

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

**Шаненков Иван Игоревич**

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА  
С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЭПСИЛОН ФАЗЫ  
В ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СТРУЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

05.14.12 – Техника высоких напряжений

05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук  
Сивков Александр Анатольевич

Томск – 2018

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	9
1.1 Введение в проблему изучения оксидов железа и эpsilon фазы .....	9
1.2 Основные этапы исследований $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и перспективы развития .....	11
1.3 Основные способы синтеза фазы $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
1.4 Магнитные, магнитоэлектрические свойства и ферримагнитный резонанс $\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
1.5 Выводы по обзору .....	23
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	25
2.1 Экспериментальная высоковольтная установка для реализации плазмодинамического синтеза.....	25
2.2 Устройство и принцип действия КМПУ с железными электродами .....	27
2.3 Методики оценки влияния параметров системы ПДС на характеристики синтезируемых продуктов.....	31
2.3.1 Изменение концентрации кислорода в КР .....	31
2.3.2 Изменение энергетических параметров процесса ПДС.....	32
2.3.3 Изменение длительности импульса электропитания .....	32
2.3.4 Метод отсечки «хвостовой» части импульса тока .....	35
2.4 Сепарация дисперсных продуктов ПДС .....	36
2.4.1 Фракционное разделение в изопропиловом спирте .....	37
2.4.2 Дифференциально-барическая сепарация .....	37
2.5 Подготовка композитных образцов на основе порошков оксида железа для измерения спектров поглощения электромагнитного излучения .....	39
2.6 Методики аналитических исследований продуктов ПДС .....	41
<b>ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ПДС</b> .....	42
3.1 Влияние энергетических параметров процесса на продукты ПДС .....	42
3.2 Влияние концентрации кислорода на фазовый состав и структуру продуктов ПДС.....	64

3.3	Влияние длительности импульса электропитания на характеристики продуктов ПДС .....	73
3.4	Предварительная сепарация продуктов ПДС дифференциально-барическим методом .....	86
3.5	Исследование частотного режима работы КМПУ .....	91
3.6	Выводы по главе .....	99
<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА .....</b>		<b>101</b>
<b>ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗИРУЕМЫМИ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА .....</b>		<b>122</b>
5.1	Исследования абсорбционных свойств полых сферических частиц магнетита $Fe_3O_4$ .....	122
5.1.1	Получение и пробоподготовка образцов .....	123
5.1.2	Теоретические основы процессов поглощения ЭМИ .....	126
5.1.3	Результаты измерений спектров потерь на отражение .....	128
5.2	Исследования абсорбционных свойств ультрадисперсной фракции с преимущественным содержанием частиц эpsilon фазы $\epsilon-Fe_2O_3$ .....	134
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>		<b>137</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>		<b>139</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>		<b>154</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Электрофизические методы обработки, синтеза и получения в высокодисперсном состоянии металлов и их соединений, такие как искровые, дуговые, СВЧ-методы, пучково-плазменные, плазмохимические, электровзрывные и т.п., успешно развиваются в течение нескольких десятилетий. К их числу относится и плазмодинамический метод на основе сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа. Ускоритель генерирует импульсную сверхзвуковую струю электроразрядной плазмы, в которой происходит синтез и формирование высокодисперсных частиц материалов. Отличительной особенностью и преимуществом метода является то, что он реализуется при напряжении 1-5 кВ за короткое время порядка  $10^{-3}$  с и не требует использования высокого вакуума и давления. Скорость плазменного потока более 3 км/с обеспечивает высокую скорость распыления и кристаллизации материалов, что позволяет получать различные металлы и их соединения в нанодисперсном состоянии. Эти же преимущества позволяют синтезировать уникальные метастабильные фазы, к которым можно отнести эпсилон фазу оксида железа  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Большое внимание, уделяемое в последние 25 лет разработке методов синтеза этой модификации оксида железа, обусловлено рядом ее особенностей: 1) наибольшим значением коэрцитивной силы при комнатной температуре ( $\sim 28$  кЭ) среди всех известных простых оксидов металлов; 2) значительным ферромагнитным резонансом в миллиметровом диапазоне длин волн; 3) магнитоэлектрическими особенностями, которые не наблюдаются у других фаз простых оксидов металлов. Несмотря на то, что первые упоминания о данной фазе датируются 1930-ми годами, на сегодняшний день в мире насчитывается около 100 публикаций, авторы

которых заявляют о реализации синтеза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  преимущественно золь-гель методом (80% всех опубликованных работ). Этот метод, помимо известных достоинств, характеризуется большими временными затратами, малым выходом продукта и необходимостью последующей очистки от защитной матрицы из  $\text{SiO}_2$ , предназначенной для подавления роста кристаллов и фазовых переходов. Известно, что эpsilon фаза оксида железа может существовать только в наноразмерном состоянии при размерах кристаллитов менее 100 нм и переходит в гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) при температурах 700-800 °С. Эти особенности, как отмечается в литературе [1-4], являются основными препятствиями синтеза другими традиционными методами. Они же не позволяют достичь высокого выхода  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при использовании электрофизических методов на основе мощных высоковольтных источников и стационарных высокочастотных, искровых и дуговых разрядов из-за высоких температур в зоне реакции.

Метод прямого плазмодинамического синтеза (ПДС) позволяет получать метастабильные структуры в нанодисперсном состоянии за счет высоких градиентов давления и температуры, возникающих на свободной границе головного скачка уплотнения сверхзвуковой плазменной струи, а также высокой скорости распыления и кристаллизации материала в покоящейся газообразной среде при атмосферном давлении и комнатной температуре. Всё вышесказанное определяет актуальность проведения исследований и разработки нового электрофизического метода синтеза и получения дисперсных оксидов железа с высоким содержанием  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**Цель диссертационной работы** заключается в разработке метода прямого плазмодинамического синтеза дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon фазы в высоковольтной системе на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя, обеспечивающего генерацию электроразрядной железосодержащей плазмы.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ литературных источников и современного состояния проблемы получения эpsilon фазы оксида железа.
2. Разработка высоковольтной системы плазмодинамического синтеза на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя с железными электродами, обеспечивающего генерацию импульсных сверхзвуковых струй электроразрядной железосодержащей плазмы.
3. Исследование влияния энергетических параметров электропитания коаксиального магнитоплазменного ускорителя и газообразной среды на характеристики получаемых продуктов плазмодинамического синтеза.
4. Исследование влияния конструкционных и режимных параметров системы плазмодинамического синтеза на характеристики порошкообразных продуктов.

**Основная идея:** использование высоковольтного сильноточного электродугового разряда для создания условий перевода материала электродов (железо) в плазменное состояние с последующим гиперсверхзвуковым распылением в кислородсодержащей атмосфере, кристаллизацией и получением нано- и ультрадисперсных монокристаллических порошкообразных продуктов.

**Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработан метод прямого плазмодинамического синтеза дисперсных оксидов железа на основе импульсного сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа с железными электродами, обеспечивающий преимущественное получение уникальной нанокристаллической фазы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в составе гетерофазного продукта.
2. Разработаны схемные решения и установлены основные закономерности влияния режимных и энергетических параметров импульсного электропитания КМПУ на фазовый и гранулометрический состав оксидов железа плазмодинамического синтеза.

3. Определены условия и предложены механизмы образования нанодисперсной фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и микронной фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в виде полых сферических частиц в процессе истечения высокоскоростной струи железосодержащей плазмы в газообразную смесевую атмосферу  $\text{O}_2+\text{Ar}$  с различным содержанием кислорода.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Определены граничные условия и параметры системы (зарядная энергия – не менее 60 кДж, емкость накопителя – не менее 14,4 мФ, концентрация кислорода – не менее 80% при давлении  $10^5$  Па), обеспечивающие получение порошкообразных продуктов с преимущественным содержанием эpsilon фазы оксида железа (более 50 масс. %). Выход фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до 90 масс. % обеспечивается применением метода дифференциально-барической сепарации либо при введении в цепь разряда дополнительной индуктивности, либо при реализации «частотного» режима работы КМПУ.

2. Продукты плазмодинамического синтеза в виде полых сферических объектов могут быть использованы при изготовлении радиопоглощающих покрытий. Установлено, что гранулометрический состав частиц синтезированного порошка непосредственно влияет на положение максимума поглощения электромагнитного излучения. Полые сферические частицы с широким распределением по размерам характеризуются зоной эффективного поглощения (менее -10 дБ), шириной около 12 ГГц. Ультрадисперсная фракция с преобладанием  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеет максимум поглощения на частоте 130 ГГц.

**Реализация работы.** Результаты диссертационной работы реализованы в процессе выполнения научно-исследовательских работ в рамках бюджетного финансирования Российским фондом фундаментальных исследований международного проекта № 17-53-53038 «Плазмодинамический синтез магнитомягких оксидов железа» и проекта № 17-32-50070 «Исследования структуры и магнитных свойств ультрадисперсных порошков оксида железа, полученных методом

плазмодинамического синтеза», а также стипендиальной программой президента РФ для обучения аспирантов за рубежом (Цзилинский университет, КНР).

**Личный вклад автора:** планирование, постановка и проведение экспериментальных исследований, проведение аналитических исследований, анализ и обработка аналитических данных.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы представлены на таких конференциях и форумах как: «The 12<sup>th</sup> International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (Томск, 2015); 11 Международный форум стратегических технологий «The 11<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology 2016» (Новосибирск, 2016); «XIV International conference «Mössbauer spectroscopy and applications» (Казань, 2016); 5 международный конгресс «5<sup>th</sup> international congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE2016)» (Томск, 2016); «International conference on industrial engineering (ICIE-2017)» (Санкт-Петербург, 2017).

**Публикации:** по теме диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 3 из которых имеют квартиль Q1, 1 работа – Q2 и 1 статья – Q3.

**Структура и объем диссертации:** текст диссертационной работы изложен на 156 страницах, в том числе 61 рисунке, 14 таблицах. Список цитируемой литературы – 138 наименований. Основной текст разделен на введение, 5 глав и заключение.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Введение в проблему изучения оксидов железа и эpsilon фазы

Наноразмерные фазы оксидов железа привлекают значительное внимание научного сообщества из-за своих многообещающих свойств и широких областей применений [1-3]. Помимо различных технологических направлений, где они уже обширно используются (магнитные носители для записи и хранения информации, магнитная печать или ксерокопия, постоянные магниты [4-5]), оксиды железа также находят применение в области медицины (доставка лекарств, медицинская диагностика, ферромагнитные жидкости [6-13]), в военных технологиях (радиопоглощающие покрытия), при изготовлении сердечников электрических машин и трансформаторов. Это стало возможным благодаря сочетанию отличных магнитных свойств (суперпарамагнетизм, высокая намагниченность насыщения) и выдающихся биохимических характеристик (нетоксичность, биоразлагаемость, биосовместимость). Оксиды железа играют важную роль для проведения теоретических исследований (квантовое туннелирование, эффекты межчастичных магнитных взаимодействий между наночастицами и т.д.), где они используются в качестве модельных систем для изучения свойств наноразмерных объектов, которые не наблюдаются в их объёмных аналогах [14].

