



МРНТИ 29.19.22

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2026-154-1-104-123>

Научная статья

Изучение влияния вариации фазового состава в $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитах на сдерживание механизмов коррозионного воздействия

К.Б. Калиекперова*^{1,2}, Р.И. Шакирзянов¹, Д.И. Тишкевич³, А.Ж. Жақсылық⁴

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²РГП на ПХВ Институт ядерной физики АРКАЭ, Алматы, Казахстан

³ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

⁴Казахский национальный аграрный исследовательский университет, Алматы, Казахстан

(E-mail: kaliekperova_kb_1@enu.kz, shakirzyanov_ri@enu.kz, dashachushkova@gmail.com, ag.vet21@gmail.com)

Аннотация. В работе приведены результаты исследований влияния изменений фазового состава $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитов на устойчивость к процессам коррозионного воздействия, возникающих контакт наночастиц с модельными буферными фосфатными растворами, имитирующими физиологическую среду организма. Сравнительный анализ результатов при 25 °С и 45 °С позволяет сделать вывод о том, что температура является определяющим фактором, контролирующим степень структурных изменений шпинельной фазы в жидкой среде. При комнатной температуре нанокompозиты демонстрируют высокую кристаллохимическую стабильность, тогда как при 45 °С наблюдается постепенная эволюция катионного распределения, приводящая к увеличению степени инверсии и росту катионного беспорядка в структуре шпинели ZnFe_2O_4 . В ходе проведенных исследований было установлено, что рост содержания аморфной фазы коррелирует с зафиксированным увеличением степени инверсии шпинельной фазы и ростом катионного беспорядка, что указывает на единый механизм деградации, включающий катионную миграцию, дефектообразование и частичную аморфизацию структуры. При этом даже в наиболее жестких условиях деградации (45 °С, 7 суток) суммарная доля аморфных включений остается ограниченной, что подтверждает удовлетворительную структурную устойчивость исследуемых нанокompозитов.

Ключевые слова: наночастицы, коррозионное воздействие, структурная деградация, разупорядочение, инверсия

Поступила 10.02.2026. После доработки 27.02.2026. Принята к печати 27.02.2026. Доступно онлайн 30.03.2026.

¹*автор для корреспонденции

Введение

Магнитные нанокompозиты на основе Fe, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и их модификаций рассматриваются как одни из наиболее перспективных функциональных наноматериалов для различных применений благодаря сочетанию магнитоуправляемости, относительной биосовместимости, высокой удельной поверхности и возможности поверхностной функционализации [1–3]. Их ключевое преимущество заключается в том, что они могут управляться внешним магнитным полем и выполнять сразу несколько функций, включая возможности их использования в диагностических, терапевтических и транспортных направлениях [4,5].

В случае использования железосодержащих нанокompозитов в биомедицинских приложениях, включая магнитную гипертермию, особое значение приобретают исследования, направленные на определение химической стабильности и биологической безопасности наноструктур, а также процессов деградации при эксплуатации и накопления продуктов коррозии, способных оказать негативное влияние за счет токсического эффекта [6,7]. Как правило, в процессе эксплуатации в физиологических или модельных биологических средах наноструктуры способны подвергаться коррозионно-деградационным процессам, за счет высокой удельной поверхности, дефектности кристаллической структуры, а также активного взаимодействия с компонентами биологических жидкостей [8]. Подобные продукты трансформации способны оказывать неблагоприятное воздействие на биологические системы, включая развитие токсических эффектов различной степени выраженности [9].

Деградация железосодержащих нанокompозитов может сопровождаться изменением фазового состава и катионного распределения, трансформацией при поверхностных слоев и высвобождением ионов железа, а также других компонент входящих в состав нанокompозита. При этом накопление продуктов коррозии и ионных форм металлов в биологических тканях или клеточных структурах способно приводить к возникновению токсических эффектов, связанных с окислительным стрессом, нарушениями клеточного метаболизма и активацией воспалительных реакций. Все эти процессы могут оказать существенное влияние на биосовместимость наноструктур, а также ограничить возможности их практического применения [10,11]. При этом подобные изменения способны не только снижать функциональные характеристики наноматериалов, но и существенно влиять на их поведение в биологических средах. Наиболее значимыми механизмами потенциального негативного воздействия являются индукция окислительного стресса за счет образования активных форм кислорода, нарушение клеточного метаболизма, повреждение мембран и белковых структур, а также активация воспалительных реакций [12,13]. В ряде случаев эти процессы могут сопровождаться изменением экспрессии генов, запуском апоптотических механизмов и нарушением нормальной регуляции клеточного цикла. В совокупности перечисленные эффекты способны снижать биосовместимость наноструктур и ограничивать возможности их клинического или практического применения.

При рассмотрении потенциала применения железосодержащих нанокompозитов в качестве основы для магнитной гипертермии одним из дополнительных факторов риска является воздействие переменных магнитных полей, которые в свою очередь могут ускорить процессы деградации нанокompозитов, способные усилить миграцию ионов. В этой связи подобные эффекты обуславливают необходимость детального изучения кинетики коррозионных процессов и оценки цитотоксичности как исходных наноструктур, так и продуктов их трансформации в условиях, максимально приближенных к реальным биомедицинским сценариям использования при практическом применении [14].

В этой связи возникает необходимость проведения комплексных исследований, включающих изучение кинетики коррозионных процессов, мониторинг фазовых и структурных трансформаций, а также оценку цитотоксичности как исходных наноструктур, так и продуктов их деградации. При этом принципиально важно, чтобы такие исследования проводились в условиях, максимально приближенных к реальным биомедицинским сценариям применения, включая модельные физиологические растворы, клеточные тест-системы и экспериментальные режимы, имитирующие воздействие магнитных полей. Подобный подход позволяет обеспечить более корректную оценку рисков, повысить достоверность прогнозирования биологического поведения нанокompозитов и обосновать возможности их безопасного практического использования.

Материалы и методы

Для синтеза нанокompозитов на основе соединений феррита цинка использовались $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_3 , ZnO и лимонная кислота. Все химические реактивы были приобретены у компании Sigma Aldrich. Химическая чистота исходных компонентов, используемых для синтеза, составляла 99.95 %. Синтез железосодержащих нанокompозитов осуществлялся в три этапа, схематичное представление которых приведено на рисунке 1а. Температура спекания образцов при вариации соотношения компонент в составе смеси $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ составляла 1000°C , время отжига составляло 5 часов, после чего образцы остывали вместе с печью в течение 20 – 24 часов до полного остывания и достижения комнатной температуры. Отжиг проводился в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия). Данные режимы спекания были получены экспериментальным путем. При данной температуре происходит формирование хорошо структурированных нанокompозитов с высокой степенью структурного упорядочения.

