

07,08

ПЭМ исследования $\alpha \rightarrow \kappa$ и других превращений после обработки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в планетарной мельнице

© Б.А. Кульницкий^{1,2}, Т.А. Гордеева^{1,2,¶}, Д.А. Овсянников¹, С.И. Жолудев¹, В.Д. Бланк^{1,2}

¹ НИЦ „Курчатовский институт“,

Курчатовский комплекс технологических исследований сверхтвердых и новых углеродных материалов (КК ТИСНУМ),
Троицк, Россия

² Московский физико-технический институт,
Московская обл., Долгопрудный, Россия

¶ E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu

Поступила в Редакцию 15 мая 2026 г.

В окончательной редакции 26 августа 2026 г.

Принята к публикации 26 августа 2026 г.

Порошок корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) со средним размером частиц около $5\text{ }\mu\text{m}$, обработанный в планетарной мельнице со стальными шарами с частотой 500 оборотов в минуту (rpm), исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Обнаружено, что в результате получасовой обработки происходит частичный фазовый переход $\alpha \rightarrow \kappa$. Фрагменты κ -фазы имеют строгую ориентацию в кристаллической решетке α -фазы. Определено ориентационное соотношение (ОС) между α - и κ -фазами. Установлено, что на следующем этапе обработки с частотой 700 rpm происходят частичные превращения внутри κ -фазы: $\kappa \rightarrow \delta$ и $\kappa \rightarrow \theta$. В θ -фазе обнаружено двойникование по плоскости (001).

Ключевые слова: корунд; планетарная мельница; ПЭМ; двойникование; ориентационное соотношение.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63913.9863

1. Введение

Механическая обработка материалов является важным процессом в современной промышленности, позволяющим получать материалы с уникальными свойствами. Одной из распространенных технологий такой обработки является механическая активация порошков в планетарных мельницах [1,2]. Данный метод обработки материала заключается в измельчении порошка до микронного или даже нанометрового размера за счет воздействия ударов, трения и истирания между шарами, порошком и стенками мельницы. В результате такой обработки частицы порошка подвергаются интенсивному механическому воздействию, что приводит к изменению их физических и химических свойств. Высокие локальные давления и температуры на поверхности механически активированных частиц ответственны за осуществление фазовых превращений. Так, при обработке в мельнице были реализованы фазовые превращения в ряде материалов [3–9].

В настоящей работе была предпринята попытка исследовать методами электронной микроскопии обработанный в мельнице порошок корунда. Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) — минерал, обладающий твердостью 9 по шкале Мооса (твердость алмаза равна десяти). Он используется в ювелирной промышленности, в первую очередь в качестве синтетического сапфира и рубина для изготовления драгоценных камней. В процессе механической обработки корунда в зоне контакта возникает дефектный приповерхностный слой с большой плотностью структурных дефектов. Процессы, аналогичные

механической обработке, могут быть реализованы в планетарной мельнице. Интерес к корунду обусловлен еще и тем, что известны метастабильные модификации состава Al_2O_3 , и обработка в мельнице может привести к фазовым превращениям. Известно немного работ, в которых Al_2O_3 обрабатывали в мельнице и наблюдали фазовые превращения [10–12]. Структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть представлена гексагональной плотноупакованной решеткой с упаковкой слоев АВАВ и с параметрами: $a = 0.476\text{ nm}$ и $c = 1.299\text{ nm}$. Корунд имеет следующую кристаллохимическую структуру: в октаэдрических пустотах между шестью кислородными ионами находятся катионы алюминия. Каждый ион алюминия окружен шестью ионами кислорода, а каждый ион кислорода связан с четырьмя ионами алюминия [13].

2. Эксперимент

Исходный порошок корунда Al_2O_3 со средним размером частиц около $5\text{ }\mu\text{m}$ был приобретен у компании VPG laserONE. Порошок Al_2O_3 в смеси с NaCl на первом этапе в течение 30 min обрабатывали в мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 со стальными шарами с частотой 500 rpm. На втором этапе порошок обрабатывали еще 10 min с частотой 700 rpm. Использование NaCl связано с попыткой предотвратить загрязнение Al_2O_3 материалом шаров. Подробности метода обработки приведены в [14,15]. Затем проводили отмывку в серной кислоте. Электронно-микроскопические исследования проводились на высокоразрешающем приборе JEM-2010, снабженном приставкой для энергодис-

персионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Подготовка образцов для электронно-микроскопических исследований осуществлялась путем осаждения порошка на медную сетку, покрытую углеродной пленкой. В работе был использован рентгеновский дифрактометр Empyrean Panalytical в геометрии $(\theta-2\theta)$, с использованием приставки Брэгг–Брентано HD, режим съемки $I = 40 \text{ mA}$, $U = 40 \text{ kV}$. Съемка производилась с шагом 0.013° , в диапазоне углов от $5-100^\circ$, детектирование производилось двухкоординатным детектором Pixel3D. Аналитическая обработка дифрактограмм проводилась с помощью программы JADE. Для идентификации фазового состава использовалась база данных ICSD.