Оксиды железа являются наиболее распространенными соединениями железа, которые встречаются в природе и могут быть легко синтезированы. На сегодняшний день известно семь кристаллических негидратированных фаз в системе железо-кислород [4, 15]. В этот список входят  $Fe_3O_4$  (магнетит); пять полиморфных модификаций  $Fe_2O_3$ , встречающиеся в литературе под следующими названиями  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (гематит),  $\beta$ - $Fe_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Fe_2O_3$

(маггемит),  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $z\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [16], а также фаза  $\text{FeO}$ . Гематит, маггемит и магнетит являются наиболее распространенными оксидами железа, которые встречаются в природе, как в объемном, так и в дисперсном виде. Кроме того, существует множество разнообразных синтетических способов синтеза этих фаз различной морфологии, размеров и с различным распределением частиц по размерам. В отличие от перечисленных выше фаз, такие модификации оксида железа (III), как  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $z\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  могут быть получены только лабораторным путем, считаются метастабильными [17] и существуют только в виде наноразмерных объектов.

Несмотря на то, что фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  впервые была упомянута еще в 1934 году, интерес к ней возобновился только в конце 90-х годов двадцатого столетия в связи с открытием её огромной коэрцитивной силы при комнатной температуре, и удивительной комбинации магнитных и диэлектрических свойств [18, 19]. На сегодняшний день известно, что  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  представляет собой магнитную фазу оксида железа (III) темно-коричневого цвета. Её естественное образование недавно обнаружено в некоторых растениях (в так называемых биогенных наночастицах [20]), а также в продуктах термического разложения железистых алюмогранатов [21] и обогащенных железом глинах [22, 23]. С точки зрения тепловых фазовых превращений и кристаллической структуры, данная фаза рассматривается как метастабильная, которая получается при определенных условиях во время термической конверсии из наноразмерной фазы кубической шпинели  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в наноразмерный полиморф ромбоэдрического корунда  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [24-28]. Кристаллическая структура фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  описывается орторомбической нецентросимметричной структурой с атомами железа, занимающими четыре различных неэквивалентных кристаллографических позиции, в том числе одну тетраэдрическую и три различных октаэдрических [26, 29-31].

Данная фаза демонстрирует магнитный переход из парамагнитного состояния в упорядоченный магнитный режим при температуре Кюри ( $T_C$ ) выше  $\sim 490$  К [26, 32-34]. Тем не менее, при комнатной температуре

магнитное состояние фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до сих пор однозначно не определено. Утверждается, что при нормальной температуре она ведет себя либо как коллинеарный ферромагнетик [35, 36], либо как антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом [31, 37]. Кроме того, при  $\sim 110$  К,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  претерпевает другой магнитный переход, сопровождающийся рядом структурных преобразований и явлений спиновой переориентации, ведущим к резкому уменьшению коэрцитивной силы [38, 39].

Присутствие  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в естественном виде в природе весьма ограничено. Данная фаза оксида железа не может быть получена в объемном виде, что обусловлено её низкой поверхностной энергией [38]. Поэтому  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может существовать только в наноразмерном состоянии в виде сферических объектов или наностержней. Будучи термодинамически нестабильным,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  легко превращается в гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), являющийся самой устойчивой фазой из всех пяти кристаллических полиморфов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [15]. Эпсилон фазу сложно получить в виде чистого продукта, потому что большинство из способов синтеза приводит к присутствию как  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , так и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и/или  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в той или иной степени, в зависимости от используемых прекурсоров, типа присутствующих ионов металлов в защитной матрице (например,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), а также от условий, сопровождающих процесс синтеза [39-43]. Несмотря на то, что в некоторых из работ по синтезу и изучению  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  заявлялось о ее получении без примесей других материалов [32-34], последующие исследования показали, что её выход с содержанием более 70% трудно достижим, что обуславливает интерес к поиску новых различных способов синтеза данной фазы. [15].

## 1.2 Основные этапы исследований $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и перспективы развития

Данный кристаллический полиморф оксида железа (III) был впервые упомянут в 1934 году [44], а свое название  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  получил гораздо позже – в 1963 году [32]. Однако данной фазе не уделялось особого внимания вплоть

до 1998 года, когда впервые была подробно описана её структурная характеристика [26], которая впоследствии дополнена и оптимизирована другими исследователями [29, 45, 46]. В период с 1934 по 1998 год было написано не более 10 статей, посвященных синтезу  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В 2004 году авторам работы [18] впервые удалось получить её в чистом виде и измерить величину коэрцитивной силы при комнатной температуре, которая оказалась просто огромной ( $B_C$ )  $\sim 2$  Т. Это стало одним из наиболее важных этапов в исследовании данного материала. С момента открытия столь высокой коэрцитивной силы, уникальной для простых и одновалентных оксидов железа, многие научно-исследовательские работы стали посвящены способам получения данной фазы в чистом виде [18, 29, 30, 47-58]. Другими целями исследователей стали правильное определение магнитно-фазовой диаграммы в зависимости от температуры, а также определение причины повышения значения коэрцитивной силы при комнатной температуре [59].

Несмотря на многочисленные предпринятые попытки, фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  оказалась трудной в получении из-за термической нестабильности и возможности существования только в виде наноразмерных объектов. Таким образом, основываясь на результатах неудачных попыток синтеза, была установлена необходимость в предотвращении агломерации частиц в исходных порошках-прекурсорах [28], а также в наличии защитной среды (в большинстве случаев матрицы оксида кремния) [18, 38, 47]. Использование этих механизмов позволило синтезировать  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в виде наночастиц, наностержней и нанопроволок. На сегодняшний день последним значительным этапом в исследовании этой фазы стало получение в виде тонких пленок, что расширяет семейство уже существующих объектов [60].

До открытия и разработки таких магнитотвердых материалов, как сильно анизотропный магнетоплюмбитный гексаферрит бария ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) и  $\text{SmCo}_5$ , соединений типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и наночастиц  $\text{FePt}$  [61, 62], маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), модифицированные подходящими элементами (например, кобальтом), широко использовались в технологических

приложениях, в том числе для магнитной записи и хранения информации [63]. Их применение в традиционных средствах магнитной записи объяснялось такими преимуществами, как доступность, низкая стоимость, низкая токсичность, стабильность, высокая устойчивость к коррозии и высокое удельное сопротивление, сопряженное с низкими потерями на вихревые токи [64]. Однако для создания устройств магнитной записи с высокой плотностью информации требуется применение очень мелких наночастиц, сохраняющих значительную коэрцитивную силу и имеющих однородную намагниченность. Поэтому наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  стали неприемлемыми из-за суперпарамагнитного эффекта, связанного с эффектом конечных размеров, появления спонтанного термического перемагничивания и поверхностного эффекта, который они обычно проявляют при малых размерах при комнатной температуре [14, 65-69]. Кроме того, увеличить их коэрцитивную силу невозможно из-за низкой кристаллографической анизотропии, ограничиваемой гранецентрированной кубической структурой.

Все выше отмеченное не относится к фазе  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая имеет гигантскую коэрцитивную силу. Как полагают, это вызвано большой кристаллографической анизотропией ( $K_{\text{MC}} \approx (2-5) \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$ ), определяемой орторомбической структурой кристалла, низкой намагниченностью насыщения ( $M_S \approx 10-15 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ ), образованием однодоменного магнитного характера наночастиц и ненулевым орбитальным магнитным моментом  $\text{Fe}^{3+}$  [18, 58]. Значение коэрцитивной силы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  значительно больше, чем у гексагонального магнетоплюмбита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $B_C \approx 0.64 \text{ Т}$ ) и соединений кобальта и ферритов, так называемых «Со-ферритов» ( $B_C \approx 0.74 \text{ Т}$ ), входящих в семейство материалов, которые наиболее широко используются в магнитных записывающих устройствах. Кроме того, коэрцитивная сила  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может быть дополнительно увеличена путем выравнивания ее наноразмерных кристаллов (например, наностержней или нанопроволок) вдоль определенного направления внешнего магнитного поля [59]. Тем не менее, из-за относительно низкой величины магнитного насыщения и

остаточной намагниченности, что отражается в слабой способности притягивать металлические предметы, данная фаза оксида железа (III) не рассматривается как хороший постоянный магнит, поскольку для него требуется сочетание высокой остаточной намагниченности вместе с высокой коэрцитивной силой. Несмотря на это,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может стать перспективным носителем информации в записывающих устройствах благодаря высокой чувствительности современных считывающих устройств. Кроме того, наблюдается возрастающий интерес к магнитным материалам с большой коэрцитивной силой, поскольку они проявляют высокочастотный резонанс с электромагнитным излучением в миллиметровом диапазоне длин волн (0,1-0,2 ТГц), способны эффективно подавлять электромагнитные помехи и стабилизировать коэффициент электромагнитного пропускания [70-72]. Обнаружение эффекта высокочастотного резонанса у фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и её Ga-замещенных и Al-замещенных аналогов [72, 73] открывает перспективы для её возможного применения в электронных устройствах, предназначенных для высокоскоростной беспроводной связи. Кроме того, так как данная фаза обладает как спонтанной намагниченностью, так и поляризацией, она классифицируется как продвинутый магнитоэлектрический материал с возможностью применения в различных технологических устройствах, управляемых переменным электрическим и/или магнитным полем [19].

Если данную фазу синтезировать в чистом виде и с высокой производительностью, она, безусловно, войдет в класс наиболее важных функциональных магнитных материалов и позволит расширить их практическое использование. Также, вероятно, это позволит улучшить характеристики некоторых материалов, используемых в технологических процессах, где требуются материалы со значительной магнитной твердостью, применить её в новых технологических областях и получить синергетический эффект от уникального сочетания магнитоэлектрических свойств и способности к ферромагнитному резонансу.

### 1.3 Основные способы синтеза фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Как уже упоминалось ранее, присутствие  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в естественном виде в природе весьма ограничено. Кроме того, данный материал не может быть получен в объемном виде и существует только в наноразмерном состоянии из-за его низкой поверхностной энергии [38], что указывает на важную роль поверхностных эффектов при его формировании. Будучи термодинамически неустойчивой, данная фаза легко превращается в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Её сложно получить в виде чистого продукта, потому что большинство из путей синтеза приводит к появлению фаз гематита или маггемита. При анализе физико-химических свойств эpsilon фазы оксида железа присутствие побочных продуктов может существенно влиять на общее физическое поведение системы. Следует отметить, что, несмотря на утверждения некоторых авторов о получении данной фазы без примесей других материалов [32-34], последующие исследования показали, что выход  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с содержанием более 70% является трудно достижимой и технически сложной задачей [15].

Поскольку большинство из предложенных способов синтеза заключается в нагреве наночастиц прекурсоров непосредственно до момента превращения в  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , на сегодняшний день решением данной проблемы является использование защитной матрицы с порами определенных размеров. Это позволяет получить значительно более высокий выход  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  либо в виде чистой фазы (без экспериментально обнаруженных следов примесей других фаз оксида железа), либо с экспериментально обнаруженными другими фазами, но в незначительном количестве. Наиболее часто в качестве защитной матрицы используется мезопористый аморфный кремний, который является подходящей средой для контролируемого получения наноразмерных кристаллов  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [74, 75]. Другими словами, пористость аморфной матрицы оксида кремния обеспечивает локальные области формирования наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и существенно предотвращает их агрегацию, изолируя друг от друга. Удержание наночастиц в порах

защитной матрицы значительно повышает их термостабильность. Как правило, все современные способы синтеза, которые основаны на использовании защитной матрицы и предложены для получения  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , зависят от условий процесса, например, окислительной способности атмосферы, продолжительности окисления и присутствия гидроксильных групп [47].