Для определения температуры спекания образцов с целью выявления условий, при которых основной фазой является ферритная фаза ZnFe_2O_4 , было проведено исследование влияния вариации температуры на процессы фазообразования нанокompозитов. Варьирование температуры спекания было осуществлено в диапазоне от 100°C до 1000°C с шагом 100°C , скорость нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Согласно результатам работы [15], варьирование температуры спекания приводит к инициализации процессов фазовых трансформаций

в структуре нанокompозитов, связанных с трансформацией $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, протекающих при температуре 400 – 500 °С, и формированием фазы ZnFe_2O_4 при температуре 600 °С с последующим увеличением ее вклада, а также вытеснению примесной фазы гематита в диапазоне от 500 до 800 °С. Согласно полученным результатам при температурах отжига 900 – 1000 °С наблюдается полное завершение процессов фазовых трансформаций типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$, которое сопровождается структурными изменениями, обусловленными упорядочением структуры шпинели и уменьшении примесных фаз в виде оксида цинка.

Определение кинетики деградации $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитов было осуществлено путем проведения серии экспериментов, включающих в себя выдержку наноструктур в модельном буферном растворе, имитирующем воздействие физиологической среды. В качестве модельного раствора использовался фосфатно-солевой буферный раствор (PBS), широко применяемый в биохимических и клеточных исследованиях для работы с белками и другими биомолекулами. Данный раствор имитирует условия внутренней среды организма и обеспечивает поддержание стабильного уровня кислотности, соответствующего физиологической норме ($\text{pH} = 7,4$). Эксперименты проводились при двух температурных режимах 25 °С и 45 °С, поддержание температуры модельных буферных растворов в течение всего времени эксперимента проводилось с использованием шейкера-инкубатора IKA KS 3000ic control (IKA, Штауффен-им-Брайсгау, Германия). Определение массы было осуществлено, однако ее изменения в процессе экспериментов были незначительны и находились в пределах допустимых погрешностей, так как используемая среда не является агрессивной, в результате чего процессы коррозии протекают медленнее, что приводит к малым изменениям массы. Время экспериментов составляло 7 дней, контроль проб с целью выявления структурных изменений, связанных с воздействием буферного раствора и процессами окисления был осуществлен путем измерения рентгеновских дифрактограмм исследуемых образцов после 1, 3, 5 и 7 дней нахождения образцов нанокompозитов в модельном растворе. Выбор температурных режимов тестирования обусловлен возможностью оценки кинетики деградации нанокompозитов в условиях хранения и эксплуатации в гипертермических исследованиях. На рисунке 1б приведено изображение размещения образцов в шейкере-инкубаторе и их внешний вид в модельном буферном растворе.



а)



б)

Рисунок 1. (а) Схематичное представление основных этапов синтеза; (б) Эксперименты на оценку коррозионной стойкости $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитов в модельном буферном растворе

Определение изменений структурных параметров исследуемых нанокompозитов в зависимости от времени и температуры воздействия модельных растворов было проведено с применением метода рентгеновской дифракции. Съёмка рентгеновских дифрактограмм была выполнена на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия). Съёмка дифрактограмм проводилась в геометрии Брегг – Брентано в угловом диапазоне $2\theta=20-100^\circ$, с шагом $0,05^\circ$. Определение фазового состава и структурных параметров осуществлялось в программном коде DiffracEVA v.4.2, для определения фаз использовалась базы данных PDF-2 (2016).

Определение степени инверсии (δ), характеризующей распределение катионов в окто- и тетраэдрических позициях шпинельной кристаллической решетки, а также изменение их положений при вариации фазового состава оценивалось с применением данных, полученных с использованием метода рентгеноструктурного анализа. Для определения использовались значения интегральных интенсивностей (площадей рефлексов) дифракционных рефлексов (220), (400), (440), наиболее чувствительных к изменению и перераспределению катионов в окто- и тетраэдрических позициях.

Результаты и обсуждение

Эксперименты, направленные на изучение кинетики деградации нанокompозитов, были проведены путем размещения нанокompозитов в модельных растворах при температурах 25 °C и 45 °C в течение временного диапазона от 1 до 7 дней.

В качестве основного метода характеристики оценки структурных изменений, вызванных взаимодействием компонент модельных растворов и нанокompозитами был применен метод рентгеноструктурного анализа. Результаты оценки кинетики изменения структурных свойств нанокompозитов в зависимости от времени нахождения в модельной среде при различных температурных режимах приведены на рисунках 2–3 в качестве образца сравнения был выбран порошок оксида железа Fe_3O_4 , используемый для синтеза нанокompозитов, также отожженный при температуре 1000 °C, с целью инициализации фазовых трансформаций типа $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Выбор данного порошка для сравнения был сделан с целью сравнения кинетики деградации нанокompозитов с оксидом железа, который также рассматривается как один из материалов для магнитной гипертермии.