3. Результаты

Анализ обработанного в мельнице порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показал, что в большинстве своем размеры и форма частиц оказались неизменными. На рис. 1, *a* показаны исходные частицы корунда. Как видно, они имеют округлую форму и размеры, не превышающие $5 \mu\text{m}$. В то же время во многих частицах замечены трещины, а на краях частиц обнаружены увеличенные межплоскостные расстояния. Это согласуется с работой [11]. Известно, что поверхностный слой в твердом теле рассматривается как особое состояние вещества. Как следствие, поверхностный слой при обработке в мельнице более интенсивно теряет сдвиговую устойчивость по сравнению с объемом кристалла и проявляет специфические механизмы пластического течения.

На рис. 1, *b* показано изображение фрагмента частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки в мельнице. На вставке приведено соответствующее изображение, полученное с помощью быстрого Фурье преобразования. Видно, что две системы плоскостей $\{10-12\}$ искривлены. Этому соответствует расщепление соответствующих рефлексов и образование тяжей, которые видны на вставке. Искривление плоскостей вблизи поверхности было обнаружено

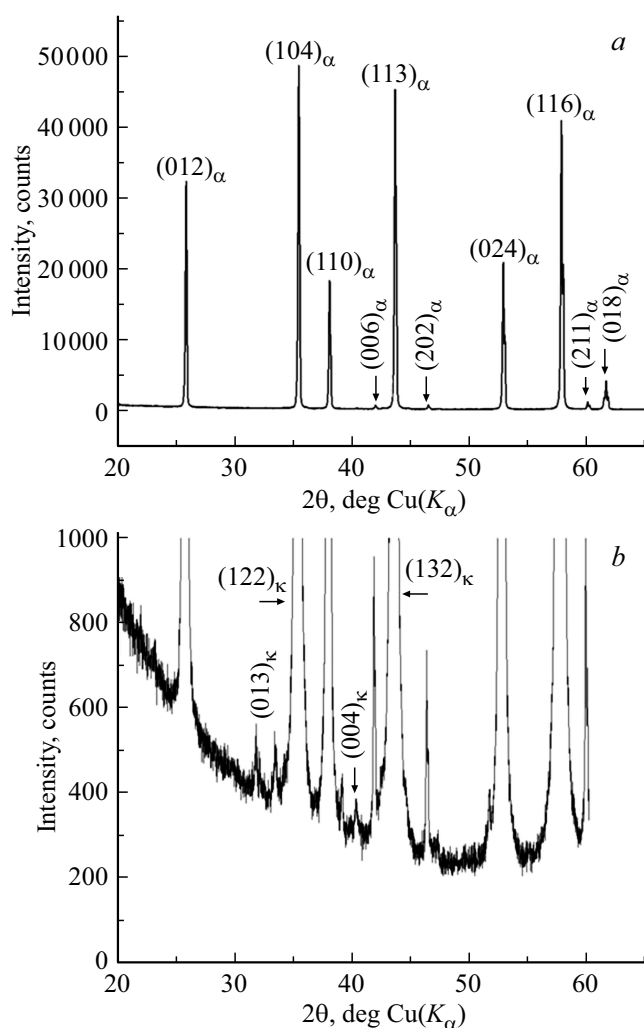


Рис. 2. Дифрактограмма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до (*a*) и после (*b*) обработки в мельнице.

методами электронной микроскопии и в частицах других материалов после обработки в мельнице [16], а также в результате других методов обработки, способствующих деформации, в том числе для материалов с повышенной твердостью: алмаза и карбида бора [17,18].

Во многих частицах внутри исходной кристаллической решетки корунда замечены фрагменты κ -фазы разной величины. κ -фаза имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0.484 \text{ nm}$, $b = 0.832 \text{ nm}$, $c = 0.894 \text{ nm}$ [19]. Никаких других фаз кроме α - и $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ после получасовой обработки в мельнице с частотой 500 rpm обнаружено не было.