На сегодняшний день известны два вида морфологии наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые были описаны в литературе: сферические (или сфероподобные) частицы [24-26, 39-43] и наностержни или нанопроволочки [50-53]. Не так давно  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  был синтезирован в виде тонких пленок толщиной  $\sim 100$  нм [60]. В случае сферических наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , их диаметр колеблется от  $\sim 10$  нм до более 100 нм [47, 49], в то время как наностержни (нанопроволочки), как правило, имеют размеры от 20 нм до 2 мкм в длину и  $\sim 10\text{-}50$  нм в ширину [48]. Системы, которые состоят либо из наносфер или наностержней (нанопроволочек) обычно имеют характерное распределение по размерам, которое, предположительно, может регулироваться с помощью конкретного способа синтеза и его условий. В некоторых случаях конечный размер объектов определяется распределением по размерам в исходном прекурсор (например, в методах, основанных на термопревращениях  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  полиморфов и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Сферические частицы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в основном получают с помощью термического разложения железосодержащих прекурсоров [28, 44] путем высокоэнергетического распыления в кислородной среде (электрический разряд [32], факельный разряд [76], гамма-облучение [77], лазерный пиролиз [78], импульсное лазерное осаждение [79]), и золь-гель методом с последующей термической обработкой [30, 47, 54, 80-83]. Наностержни и нанопроволочки  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  могут быть синтезированы с использованием комбинированного метода обратных мицелл и золь-гель метода (прекурсор –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) [53, 84-87], комбинированным способом с использованием микроэмульсий и золь-гель метода (прекурсор –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) [18, 48], с

помощью паровых, жидкофазных или твердотельных механизмов под воздействием вспомогательных методов, в частности, импульсного лазерного осаждения (прекурсор –  $FeO_4$ ) [50, 51].

Методы получения, основанные на термическом разложении и окислении, включают в себя тепловую обработку Fe-содержащих прекурсоров: различных полиморфных модификаций  $Fe_2O_3$ , фазы  $Fe_3O_4$ , основных солей железа и других выделений, полученных из солей железа в щелочных растворах. Что касается высокоэнергетического распыления, в них обеспечивается окисление испаренного железа, формиата железа  $C_2H_2FeO_4$  и газовой смеси  $Fe(CO)_5 - N_2O$ . В случае золь-гель методов наиболее часто смешивают нитрат железа (т.е.  $Fe(NO_3)_3$ ) [24-26, 88] или железо-иттриевый гранат (т.е.  $Y_3Fe_5O_{12}$ ) [30, 37, 39-43, 89] с алкооксидами кремния (например, тетраэтоксисилана и  $Si(C_2H_5O)_4$ ), и при нагревании смеси до определенной температуры формируются наноконпозиты  $\varepsilon-Fe_2O_3/SiO_2$ . В общем случае золь-гель метод состоит из четырех этапов: (I) гидролиз, (II) конденсация, (III) сушка и (IV) термическая обработка. В последнее время стал известен новый золь-гель метод для получения  $\varepsilon-Fe_2O_3/SiO_2$  наноконпозитов при помощи диангирида этилендиаминтетрауксусной кислоты  $(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$  [56]. Тем не менее, несмотря на множество достоинств, авторы отмечают и существенные недостатки золь-гель метода, связанные с наличием примесей кремнезема, а также низким выходом конечного продукта, сложностью химических реакций и большой продолжительностью рабочего цикла [90-92].

Впервые синтез фазы  $\varepsilon-Fe_2O_3$  был осуществлен Форестье и Гуйот-Гийеном, проводившими термическое разложение  $Fe_2O_3 \cdot 4BeO$  и обнаружившими образование фазы  $Fe_2O_3$ , неизвестной к тому времени [45]. Почти 30 лет спустя, данная фаза, наряду с гематитом ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) и маггемитом ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), была получена Шрейдером и Бюттнером [32] с использованием метода, основанного на электродуговом разряде аэрозоля оксида железа в окислительной атмосфере. Они были первыми авторами,

которые называли данную фазу –  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Позже Вольтер-Леви и Куэмино приготовили смесь оксида  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при нагревании основной соли сульфата (т.е. отжиг  $6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [93]. Было высказано предположение, что смешивание атомов Fe и OH-групп в наночастице имеют решающее значение для подготовки нанокристаллов  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Данная фаза может быть также синтезирована при кипячении водной смеси феррицианида калия ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), гипохлорита натрия ( $\text{NaClO}$ ) и гидроксида калия ( $\text{KOH}$ ), как это было показано Траутманом и Форестье [33], а позже Дежи и Койе [34]. Тем не менее, подобный способ получения не позволяет синтезировать чистую фазу, так как в определенном количестве синтезируются также  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  фазы.

Таким образом, чтобы исключить появление фазовых примесей, возникла необходимость разработать совершенно другой синтетический подход. Как указывалось ранее, использование защитной матрицы (в большинстве случаев это органические полимеры или неорганические кремниевые матрицы) открывает новые возможности для синтеза наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с более высоким выходом и более низким содержанием других фаз. Нижнанский и другие [94] сообщили, что термическая стабильность метастабильных оксидов железа может быть увеличена путем инкапсулирования наночастиц в матрицу диоксида кремния. Пространственное ограничение роста наночастиц, безусловно, представляет собой важный момент для производства наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как утверждается в работах [24, 28], где авторы пытались получить  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  без использования защитной матрицы. Их результаты показывают, что в определенном интервале температур ограничение агрегации наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  способствует образованию  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , преобразующейся в гематит при последующем нагревании. С помощью диоксид-кремниевой матрицы, повышающей термостабильность наночастиц прекурсоров  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , при высоких температурах более чем 1300 К наблюдается преобразование  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [47]. В случае отсутствия защитной матрицы, но в условиях

ограниченной агломерации наночастиц прекурсора, трансформация  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  происходит при более низких температурах ( $> 700$  К) [28] и, сформированные таким образом наночастицы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  превращаются в наночастицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при последующей термической обработке. Также известно, что если большое количество наночастиц взаимодействует между собой и спекается в процессе нагрева, то происходит их непосредственный переход в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как и в случае порошкообразных наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , где фазовое превращение наблюдается в температурном диапазоне от  $\sim 600$  К до  $\sim 1300$  К [95].

Интересный способ предложен в работе Такетоми [39]. В своей процедуре он использовал аморфные иттрий-железные гранатовые наночастицы, которые сперва диспергировал в объеме керосинового растворителя, а затем этой коллоидной суспензией заполнял наноразмерные поры в пористом стекле. После высокотемпературного воздействия мелкая фракция некальцинированных аморфных наночастиц спонтанно кристаллизовались с образованием  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В недавнем исследовании Бэрик и др. [96] сфокусировались на условиях синтеза, которые влияют на получение наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  во время реализации золь-гель метода в диоксид кремниевой матрице. Обнаружено, что изменения условий синтеза, таких как увеличение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в прекурсор и температуры термического воздействия, приводят к случайному или равномерному распределению частиц данной фазы.

Большинство из упомянутых выше способов синтеза включают в себя температурную трансформацию из  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, хорошо известный путь фазовых превращений, основанный на следующих переходах  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , рассматривается как наиболее простой для получения наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Однако некоторые работы показывают, что и другие оксиды железа могут выступать в качестве исходного материала. Авторы работы [51] утверждают, что синтез нанопроволочек  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  можно осуществить путем термического превращения из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что, как полагают

авторы, происходит из-за избытка железа и/или недостатка кислорода в исходном материале. Также авторы утверждают, что если кислород абсорбируется в решетке в случайном порядке, то в этом случае будет преимущественно образовываться  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, образование эпсилон фазы представляется авторам как результат эволюции идеального упорядоченных структур. В работе [55] образование  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  осуществлено путем нагрева наночастиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  размерами 4 нм, распределенными в кремнеземной матрице. Однако эти результаты представляются весьма спорными, так как фаза гематита является наиболее термодинамически стабильной в рассматриваемой системе.

Согласно результатам изучения фазовых переходов, ученым представляется, что  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  переходит в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , если размер частиц (т.е. диаметр в случае приближения к сферической форме) превышает значение  $\sim 100$  нм. Более крупные частицы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с размерами 100-200 нм можно получить и синтезировать при введении ионов металлов Па группы (т.е.  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$ ) в протекающую реакцию при реализации золь-гель метода [18, 48]. Считается, что наличие ионов металлов Па группы вызывает ускоренный рост частиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и повышает их термическую стабильность, препятствуя переходу в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Другими словами, ионы щелочноземельных металлов контролируют рост и размер получающихся наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### **1.4 Магнитные, магнитоэлектрические свойства и ферромагнитный резонанс $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Как правило,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проявляет комплексные магнитные свойства, которые претерпевают резкие изменения при двух ключевых температурах  $\sim 490$  К и  $\sim 110$  К. При  $\sim 490$  К,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  переходит из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное. В температурном ходе коэрцитивная сила изменяется согласно рисунку 1.1. [31]. Такое изменение коэрцитивной силы отражает изменения магнитокристаллической анизотропии, которая

может быть результатом либо изменения позиций железа в кристаллической структуре, либо феноменом переориентации  $\text{Fe}^{3+}$  магнитных моментов, также как для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [31, 45, 46, 58].

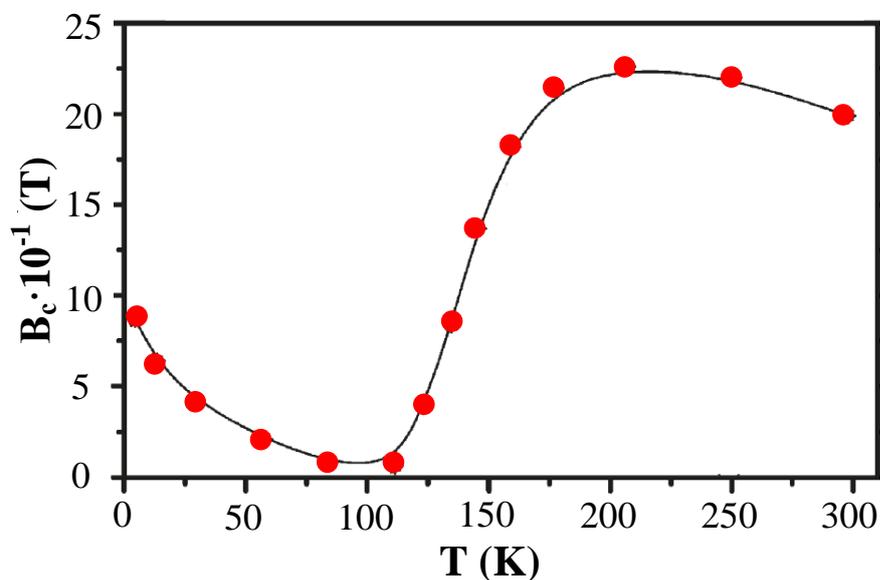


Рисунок 1.1 – Зависимость коэрцитивной силы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от температуры

Значение коэрцитивной силы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре зависит от размера наночастиц, их распределения по размерам и морфологии. Недавно проведенные исследования показывают, что коэрцитивная сила может быть увеличена, если наночастицы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  сделать в виде наностержней. Последующие модельные расчеты показывали, что для идеально ориентированных наностержней  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  коэрцитивная сила может достичь значения 4.1 Т.