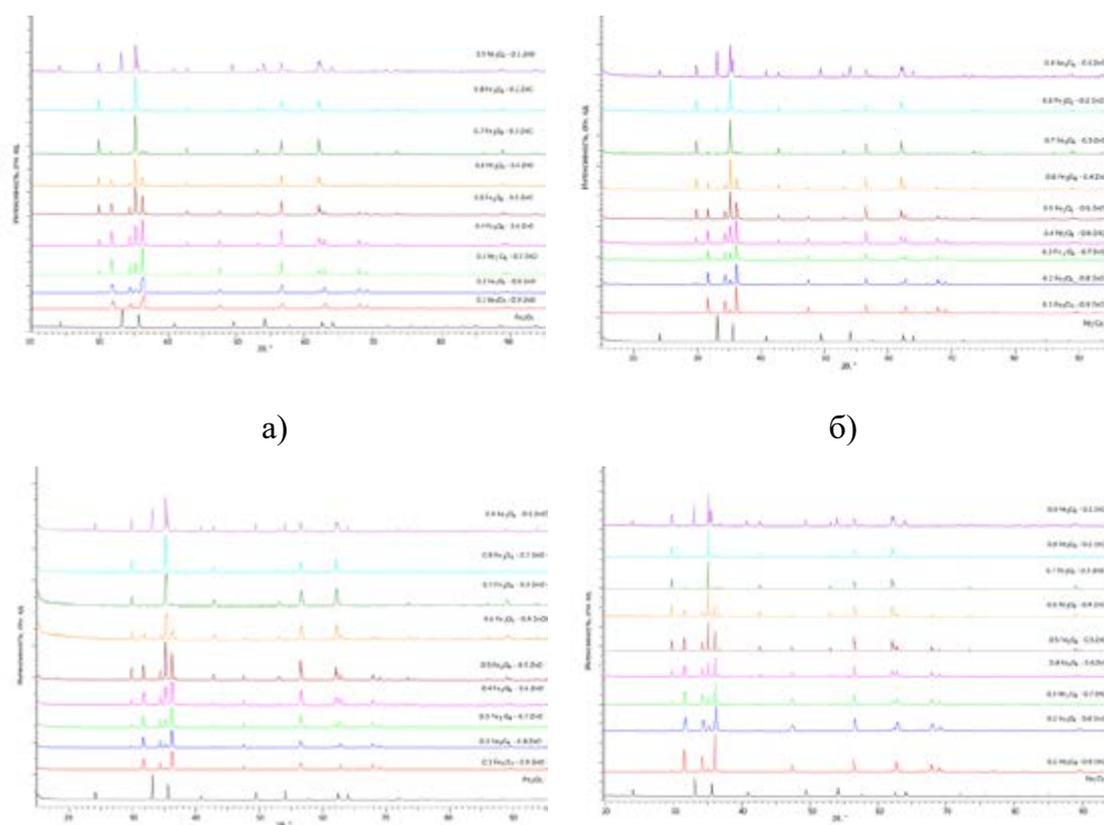
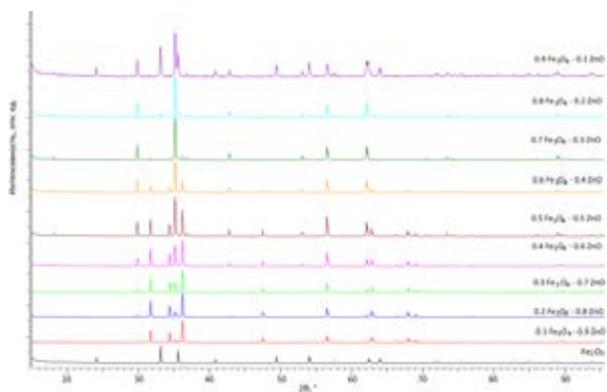
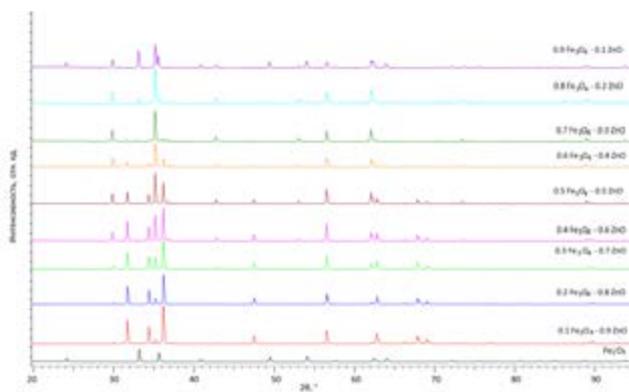


Рисунок 2. Результаты рентгеновской дифракции исследуемых $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитов при нахождении их в буферном модельном растворе PBS при температуре 25 °C: а) после 1 дня испытаний; б) после 3 дней испытаний; в) после 5 дней испытаний; г) после 7 дней испытаний

Общий вид представленных дифрактограмм исследуемых образцов нанокompозитов отражает основные изменения, обусловленные коррозионными процессами, протекающими при взаимодействии наночастиц с модельным буферным раствором, которые выражаются в изменении формы и интенсивности дифракционных рефлексов, без формирования дополнительных рефлексов, свидетельствующих о появлении новых фаз в составе нанокompозитов. Подобные изменения формы дифракционных рефлексов, связанные с формированием асимметрии рефлексов, обусловлены накоплением структурных дефектов, связанных с перераспределением катионов, локальными искажениями координационных полиэдров и нарушением дальнего порядка за счет формирования точечных дефектов и кислородных вакансий [16,17]. При этом характер структурных изменений носит явно выраженный временной характер, обусловленный накоплением структурных искажений при увеличении времени контакта образцов со средой. Также следует отметить, что отсутствие появления новых дифракционных рефлексов, характерных для примесных или ферригидритных фаз в составе нанокompозитов, обусловленных процессами окисления и изменений кристаллохимического состояния шпинельной фазы, свидетельствует о малом влиянии буферного раствора PBS на окислительные процессы, а также влияние вариации фазового состава нанокompозитов на устойчивость к внешним окислительным процессам, связанным с длительным пребыванием в среде.



а)



б)

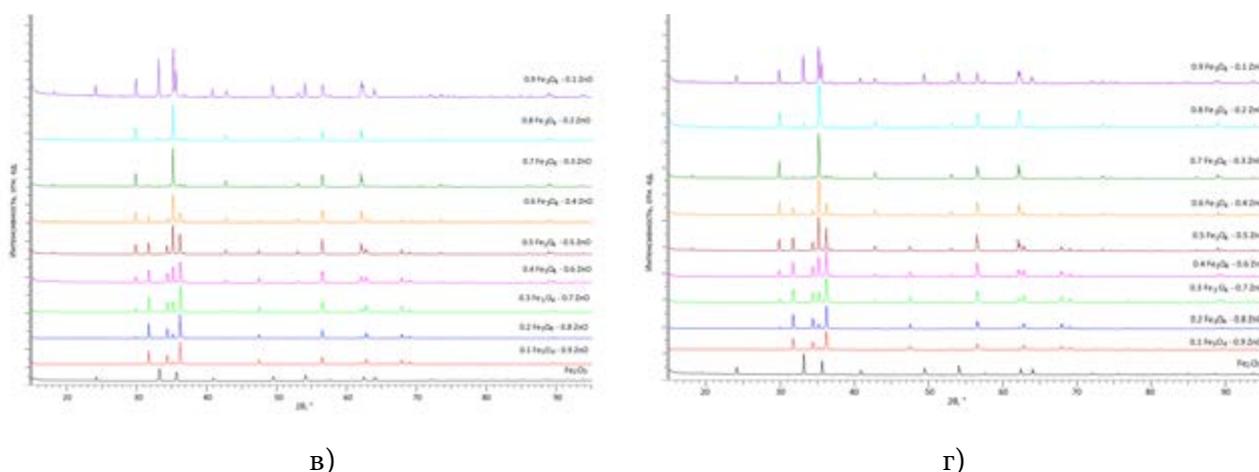


Рисунок 3. Результаты рентгеновской дифракции исследуемых $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитов при нахождении их в буферном модельном растворе PBS при температуре 45 °C: а) после 1 дня испытаний; б) после 3 дней испытаний; в) после 5 дней испытаний; г) после 7 дней испытаний