3.1. Рентгеноструктурный анализ

В результате индирования дифракционных максимумов и их сравнения с табличными значениями было установлено, что исходный образец представлял собой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с гексагональной решеткой со следующими параметрами: $a = 0.4761 \text{ nm}$ и $c = 1.2997 \text{ nm}$. На рис. 2, *a* показана дифрактограмма образца до измельчения.

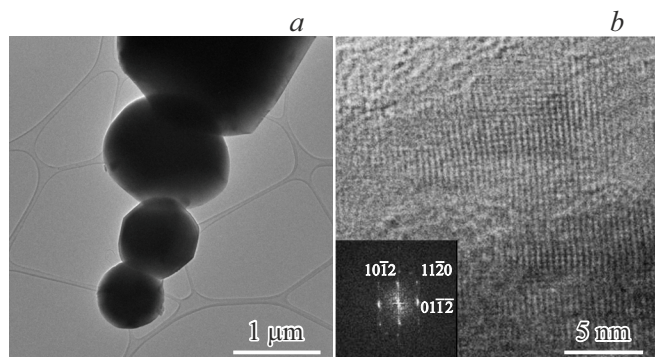


Рис. 1. Структура частиц корунда после обработки в мельнице: *a*) исходные частицы; *b*) фрагмент частицы. Видно, что две системы плоскостей $\{102\}$ искривлены. На вставке показано изображение, полученное с помощью быстрого Фурье преобразования. Искривленным плоскостям соответствует расщепление соответствующих рефлексов на вставке.

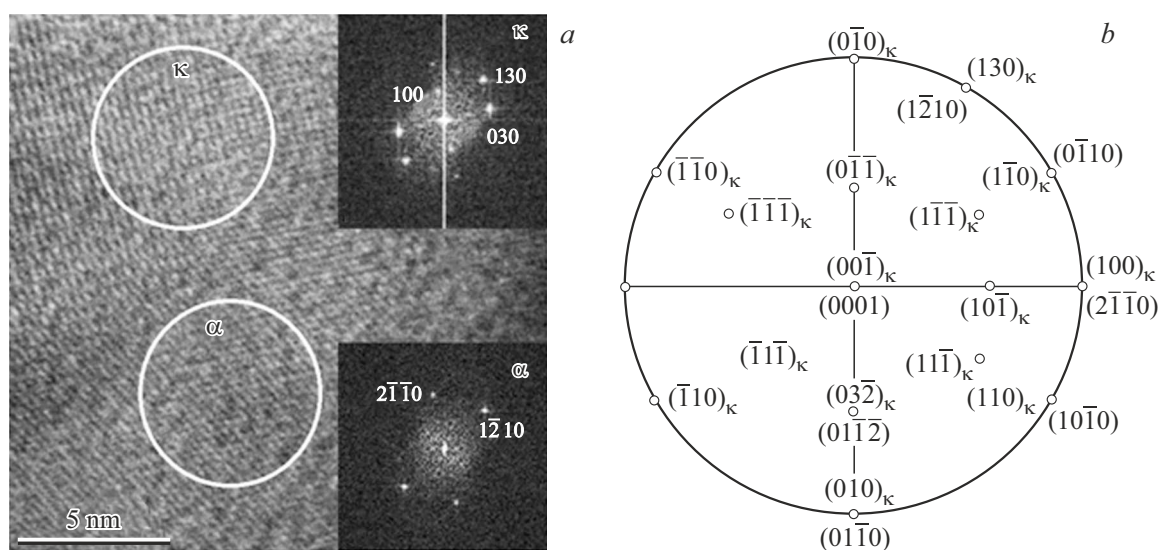


Рис. 3. а) Фрагмент частицы Al_2O_3 , содержащий две фазы: α - и κ - Al_2O_3 ; б) Совместная стереопроекция α - и κ - Al_2O_3 , построенная в соответствии с ОС: $(2\bar{1}10)_\alpha$ || $(100)_\kappa$ и $[0001]_\alpha$ || $[001]_\kappa$.

Детальный анализ дифрактограммы, показанной на рис. 2, б, позволил установить набор менее интенсивных дифракционных максимумов, не соответствующих межплоскостным расстояниям основной фазы образца. В результате индирования неизвестных дифракционных максимумов и их сравнения с табличными значениями была установлена их принадлежность наиболее интенсивным линиям κ -фазы Al_2O_3 .