Помимо упомянутых выше магнитных свойств, нанообъекты  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обладают спонтанной поляризацией, возникающей из-за её кристаллической структуры (симметрия точечной группы  $mm2$ ). Присутствие полярной оси отвечает за появление постоянных электрических дипольных моментов и, следовательно, за создание нескольких физических явлений, таких как оптическая активность, пьезоэлектрический и пироэлектрический эффекты. При понижении температуры происходят существенные изменения в диэлектрических свойствах  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , наблюдаемые около температуры

магнитного перехода [19]. В интервале температур от 140 К до 80 К, величина диэлектрической проницаемости уменьшается на  $\sim 30\%$ , что связано с изменениями в электронных и фононных возбуждениях. Изменение магнитного упорядочения при  $\sim 110$  К сопровождается изменением диэлектрической проницаемости  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Такая связь магнитных и магнитоэлектрических свойств ранее показана в орторомбических фазах перовскитов  $\text{HoMnO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$  [14]. Кроме того, показано, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  чувствительна к прикладываемому магнитному полю, что выражается в изменении ее электрической емкости. Такая связь магнитоэлектрических свойств не наблюдается ни в одном другом простом ферромагнитном оксиде, что делает  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  очень перспективной для магнитодиэлектрических исследования и возможных применений в устройствах регулируемых электрическим или магнитным полем и элементах памяти с несколькими состояниями [19].

Помимо гигантской коэрцитивной силы при комнатной температуре и уникального сочетания магнитоэлектрических свойств, фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  демонстрирует ферромагнитный резонанс на частоте  $\sim 190$  ГГц из-за гиромангнитного эффекта [72, 73]. Гиромангнитный эффект основан на прецессии намагниченности вокруг оси, определяемой полем магнитокристаллической анизотропии ( $H_{MC}$ ). Когда электромагнитная волна с заданной частотой ( $f_{em}$ ) попадает на ферромагнетик, она резонансно поглощается, если  $f_{em}=f_r$ , где  $f_r$  – это частота ферромагнитного резонанса. Известно, что  $f_r=(\eta/2\pi)\cdot H_{MC}$ , где  $\eta$  обозначает гиромангнитное отношение [61]. Если образец содержит произвольно ориентированные магнитные частицы, каждая с одноосной магнитной анизотропией, то  $H_{mc}$  пропорциональна коэрцитивному полю, так что  $f_r \sim B_c$  [72, 73]. Таким образом, столь высокое значение  $f_r$  у  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  достигается за счет его большой  $H_{MC}$  и  $B_c$ . С тех пор как величину коэрцитивной силы стало возможно регулировать с помощью катионного замещения, можно получить абсорбер, состоящий из

легированного  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с требуемым значением  $f_r$ . Для  $\varepsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  серии с ( $0,06 \leq x \leq 0,40$ ), величина  $f_r$  колеблется от  $\sim 172$  ГГц ( $x=0,06$ ) до  $\sim 112$  ГГц ( $x=0,40$ ), в то время как для  $\varepsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  серии ( $0,10 \leq x \leq 0,67$ )  $f_r$  лежит в диапазоне от  $\sim 147$  ГГц ( $x=0,10$ ) до  $\sim 35$  ГГц ( $x=0,67$ ) [72]. На момент получения и систематического исследования, нанообъекты  $\varepsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  были первыми магнитными материалами, показавшими значения  $f_r$  более 80 ГГц.

### 1.5 Выводы по обзору

Эпсилон фаза оксида железа (III)  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  известна научному сообществу еще с 1934 года. Несмотря на это, обширные исследования данного материала начались только в конце XX – начале XXI веков, когда обнаружили целый ряд уникальных физических свойств: наивысшую для простых оксидов коэрцитивную силу ( $B_c = 2\text{T}$ ), которая удивительным образом пропадает при снижении температуры до  $\sim 110$  К, сочетание магнитных и магнитоэлектрических свойств, а также ферромагнитный резонанс в миллиметровом диапазоне волн ( $0,1 - 0,2$  ТГц). Все это открывает большие перспективы для использования этого материала в устройствах передачи данных и носителях информации, а также в качестве защитных покрытий, поглощающих высокочастотное электромагнитное излучение.

Тем не менее, в процессе изучения данной фазы возник ряд сложностей, который ограничивает возможность полноценного исследования, как свойств, так и областей применения. Фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как выяснилось, может существовать только в виде нанообъектов сферической формы с размерами не более 100-150 нм или наностержней с поперечными размерами не более 100 нм из-за низкой поверхностной энергии. Кроме того, она термодинамически нестабильна и легко превращается в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  под воздействием температуры и при агрегации частиц. Все это накладывает ряд условий на существующие способы получения и приводит к тому, что выход

эпсилон фазы в продукте с содержанием более 70 масс. % является очень трудной научной и технической задачей.

В связи с необходимостью защиты от агрегации частиц и повышения термической устойчивости идет активный поиск возможных способов получения. Наиболее часто используется золь-гель метод, основой которого служит механизм фазовых превращений  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при нагреве в присутствии защитной матрицы (более 80% всех опубликованных работ по получению эпсилон фазы). Несмотря на свои достоинства и широкую распространенность, золь-гель метод имеет и ряд существенных недостатков, которые в основном сводятся к необходимости использования дорогих прекурсоров и сложных химических реакций, что приводит к увеличению времени рабочего цикла вплоть до нескольких суток или даже недель. Другим перспективным направлением в области получения эпсилон-фазы является использование высокоэнергетических процессов, которые также позволяют синтезировать данный материал. Ранее в работах [32, 76] была показана принципиальная возможность синтеза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с применением факельных и электродуговых разрядов. Однако авторам этих методов так и не удалось получить чистоту выхода эпсилон фазы оксида железа свыше 50 масс. %.

Известно, что в системе на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя [97] с применением дуговой электроразрядной плазмы возможно реализовывать процесс синтеза нанокристаллических фаз различных материалов [98-100]. Данный метод является перспективным для получения эпсилон фазы оксида железа, так как позволяет получать нанобъекты за счет высокой скорости охлаждения [101], возможности варьирования энергетических параметров системы, быстроты протекающих процессов (менее 1 мс) и возможности использования недорогих прекурсоров.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Экспериментальная высоковольтная установка для реализации плазмодинамического синтеза

Исследования закономерностей процессов плазмодинамического синтеза (ПДС) ультрадисперсных материалов системы «железо-кислород» осуществлялось с использованием экспериментальной установки, принципиально состоящей из следующих основных элементов (рисунок 2.1):

- 1) емкостной накопитель энергии (ЕНЭ) с пультом управления и контроля;
- 2) коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) с железными электродами;
- 3) рабочая камера-реактор (КР).

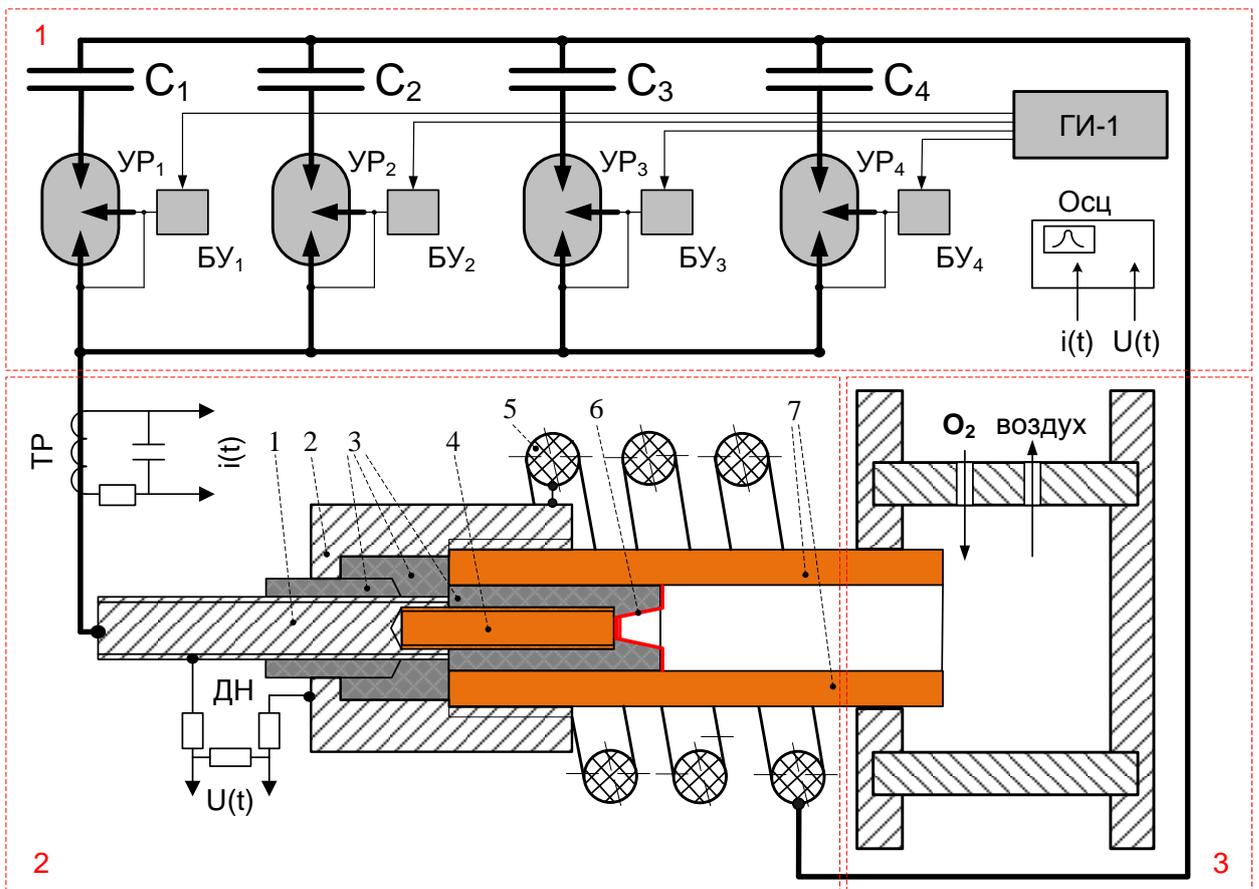


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема экспериментальной установки

Особенностью ЕНЭ является его секционированное исполнение, позволяющее осуществлять электропитание КМПУ с возможностью изменения исходных энергетических параметров (максимальное рабочее напряжение  $U_{зар}=5,0$  кВ, максимальная емкость  $C=28,8$  мФ, максимальная накапливаемая энергия  $W_c=360$  кДж). Основу накопителя составляют импульсные конденсаторы ИС5-200, набранные в секции емкостью по 1,2 мФ каждая, включение в работу которых происходит за счет подачи управляющих сигналов от многоканального генератора задержанных импульсов (ГИ-1) на блоки управления (БУ) игнитронных управляемых разрядников (УР). Варьированием количества участвующих в работе секций конденсаторов возможно регулировать параметры контура и, тем самым, влиять на процесс плазмодинамического синтеза.