Следует отметить, что увеличение температуры буферного модельного раствора с 25 °C до 45 °C также не приводит к формированию дополнительных рефлексов, характерных для примесных включений в составе нанокompозитов, однако степень структурных изменений, характеризующихся увеличением асимметрии дифракционных рефлексов и изменение их интенсивности свидетельствует об усилении деформационных искажений и активизации процессов окисления в условиях воздействия буферного раствора и увеличения времени экспозиции.

На рисунке 4 приведены результаты оценки содержания аморфных включений в образцах $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитов в зависимости от времени нахождения в буферном растворе PBS. Данные были рассчитаны с использованием полученных значений степени кристалличности до и после выдержки образцов в модельных растворах с последующим сравнением данных и вычислением разности изменений, отражающих образование областей разупорядочения за счет разрушения полиэдров и потере дальнего порядка в кристаллической решетке.

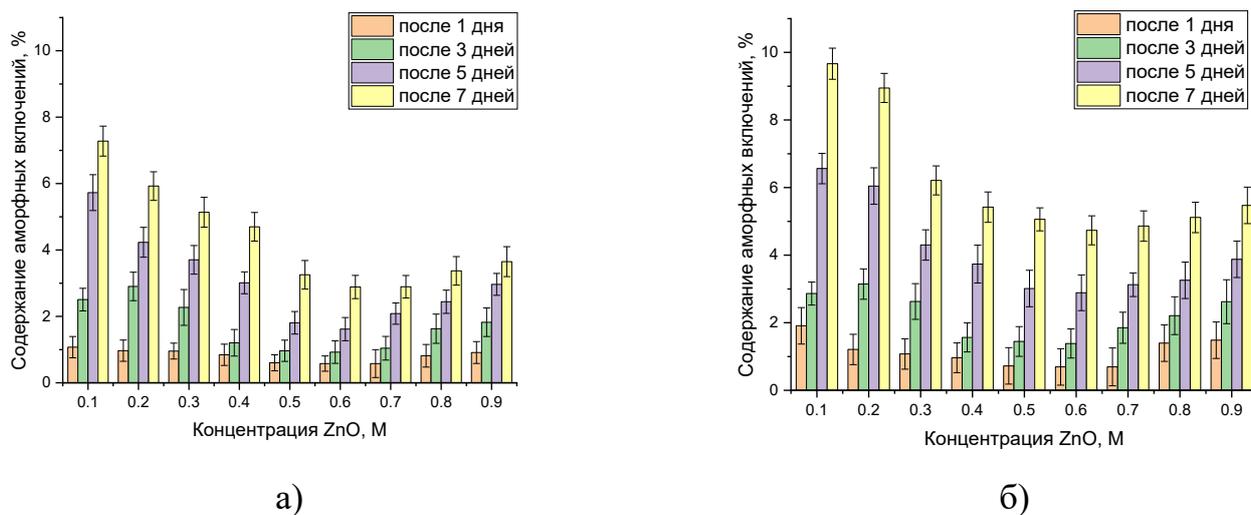


Рисунок 4. Результаты оценки содержания аморфных включений, образующихся в процессе деградации в буферном растворе PBS: а) при температуре 25 °С; б) при температуре 45 °С

При температуре 25 °С во всём диапазоне концентраций вариации соотношения компонентов в составе нанокompозитов наблюдается постепенный рост содержания аморфных включений с увеличением времени выдержки в растворе PBS. Для образцов с низкой концентрацией ZnO (0,1 – 0,3 М) величина аморфной фазы более выражена в сравнении с результатами с более высокой концентрацией ZnO в состав а и составляет порядка 6 – 7 % после 7 суток экспозиции. Подобные изменения обусловлены эффектами окисления, связанными с наличием в структуре нанокompозитов фазы гематита, наличие которой усиливает процессы структурной деградации за счет окисления и накопления продуктов коррозии.

По мере увеличения концентрации ZnO до 0,4–0,6 М наблюдается умеренное снижение доли аморфных включений, что свидетельствует о сравнительно высокой структурной стабильности шпинельной фазы $ZnFe_2O_4$ и ограниченном характере деградационных процессов при комнатной температуре. В области высоких концентраций ZnO (0,7–0,9 М) содержание аморфной фазы несколько увеличивается, однако остаётся на умеренном уровне, что указывает на то, что при 25 °С деградационные процессы носят преимущественно поверхностный характер и не приводят к масштабной аморфизации материала.

При температуре 45 °С характер деградации существенно изменяется. Уже после 3 суток выдержки наблюдается значительное увеличение содержания аморфных включений по сравнению с условиями 25 °С. Для образцов с низким содержанием ZnO доля аморфной фазы возрастает до ~5–7 %, а после 7 суток достигает значений порядка 9–10 % (в образцах, в которых присутствуют включения в виде фазы гематита). Для образцов с концентрацией ZnO равной 0,3–0,6 М наблюдается менее выраженные

изменения структурной деградации, связанные с аморфизацией, что свидетельствует о том, что для данных наноструктур достигается оптимальное сочетание шпинельной и гексагональной фаз, обеспечивающих максимальное число активных межфазных границ, на которых при повышенных температурах происходит сдерживание процессов окисления.

В области высоких концентраций ZnO (0.7–0.9 M) также наблюдается заметный рост доли аморфной фазы, однако его абсолютные значения несколько ниже, чем для образцов, содержащих включения фазы гематита. Это может быть обусловлено доминированием более химически устойчивой гексагональной фазы ZnO, менее подверженной аморфизации в условиях воздействия PBS.

Сравнение результатов при 25 °C и 45 °C показывает, что температура является ключевым фактором, определяющим интенсивность образования аморфных включений в процессе деградации. Повышение температуры приводит к активации диффузионных процессов, усилению взаимодействия поверхности наночастиц с компонентами буферного раствора и ускорению разрушения дальнего кристаллического порядка в приграничных и дефектных областях [18,19].