3.2. $\alpha \rightarrow \kappa$ превращение

На рис. 3 показана частица, содержащая две фазы: α - и κ - Al_2O_3 . Известно, что кристаллическую структуру κ - Al_2O_3 можно представить как состоящую из упаковки АВАС слоев атомов кислорода. Атомы алюминия располагаются в октаэдрических и тетраэдрических позициях в соотношении 3:1. Превращение $\alpha \rightarrow \kappa$ можно рассматривать как перераспределение ионов алюминия, что сопровождается изменением вакантных октаэдрических и тетраэдрических позиций. Кристаллические решетки α - и κ - Al_2O_3 состоят из чередующихся плоскостей, содержащих атомы кислорода и алюминия и перпендикулярных осям с обеих решеток. Плоскости, содержащие атомы кислорода, имеют упаковку АВВВ для α -решетки и АВАС для κ -решетки [20]. Элементарная ячейка κ - Al_2O_3 состоит из четырех плотноупакованных кислородных плоскостей, в то время как элементарная ячейка α - Al_2O_3 состоит из шести плотноупакованных кислородных плоскостей. В обеих решетках катионы алюминия занимают две трети октаэдрических позиций [21,22].

Четкой границы между фрагментами на рис. 3, а не видно. По изображениям, полученным с помощью быстрого Фурье преобразования, можно увидеть совпадение рефлексов $(100)_\kappa$ и $(2\bar{1}10)_\alpha$, а также $(130)_\kappa$

и $(1\bar{2}10)_\alpha$. При этом оси зон равны, соответственно, $[0001]_\alpha$ и $[001]_\kappa$. Это соотношение совпадает с тем, что было получено в результате расчетов из первых принципов для стабильной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и метастабильной фазы $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ в [20]. Как известно, основной плоскостью скольжения в структуре корунда является базисная плоскость (0001) . Параллельность плоскостей $(001)_\kappa$ и $(0001)_\alpha$ и, соответственно, направлений $[0001]_\alpha$ и $[001]_\kappa$ понятна, поскольку эти плоскости структурно подобны.

Судя по всему, в результате обработки в мельнице на поверхности показанной частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образовался фрагмент фазы $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ориентационное соотношение между этими двумя фазами, полученное из рис. 3, б, можно записать следующим образом:

$$(2\bar{1}10)_\alpha \parallel (100)_\kappa \text{ и } [0001]_\alpha \parallel [001]_\kappa.$$

Полученное ОС было подтверждено еще для пяти аналогичных случаев. Таким образом, можно утверждать, что при обработке в планетарной мельнице частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фрагментарно превращаются в $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом выполняется строгое ОС.

Выполнение ОС является отличительной особенностью мартенситного превращения. Трудно говорить про рельеф, габитус, четкие границы и другие особенности мартенситных превращений в исследуемом материале. В настоящей работе происходит динамический удар. При этом во фрагменте поверхности частицы, подвергнутом удару, происходит перераспределение атомов алюминия и фазовый переход. Превращение $\alpha \rightarrow \kappa$ также сопровождается изменением объема [23]. По-видимому, фазовое превращение связано с уменьшением объема. Это объясняется разницей в плотностях κ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые составляют 3.67 и 3.98 г/см³ соответственно.