Зарядка ЕНЭ осуществляется от зарядного устройства, подключенного к трехфазной сети переменного тока напряжением 380 В, включающего в себя силовой трансформатор, мостовой выпрямитель и блок зарядных резисторов. Регулирование величины зарядного напряжения  $U_{зар}$  осуществляется тиристорным регулятором.

В цепи разряда ЕНЭ устанавливается КМПУ – уникальное устройство для генерации высокоэнергетических импульсных потоков эрозионной плазмы [102, 103] – к которому подключаются катушка Роговского (ТР) и омический делитель напряжения (ДН) для регистрации импульсных токов  $i(t)$  и напряжений  $u(t)$ . Сигналы от ТР и ДН записываются цифровыми осциллографами Tektronix TDS2012.

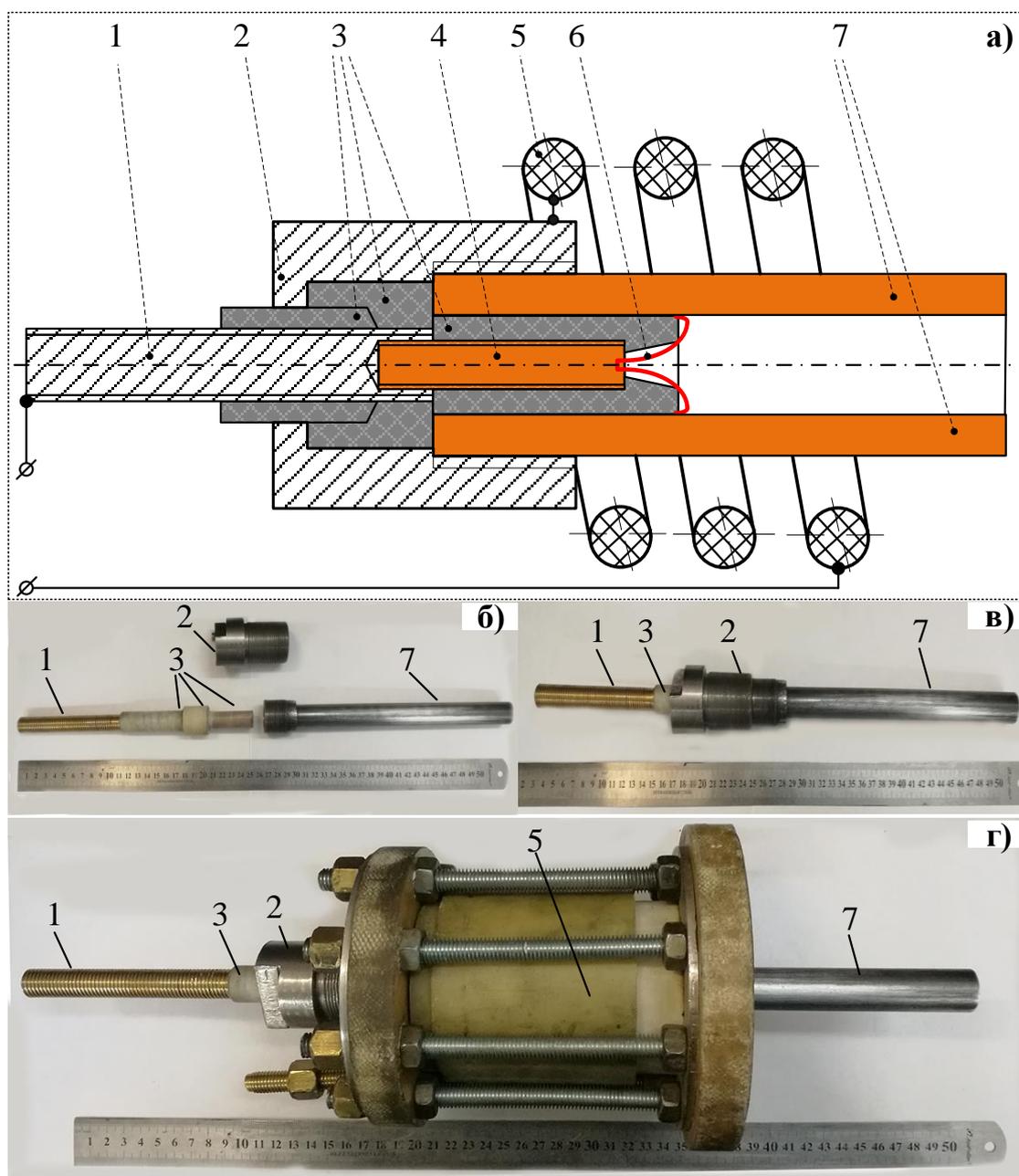
КМПУ монтируется в герметичную камеру-реактор (КР). При проведении экспериментальных исследований КР предварительно вакуумируется для удаления атмосферного воздуха и влаги, которые способны повлиять на процесс плазмодинамического синтеза. Предусмотрена возможность заполнения КР различными газами и газовыми смесями при давлениях от  $10^4$  Па до  $10^6$  Па.

## 2.2 Устройство и принцип действия КМПУ с железными электродами

Метод плазмодинамического синтеза [104, 105] основан на использовании импульсного сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа, принципиальная схема которого показана на рисунке 2.2а). КМПУ представляет собой классический Z-пинч ускоритель, размещенный внутри мощной индукционной системы. Основными элементами ускорителя являются: центральный электрод, сформированный из металлического токоведущего хвостовика (1) и железной вставки (4); составной изолятор центрального электрода (3); металлическая обойма из нержавеющей стали (2) для обеспечения механической прочности сборки; соленоид внешней индукционной системы (5); разрушаемая перемычка (6); железный электрод-ствол (7). Внешний вид и последовательность сборки основных элементов конструкции КМПУ приведены на рисунках 2.2б–г). Вставка центрального электрода 4 (железная шпилька диаметром 10 мм) и электрод-ствол 7 (труба с толщиной стенки 2,7 мм, диаметром ускорительного канала (УК) 16 мм и длиной УК 220 мм) изготовлены из низкоуглеродистой стали марки Ст.3 с минимальным содержанием примесных элементов. Методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии установлено присутствие в этом материале следующих элементов с массовым содержанием, равным или более 0,10%: железо – 99,13%; марганец – 0,45%; кремний – 0,18%, медь – 0,10%.

В исходном состоянии электроды КМПУ электрически соединены разрушаемой перемычкой (6), которая имеет два варианта исполнения. Первый реализуется путем создания фонтанообразного пучка железных проволочек диаметром 0,3 мм и длиной 14 мм, размещенных в канале формирования плазменной структуры (КФПС) в стеклопластиковом изоляторе (3) у вершины центрального электрода (4). Диаметр КФПС составляет 9 мм, а длина может варьироваться в зависимости от начальных

условий от 5 до 11 мм. Второй вариант заключается в нанесении на стенки КФПС тонкого проводящего углеродного слоя путем распыления графитового лака.



1. хвостовик центрального электрода; 2. металлическая обойма; 3. составной изолятор центрального электрода; 4. железная вставка центрального электрода; 5. внешняя индуктивная система; 6. плавкая перемычка;
7. железный электрод-ствол

Рисунок 2.2 – Принципиальная схема КМПУ со стальными электродами (а) и фотографии основных элементов его конструкции (б-г)

В собранном виде КМПУ монтируется в герметичную КР и подключается к шинам ЕНЭ, величина емкости которого варьируется от 1,2 мФ до 28,8 мФ с шагом в 1,2 мФ. ЕНЭ заряжается до необходимой величины  $U_{зар}$ . При запуске системы ГИ-1 подает импульсы на блоки управления игнитронными разрядниками, что вызывает их срабатывание в момент времени  $t_0$  (рисунок 2.3). Батарея конденсаторов ЕНЭ начинает разряжаться, что выражается появлением напряжения на электродах КМПУ  $u(t)$  и протеканием разрядного тока  $i(t)$  через индуктивную нагрузку. При достижении током некоторого значения происходит разрушение перемычки с возникновением дуговой стадии разряда в межэлектродном пространстве КФПС, характеризующейся резким снижением напряжения  $U_d$  и последующим возрастанием тока с высокой  $di/dt$  до максимальной величины  $I_m$ . Из осциллограмм напряжения на электродах и тока дугового разряда, показанных на рисунке 2.3, видно, что параметры дуги при использовании двух способов инициации практически идентичны. Разница заключается лишь в наличии временного промежутка продолжительностью  $\sim 20$  мкс между моментами подачи напряжения и началом протекания тока, что обусловлено большим сопротивлением углеродной перемычки (сотни Ом) в сравнении с перемычкой из железных проволочек (единицы мОм).

Сформированный сильноточный разряд типа Z-пинч с круговой плазменной перемычкой ускоряется в коаксиальной системе до сверхзвуковых скоростей за счет сил индукционной и кондукционной электродинамики, а также за счет электротермического преобразования электромагнитной энергии в кинетическую энергию плазменного течения. В ходе развития дуговой стадии процесса и ускорения плазменной структуры происходит электроэрозионная наработка основного прекурсора – железа – с поверхности УК и железной вставки центрального электрода за счет высокой температуры ( $\sim 10^4$  К) в зонах привязки (замыкания) дуги.