На рисунке 5 приведены результаты оценки степени инверсии исследуемых образцов $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитов в зависимости от времени нахождения в буферном растворе при температурах 25 °C и 45 °C. Изучение эффекта инверсии направлено на определение изменений катионного распределения в составе нанокompозитов, которое является прямым подтверждением структурных изменений в образцах при их деградации и последующем разупорядочении в результате длительного контакта со средой. При этом использование данной величины позволяет оценить влияние вариации фазового состава на устойчивость нанокompозитов к процессам деструкции.

Согласно представленным данным, в случае увеличения времени нахождения нанокompозитов в модельном буферном растворе при температуре 25 °C изменение величины степени инверсии изменяется незначительно, при сохранении тренда к увеличению δ с ростом времени выдержки, однако данные изменения минимальны, что указывает на высокую структурную стабильность шпинельной фазы ZnFe_2O_4 , что свидетельствует об отсутствии интенсивных процессов катионной миграции и фазовой деградации. При этом следует отметить, что в случае температуры среды 25 °C воздействие среды модельного раствора оказывает ограниченное влияние на кристаллохимическое состояние шпинели, а перераспределение катионов носит локальный и слабовыраженный характер, который наиболее проявляется при времени экспозиции 7 дней, а также для образцов с включениями в виде фазы гематита, которая более подвержена структурной деградации чем включения оксида цинка. Также следует отметить, что вне зависимости от начального значения степени инверсии для образцов с различным фазовым составом, общий тренд наблюдаемых изменений свидетельствует о том, что процессы окисления, протекающие в структуре нанокompозитов обусловлены увеличением катионного перераспределения и, как следствие, росту катионного беспорядка в структуре.

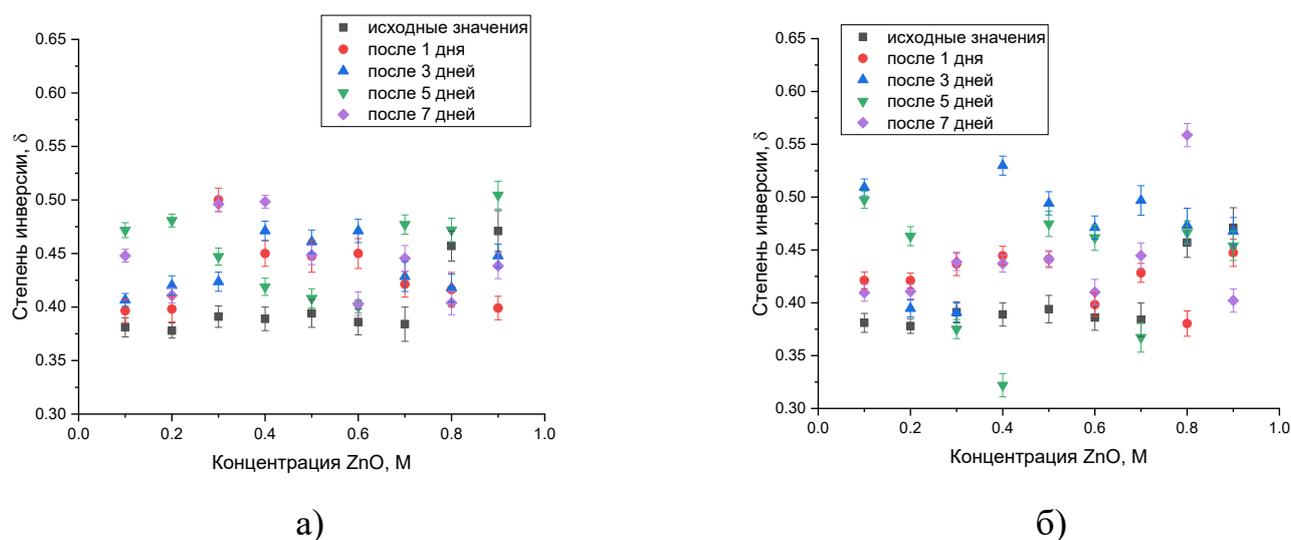


Рисунок 5. Результаты оценки изменений степени инверсии в $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитах в зависимости от времени нахождения в модельном буферном растворе: а) при температуре 25 °С; б) при температуре 45 °С

В экспериментах при размещении нанокompозитов в буферном модельном растворе при температуре 45 °С, изменения степени инверсии имеют более выраженный характер в зависимости от времени экспозиции. При этом заметный рост степени инверсии наблюдается после 3–5 суток пребывания в растворе PBS, в максимальные изменения наблюдаются после 7 суток. Также следует отметить, что наиболее выраженные изменения наблюдаются для образцов, содержащих включения фазы гематита, а также для образцов, в которых содержание шпинельной фазы ZnFe_2O_4 минимально, и присутствует в виде мелкодисперсных включений, подверженных более интенсивному влиянию поверхностных и интерфейсных дефектов. Следует отметить, что рост степени инверсии при изменении температуры модельного раствора обусловлен интенсификацией активации диффузионных процессов ионов Fe_3^+ и Zn_2^+ , а также усилением дефектных и гидратационных процессов на межфазных границах. Увеличение температуры способствует снижению энергетических барьеров для катионной миграции и стабилизации более инверсных, термодинамически выгодных конфигураций шпинельной структуры, что приводит к перестройке кристаллической решетки [20], а также накоплению дефектных включений и искажению координационных полиэдров. Также свой вклад вносят процессы взаимодействия поверхности наночастиц с компонентами буферного раствора, что может приводить к локальным искажениям координационного окружения катионов и дальнейшему перераспределению ионов Fe_3^+ и Zn_2^+ между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями.

Сопоставление результатов оценки содержания аморфных включений с данными по изменению степени инверсии шпинельной фазы ZnFe_2O_4 позволяет установить

их прямую причинно-следственную взаимосвязь. Во всех исследуемых образцах рост доли аморфной составляющей сопровождается увеличением степени инверсии δ , что указывает на единый механизм структурной деградации, включающий катионную миграцию, дефектообразование и частичное разрушение дальнего кристаллического порядка.

