологических опера-

ций оксидирования и компактирования из данной стружки можно получать металл-оксидные наноматериалы с повышенными конструкционными и функциональными свойствами. Поэтому использование отожженной стружки в качестве наполнителя композиционных и волокнистых материалов представляется весьма перспективным.

Экономические и экологические преимущества повторного использования таких отходов металлообрабатывающей промышленности, как металлическая стружка, представляются весьма значительными.

Работа выполнена в рамках госзадания по теме госзадания “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов”. Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119031490082-6.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 1.
2. 1-Dimensional Metal Oxide Nanostructures. Growth, Properties, and Devices // Ed. Zainovia Lockman // Advances in Materials Science and Engineering. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2019.
3. Суздальев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
4. Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials // Ed. by José A. Rodríguez, Marcos Fernández-García // JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
5. Takagi R. // J. Phys. Soc. Jpn. 1957. V. 12. P. 1212.
6. Laukonis J.V., Coleman R.V. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. P. 1364.
7. Srivastava H., Tiwari P., Srivastava A.K., Nandedkar R.V. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 054303.
8. Chioncel M.F., Diaz-Guerra C., Piqueras J. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 124311.
9. Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 208 с.
10. Гусев И.А. // УФН. 1998. Т. 68. № 1. С. 55–83.
11. Karbasi M., Tavangarian F., Vardak S., Saidi A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. № 5. P. 548.
12. Uros Cvelbar, Zhiqiang Chen, Mahendra K. Sunkara, Miran Mozetic // Small. 2008. V. 4. № 10. P. 1610–1614.
13. Kennedy J.H., Anderman M. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 848.
14. Chauhan P., Annapoorni S., Trikha S. // Thin Solid Films. 1999. V. 346. P. 266.
15. Ohmori T., Takahashi H., Mametsuka H., Suzuki E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 3519.
16. Weiss W., Zscherpel D., Schlogl R. // Catal. Lett. 1998. V. 52. P. 215.
17. Lu Yuana, Yiqian Wangb, Rongsheng Caib, Qike Jiange, Jianbo Wangc, Boquan Lid, Anju Sharmae, Guangwen Zhou // Materials Science and Engineering B. 2012. V. 177. P. 327–336.
18. Wen Xiaogang, Wang Suhua, Ding Yong et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 215.
19. Yingying Xu, Guanxiang Yun, Zhao Dong et al. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 257.
20. Kotenev V.A., Zhorin V.A., Kiselev M.R., Vysotskii V.V., Averin A.A., Roldugin V.I., Tsvadze A. Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 6. P. 792–796.
21. Raynaud G., Rapp R. // Oxidation of Metals. 1984. V. 21. P. 89.
22. Fu Y., Chen J., Zhang J. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 491.
23. Tu K.N., Li J.C.M. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 409. P. 131.
24. Koch C.C., Ovid'ko I.A., Sudipta S.S., Veprek S. Structural nanocrystalline materials: Fundamentals and applications. Cambridge, University Press, 2007.
25. Валуев П.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
26. Jaspers S.P.F.C., Dautzenberg J.H. // J. Mater. Process. Technol. 2002. V. 121. P. 123–135.
27. Brown T.L., Swaminathan S., Chandrasekar S., Compton W.D., King A.H., Trumble K.P. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. P. 2484–2488.
28. Deng W.J., Xia W., Li C., Tang Y. // J. Materials Processing Technology. 2009. V. 209. P. 4521–4526.
29. Deng W.J., Xia W., Li, Tang Y. // Materials and Manufacturing Processes. 2010. V. 25. P. 355–359.
30. Gardiner D.J., Littleton C.J., Thomas K.M., Stratford K.N. // Oxidation of Metals. 1987. V. 27. P. 57.
31. Tjong S.C. // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 157.
32. Singh Raman R.K., Gleeson B., Young D.J. // Materials Science and Technology. 1998. V. 14. P. 373.
33. Thibeau R.J., Brown C.W., Heidersbach R.H. // Appl. Spectroscopy. 1978. V. 32. P. 532.
34. Nasibulin A.G., Rackauskas S., Jiang H., Tian Y., Mudimela P.R., Shandakov S.D., Nasibulina L.I., Jani Sainio J., Kauppinen E.I. // Nano Res. 2009. V. 2. P. 373–379.
35. de Faria D.L.A., Silva V., de Oliveira M.T. // J. Raman Spectroscopy. 1997. V. 28. P. 873–878.
36. Voss D.A., Butler E.P., Mitchell T.E. // Metallurgical transactions A. 1982. V. 13A. P. 929–935.
37. Kotenev V.A., Kiselev M.R., Vysotskii V.V., Averin A.A., Tsvadze A. Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 5. P. 825–831.

38. *Tohmyoh H., Watanabe A.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2013. V. 82. P. 044804.
39. *Herring C.* // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 437.
40. *Korhonen M.A., Borgesen P., Tu K.N., Li C.-Y.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 3790.
41. Окисление металлов Т. 2 / Под ред. Бенара Ж.М.: Металлургия, 1969. 444 с. [Oxydation des Metaux / Ed. Benard J. Paris: Gauthier-Villars, 1962. V. 2.]
42. *Svedung I., Hammar B., Vannerberg N.* // Oxidation of Metals. 1973. V. 6. № 1. P. 21–44.
43. *Dunnington B., Beck F., Fontana M.* // Corrosion. 1952. V. 8. P. 2.
44. *Wei Jiangi, Jiaping Qiu, Shaojun Yuan, Ying Wan, Jie-min Zhong, Bin Liang* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. P. 435.
45. *Руднев В.С., Уйборнов С., Лукияничук И.В., Черных И.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 174.
46. *Soliman H., Hamdy Abdel Salam* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. P. 620.
47. *Vayssieres L., Manthiram A.* // One-Dimensional Metal Oxide Nanostructures – Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2008. V. 8. P. 147.
48. *Lu J., Chang P., Fan Z.* // Mater. Sci. Eng. 2006. V. R52. P. 49.
49. *Comini E., Baratto C., Faglia G. et al.* // Prog. Mater Sci. 2009. V. 54. P. 1.
50. *Kotenev V.A., Kiselev M.R., Zolotarevskii V.I., Tsvadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. N 4. P. 488–492.
51. *Kotenev V. A.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. N 5. P. 969–975.