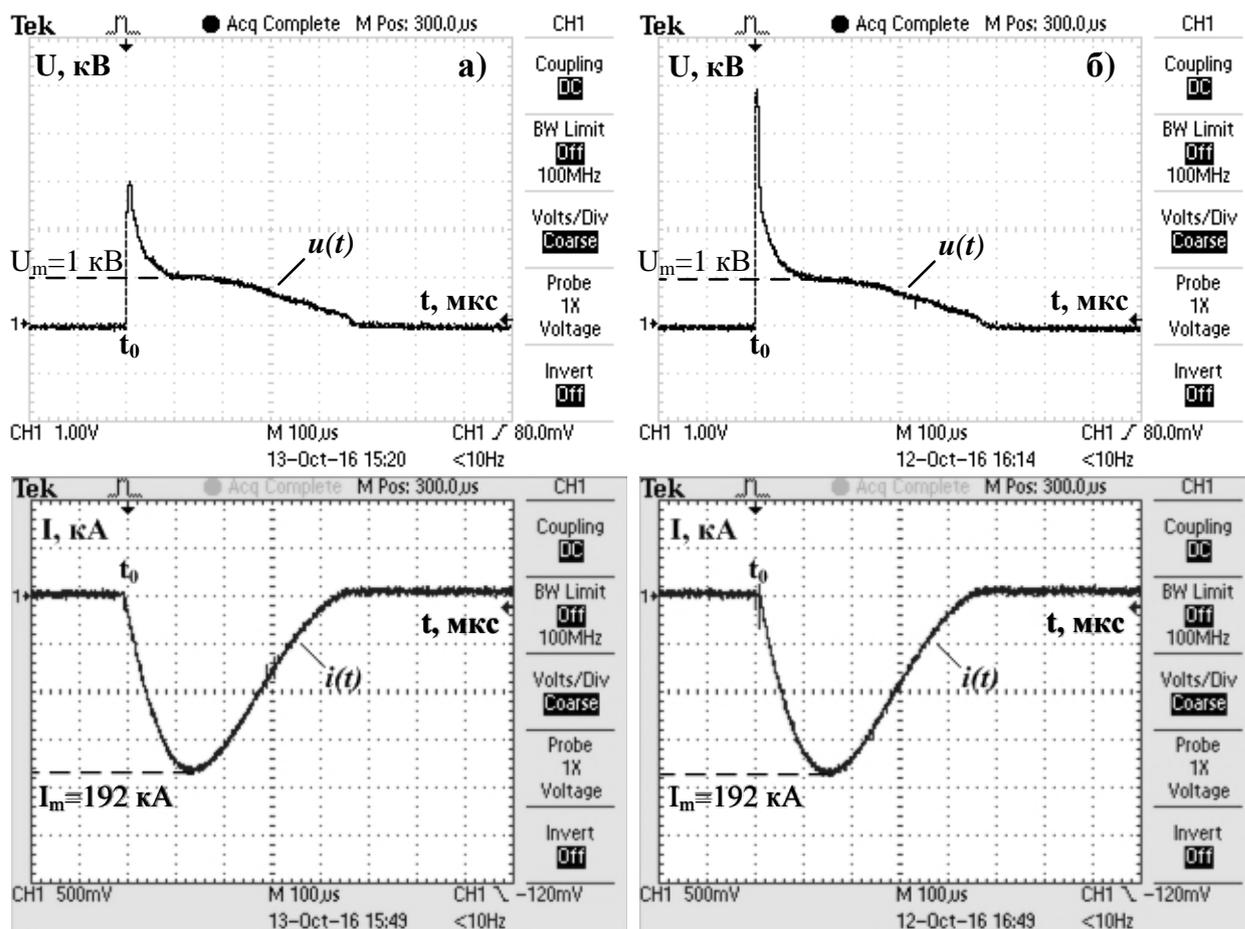


Рисунок 2.3 – Осциллограммы напряжения на электродах  $u(t)$  и тока  $i(t)$  в экспериментах с инициированием дугового разряда железными проволочками (а) и графитовым спреем (б) при  $U_{зар}=3,0$  кВ и  $C=14,4$  мФ

Эродированный материал вовлекается в движение плазменного потока, ускоряется до сверхзвуковых скоростей и после вылета из УК в рабочую КР распыляется со свободной границы головной ударной волны в газообразной среде, содержащей кислород (второй прекурсор) [106]. При распылении происходит плазмохимическая реакция окисления железа с последующей кристаллизацией и образованием высокодисперсных частиц оксидов железа. Так как параметры импульсного процесса изменяются в широких диапазонах от минимальных до максимальных, что видно из осциллограмм (рисунок 2.3), синтезируемые порошки могут иметь широкое распределение по размерам, от порядка 10 нм до порядка 100 мкм.

## 2.3 Методики оценки влияния параметров системы ПДС на характеристики синтезируемых продуктов

### 2.3.1 Изменение концентрации кислорода в КР

Оценка влияния состава кислородсодержащей газообразной среды на характеристики продуктов ПДС осуществлялась путем варьирования содержания кислорода в газообразной смеси с аргоном при неизменном давлении  $\sim 10^5$  Па. Основные параметры системы оставались неизменными: зарядное напряжение  $U_{зар}=3,0$  кВ, емкость накопителя  $C=14,4$  мФ, материал электродов – сталь Ст.3, разрушаемая перемычка – углеродный слой, объем КР –  $0,022$  м<sup>3</sup>. Изменение содержания кислорода в газовой смеси с аргоном осуществлялось с помощью газового коллектора, к выводам которого подсоединялись баллоны с рабочими газами, вакуумный насос и манометр (рисунок 2.4). Объем камеры вакуумировался до давления  $10^4$  Па, заполнялся аргоном для удаления посторонних газов и повторно вакуумировался. Затем производился последовательный напуск кислорода и аргона с требуемым процентным соотношением парциальных давлений при давлении  $10^5$  Па.

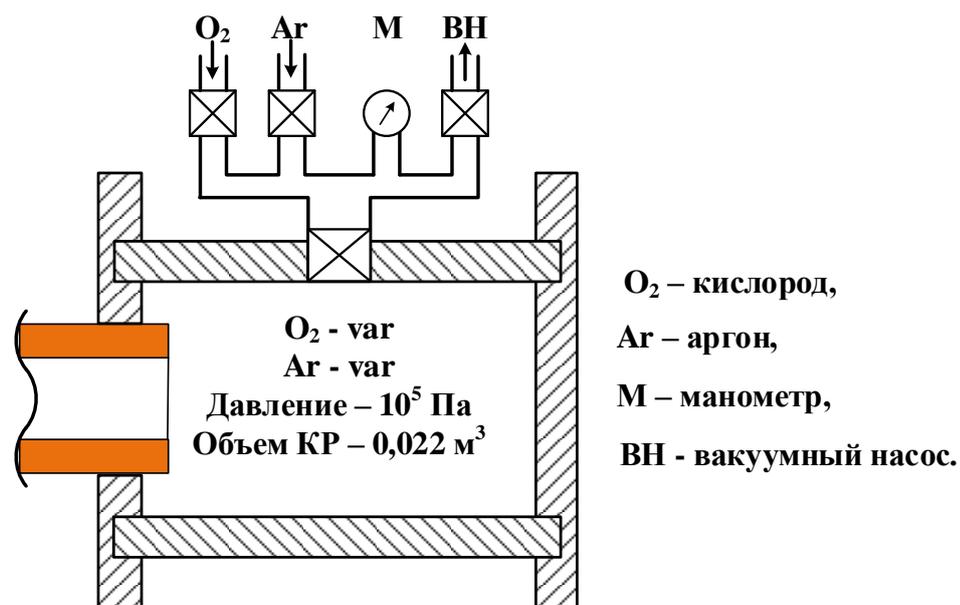


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема КР с возможностью изменения концентрации кислорода

### 2.3.2 Изменение энергетических параметров процесса ПДС

Для оценки влияния энергетических параметров процесса ПДС на характеристики получаемых порошков оксидов железа реализована серия экспериментов с различными величинами зарядного напряжения ЕНЭ  $U_{зар}$ . Основные исходные данные и энергетические параметры процесса ПДС, рассчитанные по осциллограммам  $u(t)$  и  $i(t)$ , приведены в таблице 2.1. Таблица 2.1 – Данные серии экспериментов по оценке влияния исходных параметров ЕНЭ на энергетические характеристики процесса ПДС

№ п/п	$U_{зар}$	$C$	$W_c$	$U_d$	$I_m$	$P_m$	$W$	$W/W_c$ %
	кВ	мФ	кДж	кВ	кА	МВт	кДж	
1	<b>2,5</b>	14,4	<b>45,0</b>	0,94	113,0	101,0	<b>24,2</b>	54,0
2	<b>2,8</b>	14,4	<b>56,5</b>	1,02	167,0	190,0	<b>43,0</b>	76,1
3	<b>3,0</b>	14,4	<b>64,8</b>	1,02	192,0	201,0	<b>51,6</b>	79,6
4	<b>3,2</b>	14,4	<b>73,7</b>	1,11	211,0	252,0	<b>57,9</b>	78,5
5	<b>3,3</b>	14,4	<b>78,4</b>	1,13	220,0	265,0	<b>61,8</b>	78,8
6	<b>3,5</b>	14,4	<b>88,2</b>	1,16	233,0	287,0	<b>66,8</b>	75,7

Изменением  $U_{зар}$  регулировались величины: накопленной энергии ЕНЭ  $W_c$ , напряжения на электродах  $U_d$ , максимального тока импульса  $I_m$ , максимальной мощности разряда  $P_m$  и подведенной к ускорителю энергии  $W$ . Из таблицы 2.1 видно, что изменение зарядного напряжения от  $U_{зар} = 2,5$  кВ до  $U_{зар} = 3,5$  кВ дает возможность изменять основные параметры импульса электропитания в достаточно широких диапазонах. При этом КПД преобразования накопленной энергии в подведенную  $W/W_c$  практически во всех случаях составляет ~ 75-80%,

### 2.3.3 Изменение длительности импульса электропитания

Система импульсного электропитания КМПУ от емкостного накопителя энергии представляет из себя последовательный RLC-контур.

Величина емкости конденсаторной батареи определяется точно и изменяется от 1,2 мФ до 28,8 мФ. Суммарная индуктивность всех последовательно соединенных элементов разрядного контура (индуктивности конденсаторов, питающих коаксиальных кабелей, ошиновки), включая соленоид индукционной системы КМПУ, не превышает  $L \approx 2,0$  мкГн. Активное сопротивление после начала дуговой стадии, по нашим оценкам, не должно превышать величины порядка  $10^{-3}$  Ом. При таких величинах параметров выполняется условие:

$$R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}, \quad (2.1)$$

свидетельствующее о колебательно-затухающем характере изменения разрядного тока в режиме короткого замыкания. Это подтверждается экспериментально полученными осциллограммами тока, одна из которых приведена на рисунке 2.5.

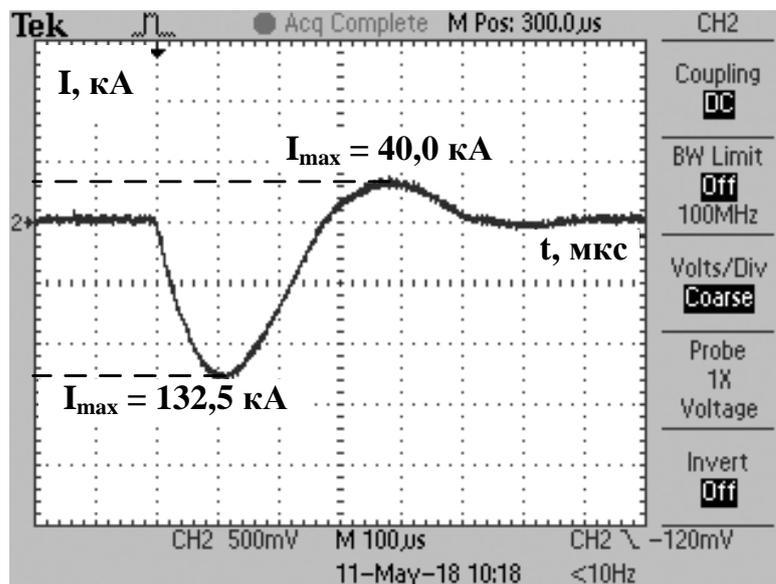


Рисунок 2.5 – Осциллограмма тока в системе в режиме короткого замыкания при  $U_{зар} = 500$  В,  $C = 28,8$  мФ

Однако коэффициент затухания тока, определенный по реальным осциллограммам значительно выше теоретического, оцененного по выражению:

$$b = \frac{R}{2L}. \quad (2.2)$$

Это различие обусловлено значительным увеличением сопротивления дугового разряда в игнитронных разрядниках при смене полярности напряжения в колебательном режиме. В условиях проведения процесса плазмодинамического синтеза в двухполупериодном режиме в последовательный контур будет включаться повышенное сопротивление повторно формирующегося дугового разряда в УК КМПУ. Это, естественно, приведет к ограничению амплитуды тока и сильному снижению эффективности процесса ПДС. Поэтому с учетом реальных условий работы накопителя энергии с игнитронными разрядниками используется однополупериодный режим электропитания КМПУ. Длительность этапа нарастания тока в этих условиях до максимума, в течение которого КМПУ потребляет более половины подведенной энергии, и развивается максимальная мощность разряда, может быть оценочно определена по выражению Томсона:

$$\frac{T}{4} = \frac{\pi}{2} \sqrt{LC}. \quad (2.3)$$

Отсюда становится очевидным, что наиболее приемлемым способом изменения длительности импульса электропитания  $t_{имп}$  при сохранении высокой эффективности использования накопленной энергии является изменение величины емкости конденсаторной батареи ЕНЭ, что предусмотрено его секционированной схемой. Исходя из этого, экспериментальные исследования проведены при следующих величинах емкости ЕНЭ:  $C_1=7,2$  мФ,  $C_2=14,4$  мФ,  $C_3=21,6$  мФ,  $C_4=28,8$  мФ, что позволило варьировать  $t_{имп}$  от  $\sim 280$  мкс до  $\sim 550$  мкс.