При температуре 25 °C, где содержание аморфных включений возрастает умеренно и не превышает нескольких процентов даже после 7 суток выдержки в PBS, изменения степени инверсии также носят ограниченный характер. Наблюдаемая слабая тенденция к росту δ коррелирует с локальной аморфизацией в приповерхностных и межфазных областях $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, не оказывая существенное влияние на объемные изменения в шпинельной структуре. В данных условиях катионное перераспределение реализуется преимущественно вблизи дефектных областей, что приводит к формированию частично инверсных, но структурно стабильных конфигураций шпинели. При повышенной температуре 45 °C наблюдается значительно более выраженный рост содержания аморфной фазы, который сопровождается резким увеличением степени инверсии δ , достигающей максимальных значений для образцов с пониженным весовым вкладом шпинельной фазы. Это свидетельствует о том, что аморфизация структуры облегчает катионную миграцию между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями за счёт разрушения локальных координационных связей и снижения энергетических барьеров для перестройки кристаллохимического состояния шпинели.

Установлено увеличение содержания аморфной фазы и рост степени инверсии являются взаимосвязанными проявлениями механизмов деградации. Аморфизация структуры снижает кристаллохимическую устойчивость шпинельной фазы ZnFe_2O_4 и способствует дальнейшему перераспределению катионов, тогда как рост степени инверсии отражает глубину этих структурных изменений.

На рисунке 6 приведена схема, отражающая основные механизмы структурной деградации, вызванные коррозионными процессами при нахождении $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитов в модельном буферном растворе. Анализ экспериментальных данных показывает, что деградационные процессы в исследуемых нанокompозитах имеют комплексный характер и обусловлены взаимосвязанными изменениями фазового состава, кристаллохимического состояния шпинельной фазы ZnFe_2O_4 и степени её инверсии. Эти процессы активируются в условиях воздействия жидкой среды, повышенной температуры и длительного времени экспозиции и могут существенно влиять на функциональные свойства материала.



Рисунок 6. Основные механизмы коррозии в $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозитах

Одним из ключевых механизмов деградации является термо- и средо-индуцированная миграция катионов Fe_3^+ и Zn_2^+ между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями шпинельной решётки. Повышение температуры и наличие буферного раствора способствуют снижению энергетических барьеров для катионной диффузии, что приводит к постепенному росту степени инверсии δ . Увеличение доли ионов Fe_3^+ в тетраэдрических позициях сопровождается усилением катионного беспорядка и отклонением кристаллохимической структуры от исходного метастабильного состояния. Такой процесс носит необратимый или слабообратимый характер и является одним из ранних признаков структурной деградации шпинельной фазы [21]. В свою очередь, рост степени инверсии тесно связан с увеличением концентрации структурных дефектов, включая кислородные вакансии, локальные искажения координационных полиэдров и нарушения дальнего порядка. Формирование и накопление дефектов обусловлено как межфазными напряжениями на границах $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, так и взаимодействием поверхности наночастиц с компонентами буферного раствора. Повышенная дефектность снижает структурную устойчивость шпинели и облегчает дальнейшую катионную перестройку, усиливая деградационные процессы [22]. Также следует отметить, что поверхностная гидратация, адсорбция ионов из раствора и изменение локального координационного окружения катионов могут также приводить к дестабилизации поверхностных слоёв, что в свою очередь стимулирует рост степени инверсии как способ снижения свободной энергии системы.

Заключение

Результаты экспериментов, моделирующих воздействие буферного раствора PBS на структуру нанокompозитов, свидетельствуют о том, что исследуемые нанокompозиты обладают удовлетворительной устойчивостью к воздействию физиологической среды при умеренных температурах, а выявленные температурно-зависимые изменения степени инверсии следует учитывать при оценке их долговременной структурной стабильности и функциональных свойств, в том числе в контексте магнитной гипертермии и биомедицинских применений.

Сопоставление результатов оценки содержания аморфных включений с данными по изменению степени инверсии шпинельной фазы ZnFe_2O_4 показывает их прямую взаимосвязь и указывает на единый механизм структурной деградации нанокompозитов. Рост доли аморфной составляющей сопровождается увеличением степени инверсии δ , что отражает усиление катионной миграции и дефектообразования в структуре шпинели. При температуре 25 °C данные процессы носят ограниченный характер и локализуются преимущественно в приповерхностных и межфазных областях, что приводит лишь к незначительному росту δ . При повышенной температуре 45 °C увеличение содержания аморфных включений становится существенно более выраженным и коррелирует с резким ростом степени инверсии, особенно в диапазоне концентраций ZnO , соответствующем максимальному числу межфазных границ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. Это свидетельствует о том, что аморфизация структуры снижает кристаллохимическую устойчивость шпинельной фазы и облегчает перераспределение катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, приводя к формированию более инверсных и дефектных состояний. Таким образом, увеличение содержания аморфной фазы и рост степени инверсии являются взаимосвязанными проявлениями деградационных процессов, определяющих эволюцию структурного состояния и функциональных свойств исследуемых нанокompозитов.

Благодарность

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (№ BR28713365).

Список литературы

1. Raturi, P. et al., Ferrite nanoparticles for sensing applications, *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, pp. 151-187 (2023). https://doi.org/10.1007/978-981-99-2583-4_9
2. Zhang, J. et al., ZnFe_2O_4 nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing property for acetone, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, pp. 55-62 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.040>
3. Jeyadevan, B. et al., Polyol process for Fe-based hard(FeCo - FePt) and soft(FeCo) magnetic nanoparticles, *IEEE Transactions on Magnetics*, 42(10), pp. 3030-3035 (2006). <https://doi.org/10.1109/tmag.2006.880149>