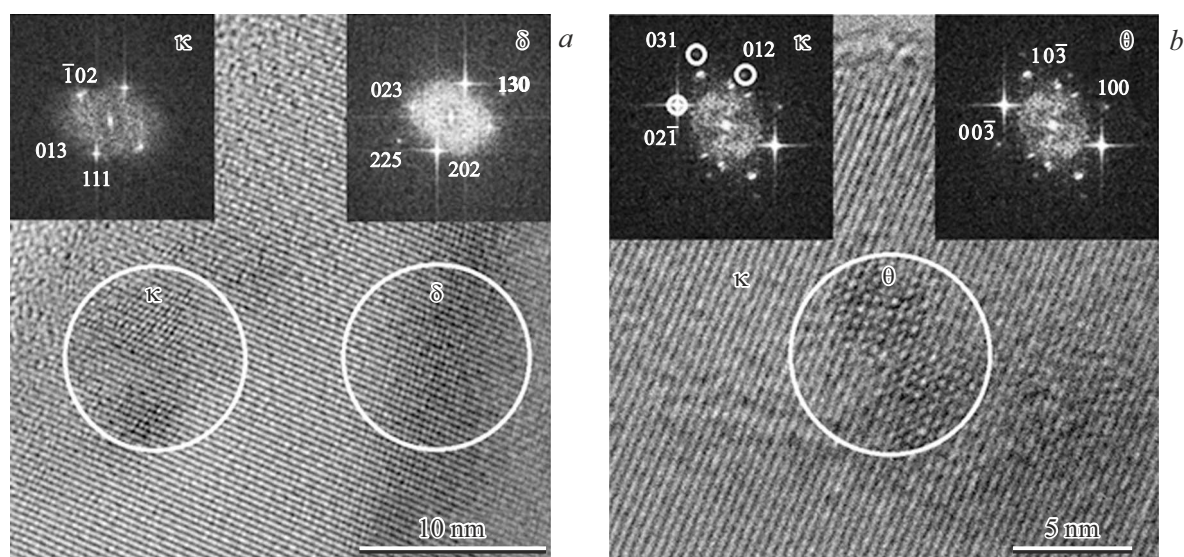


Рис. 4. Фрагменты δ - и θ -фаз в κ -частицах, образовавшихся в α - Al_2O_3 после обработки в мельнице: *а)* Фрагмент Al_2O_3 после обработки в мельнице содержит κ - и δ -фазы. На вкладки показаны соответствующие изображения, полученные с помощью быстрого Фурье преобразования; *б)* частица содержит одновременно κ - и θ -фазы, образовавшиеся вблизи края частицы. На вкладках *а)* и *б)* показаны соответствующие БПФ-изображения.

Увеличение объема $\alpha \rightarrow \kappa$ превращения связано с тетраэдрическими ионами алюминия. Увеличение объема в структуре κ - Al_2O_3 , в которой Al находится в октаэдрических и тетраэдрических позициях возможно из-за наличия вакансий алюминия вблизи тетраэдров и мягкости октаэдров из оксида алюминия. Наблюдаемая нестабильность или значительное увеличение объема ячеек у других структур Al_2O_3 может быть объяснена тем фактом, что тетраэдры более „перегружены“, например, когда у тетраэдров общие грани, и/или структура состоит в основном из тетраэдров.

Известно, что κ -фаза может быть получена путем термической обработки гидратированного алюминия, но технологически чаще всего ее получают методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [24]. Наиболее важным применением κ - Al_2O_3 является нанесение износостойких покрытий на режущие инструменты из твердосплавного сплава [25]. Известно также, что κ - Al_2O_3 при температуре выше 1000°C превращается в α - Al_2O_3 или корунд [13]. В то же время обратное превращение изучено хуже. Главная проблема при использовании κ - Al_2O_3 заключается в том, что она метастабильна и со временем и повышением температуры может произойти $\kappa \rightarrow \alpha$ превращение. Это может иметь неприятные последствия для адгезии покрытий, поскольку происходит увеличение объема, что может привести к сильному растрескиванию покрытия [23].

3.3. $\kappa \rightarrow \delta$ превращение

На следующем этапе исследовался образец, дополнительно обработанный в течение 10 min с частотой 700 rpm. На рис. 4, *а* показан фрагмент Al_2O_3 , который

после такой обработки содержит две фазы: κ и δ , выделенные окружностями. На вкладках показаны соответствующие изображения, полученные с помощью быстрого Фурье преобразования. Оси зон равны $[2\bar{3}1]_\kappa$ и $[23\bar{2}]_\delta$ соответственно. Как видим, рефлексы $(202)_\delta$ и $(111)_\kappa$ совпадают, т.е. соответствующие плоскости этих двух фаз параллельны. Термин δ обычно используется для обозначения одного из полиморфов, который основан на той же схеме распределения анионов, что и в гцк упаковке, но с более высоким порядком расположения катионных центров [26]. Измеренные углы между рефлексами (023) и (225) , а также между рефлексами (225) и (202) , очень близки к рассчитанным значениям углов, равным, соответственно, 39.35° и 42.33° , что соответствует тетрагональной кристаллической решетке δ -фазы с параметрами: $a = 0.794 \text{ nm}$ и $c = 2.350 \text{ nm}$ [27]. Таким образом, можно записать соответствующее ОС:

$$(202)_\delta \parallel (111)_\kappa \text{ и } [23\bar{2}]_\delta \parallel [2\bar{3}1]_\kappa.$$

Обычно δ - Al_2O_3 образуется непосредственно из жидкости, а также в результате превращения из кубической шпинели γ . Обе фазы основаны на гцк плотной упаковке анионов, причем промежуточные катионы имеют более высокую степень упорядоченности в δ -фазе. Превращение $\gamma \rightarrow \delta$ начинается с упорядочения тетраэдрических катионов [26].