С целью получения  $t_{имп}$  более 550 мкс использован второй способ с включением в последовательную RLC-цепь мощного соленоида с индуктивностью  $L_{доп}=6,4$  мкГн, как это показано на рисунке 2.6. При емкости

ЕНЭ  $C=28,8$  мФ такое схемное решение позволило увеличить  $t_{умн}$  до  $\sim 1350$  мкс.

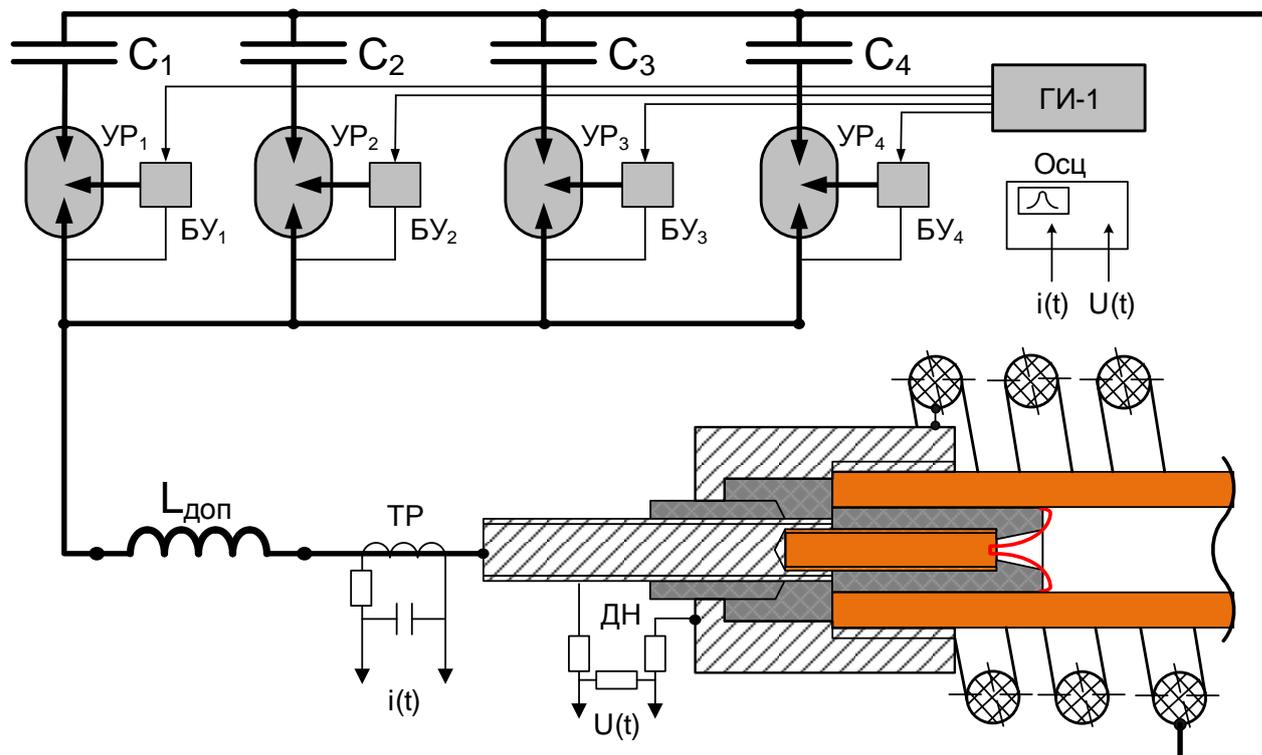


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема системы с введением дополнительной индуктивности  $L_{доп}$  в цепь разряда ЕНЭ

### 2.3.4 Метод отсечки «хвостовой» части импульса тока

Известно, что эффективность процесса получения порошков плазодинамическим методом может быть повышена за счет использования системы шунтирования «хвостовой» части импульса тока [107], на которой происходит снижение эффективности наработки материала, уменьшение дисперсности порошков и появление крупной фракции и спеков в конечных продуктах. Увеличение времени нахождения плазменного потока в квазистационарном состоянии, достигаемое за счет введения дополнительной индуктивности в разрядный контур, также приводит к увеличению длительности малоэффективной «хвостовой» части импульса тока. Исключение этого противоречия достигается путем шунтирования

дополнительной индуктивности  $L_{доп}$  параллельно подключенным управляемым разрядником  $УР_{доп}$ , как показано на рисунке 2.7, в требуемый момент времени от начала протекания тока дугового разряда.

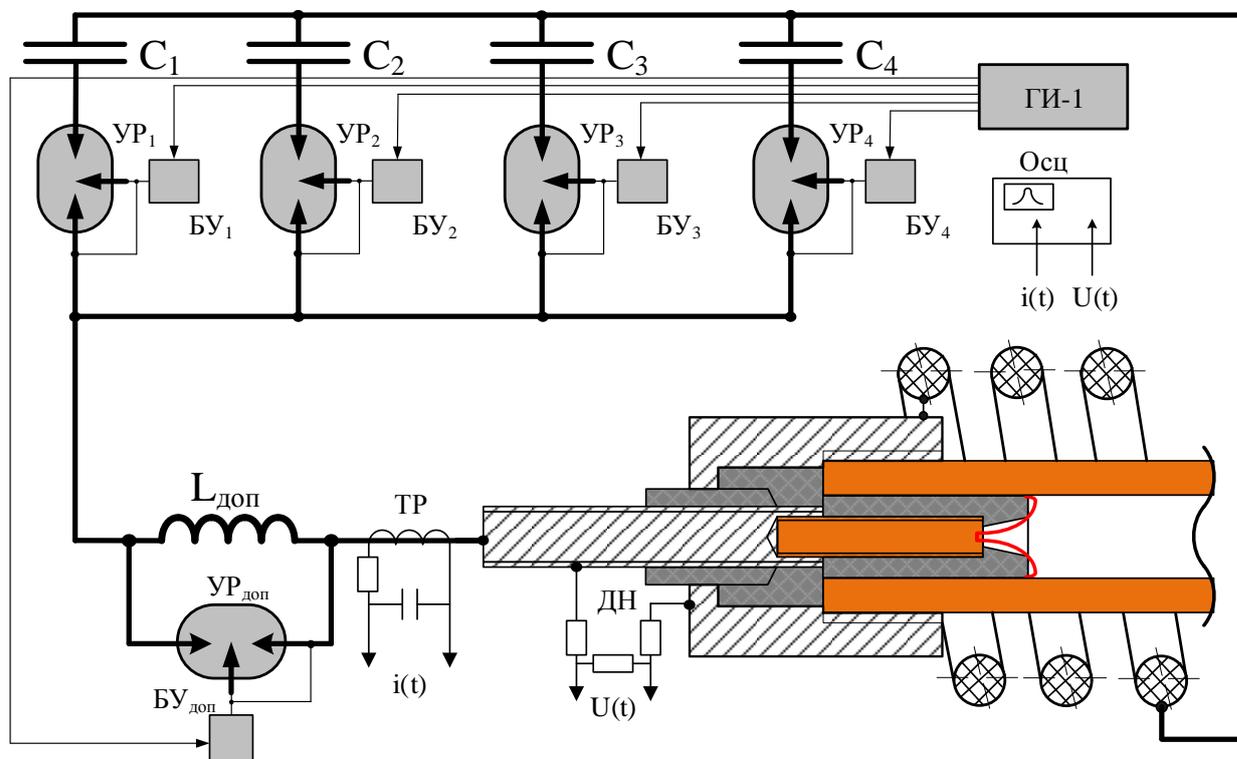


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема системы с контуром шунтирования дополнительной индуктивности  $L_{доп}$  в цепи разряда ВНЭ

## 2.4 Сепарация дисперсных продуктов ПДС

Исследования продуктов ПДС, проведенные с использованием сканирующей (SEM) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), позволили установить наличие во всех образцах двух характерных фракций: ультрадисперсной с размерами до 500 нм и микронной с размерами от единиц до сотен мкм. С целью более подробного изучения структуры и свойств этих фракций использованы 2 способа сепарации: а) после сбора готового продукта путем диспергирования в изопропиловом спирте с использованием постоянных магнитов; б) непосредственно после окончания

плазмодинамических реакций в КР за счет разработанного и реализованного способа дифференциально-барической сепарации.

#### **2.4.1 Фракционное разделение в изопропиловом спирте**

Принимая во внимание различия магнитных свойств синтезируемых фаз, исходный порошкообразный материал смешивался с изопропиловым спиртом в стеклянной колбе объемом 100 мл и подвергался диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 5 минут. После отключения ультразвуковой ванны осуществлялся отбор высокомагнитной компоненты путем перемешивания полученной суспензии стержневым постоянным магнитом. Собранные частицы собирались с поверхности магнита. Оставшаяся часть суспензии отстаивалась в течение 120 секунд до осаждения крупных частиц на дно колбы. Через 120 секунд суспензию с высокодисперсным порошком переливали в чашку Петри, тем самым отделяя крупные немагнитные частицы. Выпаривание изопропилового спирта осуществлялось естественным образом в течение 24 часов. Таким образом осуществлялось разделение порошка на 3 фракции: 1) магнитная фракция с постоянного магнита; 2) немагнитная крупная фракция; 3) немагнитная высокодисперсная фракция.

#### **2.4.2 Дифференциально-барическая сепарация**

Суть метода дифференциально-барической сепарации заключается в разделении КР на две герметичные камеры (основную и буферную), соединенные между собой герметичным автоматически управляемым клапаном 3, закрытым в исходном состоянии (рисунок 2.8). Обе камеры заполняются газовой смесью кислорода и аргона под разными давлениями  $10^5$  Па и  $10^4$  Па, соответственно. Плазменный выстрел производится в основную камеру, где реализуется плазмодинамический синтез оксидов

железа. После окончания процесса крупная фракция с размерами частиц более 1÷5 мкм быстро оседает на дно основной камеры, а мелкая фракция остается во взвешенном состоянии длительное время (около 1 часа).