4. Can, M.M., Coşkun, M. and Firat, T., A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), using ferromagnetic resonance, *Journal of Alloys and Compounds*, 542, pp. 241-247 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.091>
5. Salih, S.J. and Mahmood, W.M., Review on magnetic spinel ferrite (MFe_2O_4) nanoparticles: From synthesis to application, *Heliyon*, 9(6), pp. 1-10 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>
6. Céspedes, E. et al., Bacterially synthesized ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia applications, *Nanoscale*, 6(21), pp. 12958-12970 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4nr03004d>
7. Sharifi, I., Shokrollahi, H. and Amiri, S., Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(6), pp. 903-915 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.017>
8. Kobayashi, T., Cancer hyperthermia using magnetic nanoparticles, *Biotechnology Journal*, 6(11), pp. 1342-1347 (2011). <https://doi.org/10.1002/biot.201100045>
9. Lemine, O.M. et al., Comparative heating efficiency of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and nickel ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia application, *Ceramics International*, 46(18), pp. 28821-28827 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.047>
10. Li, R. et al., Corrosion at nanoscale: Insights from nanoscale zero-valent iron (NZVI) oxidation, *ACS ES&T Engineering*, 5(12), pp. 3198-3207 (2025). <https://doi.org/10.1021/acsestengg.5c00198>
11. Yaohan, D. et al., Strength degradation of a ferrite-bainite weathering steel subjected to corrosion fatigue environment, *Corrosion Science*, 208, p. 110690 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110690>
12. Ansari F. A. et al., Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 7(2), pp. 126-150 (2018). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2>
13. Ma, I.A. et al., A concise review on corrosion inhibitors: Types, mechanisms and electrochemical evaluation studies, *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(1), pp. 241-268 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00547-0>
14. Wang, J. et al., Corrosion resistant coating with passive protection and self-healing property based on Fe_3O_4 -MBT nanoparticles, *Corrosion Communications*, 7, pp. 1-11 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.12.005>
15. Kaliyekperova, K.B. et al., Synthesis and investigation of the applicability of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanoparticles as a basis for hyperthermic studies, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 11, p. 101195 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2025.101195>
16. Dolabella, S. et al., Lattice strain and defects analysis in nanostructured semiconductor materials and devices by high-resolution x-ray diffraction: Theoretical and practical aspects, *Small Methods*, 6(2), p. 2100932 (2021). <https://doi.org/10.1002/smt.202100932>
17. Robinson, I. and Harder, R., Coherent X-ray diffraction imaging of strain at the nanoscale, *Nature Materials*, 8(4), pp. 291-298 (2009). <https://doi.org/10.1038/nmat2400>
18. Stepan, T. et al., Effect of nanoparticle size on the near-surface pH-distribution in aqueous and carbonate buffered solutions, *Electrochimica Acta*, 409, p. 139923 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139923>

19. Hotze, E.M., Phenrat, T. and Lowry, G.V., Nanoparticle Aggregation: Challenges to understanding transport and reactivity in the environment, *Journal of Environmental Quality*, 39(6), pp. 1909-1924 (2010). <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0462>

20. Chen, Y. et al., Interfacial reconstruction via A-site cationic inversion: Unlocking superior PMS activation in CO/MN Spinels for advanced water decontamination, *Applied Surface Science*, 709, p. 163844 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163844>

21. Zhao, Q. et al., Spinels: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond, *Chemical Reviews*, 117(15), pp. 10121-10211 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>

22. Tatarchuk, T., Studying the defects in spinel compounds: Discovery, formation mechanisms, classification, and influence on catalytic properties, *Nanomaterials*, 14(20), p. 1640 (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14201640>

К.Б. Калиекперова^{*1,2}, Р.И. Шакирзянов¹, Д.И. Тишкевич³, А.Ж. Жақсылық⁴

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті КЕАҚ, Астана, Қазақстан

²ҚРАЭА Ядролық физика институты ШЖҚ РМК, Алматы, Қазақстан

³«Беларусь Ұлттық ғылым академиясының материалтану ғылыми-практикалық орталығы»
МФПК, Минск, Беларусь

⁴Қазақ ұлттық аграрлық зерттеу университеті КЕАҚ, Алматы, Қазақстан
(E-mail: kaliekperova_kb_1@enu.kz, shakirzyanov_ri@enu.kz, dashachushkova@gmail.com, ag.vet21@gmail.com)

(1-x)Fe₃O₄ – xZnO нанокompозиттеріндегі фазалық құрамның өзгеруінің коррозия механизмдерінің тежелуіне әсерін зерттеу

Аңдатпа. Мақалада $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ нанокompозиттерінің фазалық құрамының өзгеруінің нанобөлшектер дененің физиологиялық ортасын модельдейтін модельдік фосфат буферлік ерітінділерімен жанасқан кезде пайда болатын коррозия процестеріне төзімділікке әсерін зерттеу нәтижелері ұсынылған. 25 °C және 45 °C температурадағы нәтижелерді салыстырмалы талдау сұйық ортадағы шпинель фазасының құрылымдық өзгерістер дәрежесін басқаратын анықтаушы фактор температура болып табылады деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Бөлме температурасында нанокompозиттер жоғары кристалдық химиялық тұрақтылықты көрсетеді, ал 45 °C температурада катиондардың таралуының біртіндеп эволюциясы байқалады, бұл инверсия дәрежесінің артуына және ZnFe_2O_4 шпинелінің құрылымында катиондық бұзылыстың артуына әкеледі. Жүргізілген зерттеулер барысында аморфты фаза құрамының артуы шпинель фазасының инверсия дәрежесінің тіркелген артуымен және катиондық бұзылыстың өсуімен корреляцияланатыны анықталды, бұл катион миграциясын, ақаудың пайда болуын және құрылымның ішінара аморфттануын қамтитын бірыңғай деградация механизмін көрсетеді. Сонымен қатар, тіпті ең ауыр ыдырау жағдайларында да (45 °C, 7 күн) аморфты

қосындылардың жалпы үлесі шектеулі болып қалады, бұл зерттелген нанокөмірлердің қанағаттанарлық құрылымдық тұрақтылығын растайды.

Түйін сөздер: нанобөлшектер, коррозия, құрылымдық деградация, бұзылыс, инверсия

**К.В. Калиекперова^{*1,2}, Р.И. Шакирзянов¹, Д.И. Тишкевич³,
А.Ж. Жақсылық⁴**

¹*NJSC L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

²*RSE on the REM Institute of Nuclear Physics of the ARKAE, Almaty, Kazakhstan*

³*SSPA "Scientific and Practical Center of NAS of Belarus for Materials Science", Minsk, Belarus*

⁴*NJSC Kazakh National Agrarian Research University, Almaty, Kazakhstan*

(E-mail: kaliekperova_kb_1@enu.kz, shakirzyanov_ri@enu.kz, dashachushkova@gmail.com, ag.vet21@gmail.com)

Study of the influence of phase composition variation in $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ nanocomposites on the inhibition of corrosion mechanisms

Abstract. The paper presents the results of studies of the influence of changes in the phase composition of $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{ZnO}$ nanocomposites on the resistance to corrosion processes that occur when nanoparticles come into contact with model phosphate buffer solutions that simulate the physiological environment of the body. A comparative analysis of the results at 25 °C and 45 °C makes it possible to conclude that temperature is the determining factor controlling the degree of structural changes of the spinel phase in a liquid medium. At room temperature, the nanocomposites exhibit high crystal chemical stability, whereas at 45 °C, a gradual evolution of the cation distribution, leading to an increase in the inversion degree and an increase in cationic disorder in the structure of ZnFe_2O_4 spinel, is observed. During the conducted studies, it was established that the growth in the content of the amorphous phase correlates with the recorded increase in the degree of inversion of the spinel phase and the growth of cationic disorder, which indicates a single degradation mechanism, including cation migration, defect formation, and partial amorphization of the structure. Moreover, even under the most severe degradation conditions (45 °C, 7 days), the total proportion of amorphous inclusions remains limited, which confirms the satisfactory structural stability of the studied nanocomposites.