3.4. $\theta \rightarrow \kappa$ -превращение

На рис. 4, *б* показан фрагмент частицы после двух этапов обработки. Он содержит одновременно κ - и θ -фазы Al_2O_3 . θ -фаза имеет моноклинную решетку с параметрами: $a = 0.562 \text{ nm}$, $b = 0.2906 \text{ nm}$ и $c = 1.179 \text{ nm}$,

$\beta = 103.79^\circ$ [28] и состоит из слегка искаженной плотноупакованной кубической подрешетки ионов кислорода. Что касается ионов алюминия, примерно три четверти из них находятся в тетраэдрических позициях [26]. Как видно из рисунка, частица θ -фазы — продвойникова. Характерной особенностью двойникового является два набора рефлексов, соответствующих одной и той же структуре, но симметрично развернутых относительно некоторой плоскости. Такой плоскостью (плоскостью двойникового) в данном случае является плоскость $(001)_\theta$. Из рисунка следует ОС между κ - и θ -фазами:

$$[010]_\theta \parallel [100]_\kappa \text{ и } (00\text{-}3)_\theta \parallel (02\text{-}1)_\kappa.$$

Двойникование по той же плоскости $(001)_\theta$ было обнаружено в θ - Al_2O_3 , полученного в результате трехчасовой дегидратации бемита при температуре около 1200°C [28]. Про механизм $\theta \rightarrow \kappa$ -превращения нам не удалось найти информацию в литературе. Механизм фазового превращения θ - в α - Al_2O_3 был исследован помощью расчетов из первых принципов. Было показано, что предложенная модель основана на преобразовании подрешетки анионов кислорода из ГЦК в ГПУ, что достигается серией сдвигов плотноупакованных плоскостей кислорода (201) вдоль направления $[102]$ и миграцией катионов Al к ближним октаэдрическим порам. Кроме того, было показано, что в процессе сдвига образуется двойниковая структура с плоскостью двойникового $(001)_\theta$. Двойникование в θ - Al_2O_3 исследовали также в [29], но там была идентифицирована другая плоскость двойникового — $(100)_\theta$. Кинетику $\theta \rightarrow \alpha$ превращения в диапазоне температур от 1080 до 1180°C изучали в [26]. Было показано, что $\theta \rightarrow \alpha$ превращение включает фундаментальные изменения в симметрии. Это может быть выполнено небольшими кооперативными сдвигами всех анионов и катионов, аналогично мартенситному превращению в металлах. Механизм фазового превращения θ - в α - Al_2O_3 принято считать механизмом „синхронного сдвига“. В нашем случае превращение было реализовано иначе, в два этапа: по механизму: $\alpha \rightarrow \kappa \rightarrow \theta$ т.е. через κ -фазу.

4. Обсуждение

Al_2O_3 обладает такими свойствами как высокая твердость, хорошее механическое, тепловое и химическое сопротивление, высокое электрическое сопротивление, полезные оптические свойства. Другие фазы Al_2O_3 применяются, например, в качестве покрытий, субстратов, катализаторов, адсорбентов и мягких абразивов; например, κ -фаза используется в износостойких покрытиях на цементированных карбидных режущих инструментах. При нагревании гидратов оксида алюминия получают семь кристаллических модификаций Al_2O_3 , обозначаемых как α -, γ -, δ -, η -, θ -, κ -, χ -фазы. Исходными материалами являются бемит (boehmite) $\text{Al}-\text{O}-\text{OH}$, байерит

Последовательности превращений при нагреве гидратов оксидов алюминия

Boehmite	$\text{Al}-\text{O}-\text{OH} \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$
Bayerite	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$
Gibbsite	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \chi \rightarrow \kappa \rightarrow \alpha$

(bayerite), β - $\text{Al}(\text{OH})_3$ и гиббсит (gibbsite) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. Нагрев байерита, $\text{Al}(\text{OH})_3$, и/или бемита, AlOOH приводит вначале к образованию метастабильных фаз, а на последнем этапе — к образованию корунда. Промежуточными являются γ -, δ -, θ -фазы Al_2O_3 . Первая фаза γ - Al_2O_3 имеет неискаженную структуру шпинели и образуется из бемита в диапазоне температур $350\text{--}700^\circ\text{C}$. На следующем этапе образуется δ -фаза в диапазоне температур от 800 до 1000°C , и потом θ -фаза в температурной области от 1000 до 1200°C [30]. Считается, что θ - Al_2O_3 более стабильна при высокой температуре $950\text{--}1000^\circ\text{C}$, где кинетические факторы в меньшей степени влияют на происходящие процессы [31]. В оксиде алюминия, закаленном из расплава, наблюдалась следующая последовательность превращений: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$. Осажденный из газовой фазы Al_2O_3 претерпевает превращения в аморфный $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$, что было показано в [13,32]. Разложение гиббсита (gibbsite) при нагреве происходит по механизму: $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \chi \rightarrow \kappa \rightarrow \alpha$.

Последовательность превращений при нагреве гидратов оксидов алюминия приведена в таблице. Как видно из таблицы, фаза κ - Al_2O_3 образуется только в одном случае: при нагреве гиббсита. Фрагменты κ - Al_2O_3 , образовавшиеся при обработке корунда в мельнице, а также превращения $\kappa \rightarrow \delta$ и $\kappa \rightarrow \theta$, наблюдавшиеся в настоящей работе, свидетельствуют о новых механизмах превращений.

В отдельных случаях те же процессы нагрева, что указаны в таблице, реализовывались при обработке в мельнице. Так, корунд получали обработкой бемита в мельнице при комнатной температуре [11], а также из γ - Al_2O_3 [10,12].

Упаковки слоев, содержащих ионы кислорода, для исследованных в нашей работе фаз α -, κ -, δ - и θ - Al_2O_3 отличаются. Так, упаковка для κ -решетки: АВВВ [25], для δ -решетки: АВАС и для θ - и δ -решеток упаковки одинаковые: АВСАВС [26,33]. Кристаллические решетки отличаются также расположением атомов алюминия. Так, в стабильной α - Al_2O_3 ионы алюминия располагаются только в октаэдрических пустотах, тогда как метастабильные фазы имеют разное количество атомов в тетраэдрических пустотах: 25% — κ - Al_2O_3 , (25–37.5)% в δ - Al_2O_3 и 50% в θ - Al_2O_3 [20]. Превращение между этими фазами можно рассматривать как перегруппировку ионов алюминия, сопровождающуюся заменой вакантных октаэдрических и тетраэдрических пор, что может вызывать сложные структурные изменения. Обработка в мельнице, проведенная в настоящей работе, ведет

одновременно к сдвигу плоскостей, содержащих кислород и перераспределению атомов алюминия. Понятно появление на первом этапе обработки κ -фазы, у которой только 25 % атомов Al ушли со своих мест.



Дальнейшие превращения $\kappa \rightarrow \theta$ и $\kappa \rightarrow \delta$ связаны с дальнейшей обработкой в мельнице тех частиц, в которых уже образовалась κ -Al₂O₃. На схеме (1) показана последовательность превращений в порошке корунда в процессе обработки в планетарной мельнице.

5. Заключение

После обработки порошка корунда (α -Al₂O₃) в планетарной мельнице методами просвечивающей электронной микроскопии обнаружено:

- искривление плоскостей {10–12} вблизи поверхности частиц;
- частичное $\alpha \rightarrow \kappa$ превращение;
- превращения $\kappa \rightarrow \delta$ и $\kappa \rightarrow \theta$.

В θ -фазе обнаружено двойникование по плоскости (001).

Благодарности

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов“ (ЦКП НИЦ „Курчатовский институт“ — ТИЧНУМ) (электронный микроскоп JEOL JEM 2010, планетарная мельница Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.G. Fox. J. Mater. Sci. **10**, 340 (1975).
- [2] V.V. Boldyrev, E.G. Awakumov. Russ. Chem. Rev. **40**, 10, 847 (1971).
- [3] T. Gordeeva, B. Kulnitskiy, M. Popov, D. Ovsyannikov, V. Blank. Phys. Solid State **63**, 844 (2021).
- [4] B. Kulnitskiy, M. Annenkov, I. Perezhogin, M. Popov, D. Ovsyannikov, V. Blank. Acta Cryst. B **72**, 733 (2016).
- [5] J. Ghosh, S. Mazumder. Phase Transitions **85**, 8, 694 (2012).
- [6] L. Xiangfa, W. Zhenqing, B. Xiufang. J. Mater. Sci. **39**, 2585 (2004).
- [7] A. Urbiet, P. Fernández, J. Piqueras. J. Appl. Phys. **96**, 2210 (2004).