Keywords: nanoparticles, corrosion, structural degradation, disorder, inversion

References

1. Raturi, P. et al., Ferrite nanoparticles for sensing applications, *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, pp. 151-187 (2023). https://doi.org/10.1007/978-981-99-2583-4_9
2. Zhang, J. et al., ZnFe_2O_4 nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing property for acetone, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, pp. 55-62 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.040>

3. Jeyadevan, B. et al., Polyol process for Fe-based hard(FCT-FePt) and soft(FeCo) magnetic nanoparticles, IEEE Transactions on Magnetics, 42(10), pp. 3030-3035 (2006). <https://doi.org/10.1109/tmag.2006.880149>
4. Can, M.M., Coşkun, M. and Firat, T., A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), using ferromagnetic resonance, Journal of Alloys and Compounds, 542, pp. 241-247 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.091>
5. Salih, S.J. and Mahmood, W.M., Review on magnetic spinel ferrite (MFe_2O_4) nanoparticles: From synthesis to application, Heliyon, 9(6), pp. 1-10 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16601>
6. Céspedes, E. et al., Bacterially synthesized ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia applications, Nanoscale, 6(21), pp. 12958-12970 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4nr03004d>
7. Sharifi, I., Shokrollahi, H. and Amiri, S., Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324(6), pp. 903-915 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.017>
8. Kobayashi, T., Cancer hyperthermia using magnetic nanoparticles, Biotechnology Journal, 6(11), pp. 1342-1347 (2011). <https://doi.org/10.1002/biot.201100045>
9. Lemine, O.M. et al., Comparative heating efficiency of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and nickel ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia application, Ceramics International, 46(18), pp. 28821-28827 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.047>
10. Li, R. et al., Corrosion at nanoscale: Insights from nanoscale zero-valent iron (NZVI) oxidation, ACS ES&E Engineering, 5(12), pp. 3198-3207 (2025). <https://doi.org/10.1021/acsestengg.5c00198>
11. Yaohan, D. et al., Strength degradation of a ferrite-bainite weathering steel subjected to corrosion fatigue environment, Corrosion Science, 208, p. 110690 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110690>
12. Ansari F. A. et al., Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review, International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 7(2), pp. 126-150 (2018). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-2>
13. Ma, I.A. et al., A concise review on corrosion inhibitors: Types, mechanisms and electrochemical evaluation studies, Journal of Coatings Technology and Research, 19(1), pp. 241-268 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00547-0>
14. Wang, J. et al., Corrosion resistant coating with passive protection and self-healing property based on Fe_3O_4 -MBT nanoparticles, Corrosion Communications, 7, pp. 1-11 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.12.005>
15. Kaliyekperova, K.B. et al., Synthesis and investigation of the applicability of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanoparticles as a basis for hyperthermic studies, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 11, p. 101195 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2025.101195>
16. Dolabella, S. et al., Lattice strain and defects analysis in nanostructured semiconductor materials and devices by high-resolution x-ray diffraction: Theoretical and practical aspects, Small Methods, 6(2), p. 2100932 (2021). <https://doi.org/10.1002/smt.202100932>
17. Robinson, I. and Harder, R., Coherent X-ray diffraction imaging of strain at the nanoscale, Nature Materials, 8(4), pp. 291-298 (2009). <https://doi.org/10.1038/nmat2400>

18. Stepan, T. et al., Effect of nanoparticle size on the near-surface pH-distribution in aqueous and carbonate buffered solutions, *Electrochimica Acta*, 409, p. 139923 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139923>

19. Hotze, E.M., Phenrat, T. and Lowry, G.V., Nanoparticle Aggregation: Challenges to understanding transport and reactivity in the environment, *Journal of Environmental Quality*, 39(6), pp. 1909-1924 (2010). <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0462>

20. Chen, Y. et al., Interfacial reconstruction via A-site cationic inversion: Unlocking superior PMS activation in CO/MN Spinel for advanced water decontamination, *Applied Surface Science*, 709, p. 163844 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163844>

21. Zhao, Q. et al., Spinel: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond, *Chemical Reviews*, 117(15), pp. 10121-10211 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>

22. Tatarchuk, T., Studying the defects in spinel compounds: Discovery, formation mechanisms, classification, and influence on catalytic properties, *Nanomaterials*, 14(20), p. 1640 (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14201640>

Сведения об авторах:

Калиекперова К.Б. – автор для корреспонденции, докторант PhD кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.

Шакирзянов Р.И. – к.ф.-м.н., младший научный сотрудник, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан.

Тишкевич Д.И. – к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь.

Жақсылық А.Ж. – докторант PhD, Казахский национальный аграрный исследовательский университет, Алматы, Казахстан.

Калиекперова К.Б. – хат-хабар авторы, PhD докторант, Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар кафедрасы, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.

Шакирзянов Р.И. – физика-математика ғылымдарының кандидаты, кіші ғылыми қызметкері, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан.

Тишкевич Д.И. – физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент, аға ғылыми қызметкер, магниттік пленка физикасы зертханасы, «Беларусь Ұлттық ғылым академиясының материалтану ғылыми-практикалық орталығы» мемлекеттік ғылыми-өндірістік бірлестігі, Минск, Беларусь.

Жақсылық А.Ж. – PhD докторант, Қазақ ұлттық аграрлық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан.

Kaliyekperova K.B. – the corresponding author, PhD student, Department of Nuclear Physics, New Materials and Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.

Shakirzyanov R.I. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Junior Researcher, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.

Tishkevich D.I. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, Laboratory of Magnetic Film Physics, State Scientific and Production Association "Scientific and Practical Center for Materials Science of the National Academy of Sciences of Belarus", Minsk, Belarus.

Zhaksylyk A.Zh. – PhD student, Kazakh National Agrarian Research University, Almaty, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).