- [8] Т.А. Гордеева, Б.А. Кульницкий, М.Ю. Попов, Д.А. Овсянников, В.Д. Бланк. Изв. вузов. Химия и хим. технология. **65**, 11, 71 (2022).
- [9] K. Zhuravleva, M. Bönisch, S. Scudino, M. Calin, L. Schultz, J. Eckert, A. Gebert. Powder Technol. **253**, 166 (2014).
- [10] S.R. Chauruka, A. Hassanpour, R. Brydson, K.J. Roberts, M. Ghadiri, H. Stitt. Chem. Eng. Sci. **134**, 774 (2015).
- [11] A.P. Amrute, Z. Łodziana, H. Schreyer, C. Weidenthaler, F. Schüth. Science **366**, 485 (2019).
- [12] M. Bodaghi, A.R. Mirhabibi, H. Zolfonun, M. Tahririd, M. Karimi. Phase Transitions **81**, 6, 571 (2008).
- [13] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo. Materials Research, **3**, 4, 104 (2000).
- [14] M. Annenkov, V. Blank, B. Kulnitskiy, K. Larionov, D. Ovsyannikov, I. Perezhogin, M. Popov, P. Sorokin. J. Eur. Ceram. Soc. **37**, 4, 1349 (2017).
- [15] Т.А. Гордеева, Б.А. Кульницкий, М.Ю. Попов, Д.А. Овсянников, В.Д. Бланк. Изв. вузов. Химия и хим. Технология, **64**, 12, 60 (2021).
- [16] Т.А. Гордеева, Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, Б.А. Кульницкий, В.Д. Бланк. Физика твердого тела, **62**, 10, 1597 (2020).
- [17] Б.А. Кульницкий, Т.А. Гордеева, Т.А. Гордеева, В.Д. Бланк. Изв. вузов. Химия и хим. Технология, **68**, 9, 14 (2025).
- [18] М.Р. Анненков, Б.А. Кульницкий, И.А. Пережогин, Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, В.Д. Бланк. Физика твердого тела, **59**, 5, 907 (2017).
- [19] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, G. Ferey. J. Mater. Chem. **6**, 1049 (1997).
- [20] C. Ruberto, Y. Yourdshahyan, B.I. Lundqvist. Phys. Rev. B **67**, 195412 (2003).
- [21] S. Vuorinen, J. Skogsmo. Thin Solid Films, **193–194**, 536 (1990).
- [22] J. Echigoya, T. Hyakubu, Z.T. Liu, K. Sasaki, H. Suto. Surf. Coat. Technol. **67**, 111 (1994).
- [23] N. Lindulf, M. Halvarsson, H. Norden, S. Vuorinen. Thin solid films, **253**, 1–2, 311 (1994).
- [24] E. Fredriksson, J.-O. Carlsson. Surf. Coat. Technol. **56**, 165 (1993).
- [25] Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer, B.I. Lundqvist, S. Ruppi, U. Rolander. J. Am. Ceram. Soc., **82**, 6, 1365 (1999).
- [26] J.R. Wynnickyj, C.G. Morris. Metall. Trans. B **16B**, 345 (1985).
- [27] B.C. Lippens, J.H. de Boer. Acta Cryst. **17**, 1312 (1964).
- [28] Y.G. Wang, P.M. Bronsveld, J.Th.M. De Hosson, B. Djuricic, D. McGarry, S. Pickering. J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 299 (1998).
- [29] K.J. Morrissey, K.K. Czanderna, R.P. Merrill, C.B. Carter. Ultramicroscopy, **18**, 379 (1985).
- [30] Y. Huang, X. Peng, X.-Q. Chen. J. Alloys Compd. **863**, 158666 (2021).
- [31] L. Kovarik, M. Bowden, A. Genc, J. Szanyi, C.H.F. Peden, J.H. Kwak. J. Phys. Chem. C **118**, 18051 (2014).
- [32] H.C. Stumpf, A.S. Russell, J.W. Newsome, C.M. Tucker. Ind. Eng. Chem. **42**, 7, 1398 (1950).
- [33] Zhou, R.S. Snyder. Acta Crystallogr. B **47**, 617 (1991).

Редактор В.В. Емцев