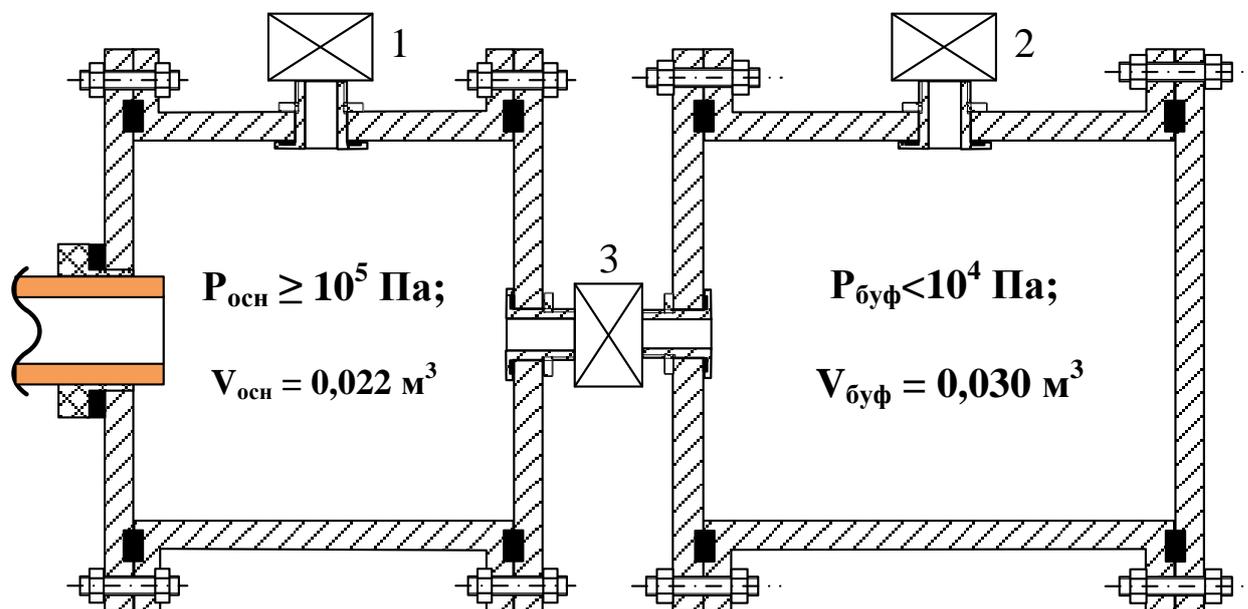


Рисунок 2.8 – Устройство камеры-реактора для реализации способа дифференциально-барической сепарации

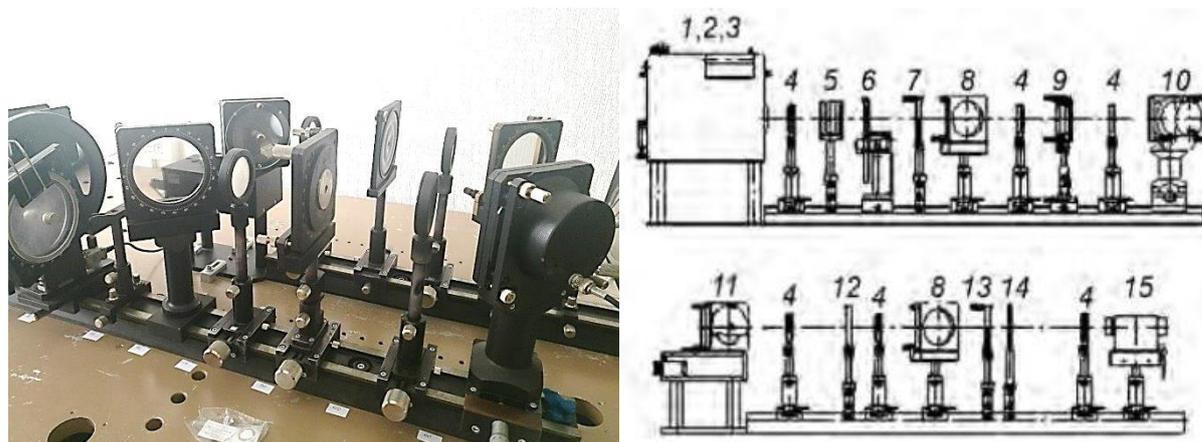
Через заданный промежуток времени  $t$  от начала процесса ПДС длительностью несколько секунд производится автоматическое открытие перепускного клапана, и под действием градиента давления часть газовой смеси с взвешенной мелкой фракцией перекачивается в объем буферной камеры до полного выравнивания давлений. В ней в течение 1 часа происходит осаждение высокодисперсной фракции. Варьируя время открытия клапана  $t$ , возможно регулировать ширину распределения частиц по размерам. С увеличением времени открытия уменьшается средний размер частиц, сужается ширина распределения по размерам и уменьшается количество высокодисперсного материала. Экспериментальным путем установлено, что оптимальное время включения перепускного клапана составляет примерно 10 секунд, что обеспечивает эффективный отбор высокодисперсной фракции с размером частиц не более ~1 мкм.

## 2.5 Подготовка композитных образцов на основе порошков оксида железа для измерения спектров поглощения электромагнитного излучения

Известно, что эpsilon фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  являются идеальными кандидатами для использования в качестве наполнителей магнитных композиционных материалов с малым удельным весом и высокой способностью поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) [108]. С целью получения и демонстрации конечного результата по поглощению ЭМИ в миллиметровом и сантиметровом диапазонах длин волн проведены экспериментальные исследования.

На основе полученных данных выбирались условия проведения ПДС, обеспечивающие высокий выход  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . По окончании эксперимента с использованием метода дифференциально-барической сепарации производился отбор высокодисперсного и чистого продукта. Полученный порошок использовался для изготовления образцов толщиной  $\sim 1$  мм и диаметром 20 мм на основе эпоксидного компаунда с 50%-ным наполнением. Измерения спектров комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$  и коэффициента прохождения  $T$  производились с помощью спектрометра терагерцового диапазона (30 ГГц – 2 ТГц) СТД-21 (рисунок 2.9). На основе этих данных строились кривые поглощения ЭМИ.

Для исследования абсорбционных свойств магнетита использовался продукт ПДС с максимальным выходом этой фазы. Синтезированный порошок дополнительно очищался от примесных фаз методом фракционного разделения в изопропиловом спирте. С использованием металлических немагнитных сит с размерами 5000 меш и 500 меш выделенный магнитный порошок разделялся на три фракции: 1) от 3 до 30 мкм, 2) от 30 мкм до 100 мкм и 3) более 100 мкм. Выделенные фракции смешивались с эпоксидным компаундом в соотношении 50% : 50% и выдерживались сутки до полного затвердевания.



1–3 – набор ламп обратной волны; 4 – тефлоновые/полиэтиленовые линзы; 5 – тонкопленочный аттенюатор; 6 – амплитудный модулятор; 7 – сетчатый поляризатор; 8 – сетчатый делитель пучков; 9 – держатель образца; 10 – фазовый модулятор; 11 – фазовый компенсатор; 12 – поглотитель, блокирующий второе плечо при измерении коэффициента прохождения; 13 – сетчатый анализатор; 14 – поглощающая диафрагма; 15 – детектор на ячейке Голея.

Рисунок 2.9 – Основные элементы терагерцового спектрометра СТД-21, установленные на первые и вторые (дополнительные) оптические рельсы

Оценки электромагнитного отклика и величины мнимой части магнитной проницаемости проводились в диапазоне частот 0,1-18,0 ГГц с использованием векторного анализатора цепей N5247A фирмы Agilent в коаксиальном волноводном тракте размером 7/3,05 мм на тороидальных образцах из магнетита, полностью заполняющих поперечное сечение коаксиала. Измерения матрицы  $S$  параметров проводились в двух режимах:

- на «проход», когда образец помещается в отрезок коаксиальной линии передачи, и измеряются коэффициенты отражения и прохождения электромагнитных волн;
- на «отражение», когда образец помещается в короткозамкнутый отрезок линии передачи, и измеряется коэффициент отражения.

Исследования электромагнитных параметров на «отражение» проведены на образцах одинаковой толщины  $t$ , содержащих полые магнетитные сферы разных размеров: образец № 1 ( $t=2,0$  мм  $<30$  мкм), № 2 ( $t=2,0$  мм от 30 мкм до  $\sim 100$  мкм), № 3 ( $t=2,0$  мм  $>100$  мкм).

## 2.6 Методики аналитических исследований продуктов ПДС

Фазовый состав и кристаллическая структура продуктов ПДС исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S (CuK $\alpha$ -излучение), поисковой системы Crystallographica Search-Match 2.1.1.0., программного пакета анализа рентгеновских дифрактограмм PowderCell2.4 и базы структурных данных «PDF 4». Дополнительно для оценки фазового состава порошков оксидов железа использовался метод Мёссбауэровской спектроскопии с применением спектрометра ядерного гамма-резонанса MS500 (Oxford instruments) с мёссбауэровским источником Co<sup>57</sup>(Pd).

Морфология объектов в составе продукта ПДС исследовалась при помощи растрового электронного микроскопа Hitachi TM-3000 и просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 2100F с LaB<sub>6</sub>-катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ с разрешением по точкам 0,19 нм и по линиям 0,14 нм. Обработка и анализ снимков проводились с использованием программы Gatan Digital Micrograph 3.9.3, позволяющей калибровать изображения, применять к ним различные маски и фильтры, выполнять быстрое Фурье-преобразование (БФП), а также производить измерения межплоскостных расстояний.

Термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) проведены на установке STA449C Jupiter thermal analyzer. Исследования температурной стабильности производились путем нагрева порошков в атмосферной печи Naberterm P310. Помол осуществлялся в шаровой мельнице SpeX 8000M.

### **ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ПДС**

В рассматриваемой высоковольтной системе на основе КМПУ с железными электродами, принципиально состоящей из трех основных элементов (ЕНЭ, КМПУ, рабочая КР), ключевыми факторами, влияющими на процесс плазмодинамического синтеза оксидов железа и характеристики получаемого продукта, являются энергетические и режимные параметры ЕНЭ, длительность импульса электропитания, параметры состояния и состав газообразной среды в КР. В данной главе приведены результаты исследований влияния отмеченных факторов.

#### **3.1 Влияние энергетических параметров процесса на продукты ПДС**

Отличительной особенностью рассматриваемой высоковольтной системы плазмодинамического синтеза является возможность варьирования в широких пределах энергетических параметров процесса ПДС за счет изменения исходных параметров ЕНЭ. Емкостной накопитель выполнен по секционированной схеме с использованием конденсаторов ИС-5-200 с зарядным напряжением до 5,0 кВ и емкостью 200 мкФ. Изменяя соотношение количества включенных в работу конденсаторов и их зарядное напряжение, можно управлять мощностью дугового разряда и величиной подведенной к КМПУ энергии, которые оказывают непосредственное воздействие на сам ускоритель, электроэрозионную наработку основного прекурсора (железа), массу синтезируемого порошка, структуру и морфологию получаемых дисперсных продуктов.

**Влияние энергетических параметров процесса на электроэрозионную наработку материала.**

Основным расходным материалом при проведении плазмодинамического синтеза является железный электрод-ствол КМПУ. Эродированное с поверхности ускорительного канала железо вовлекается в движение плазменного потока и является основным прекурсором плазмодинамических реакций, протекающих в рабочей КР. Для оценки влияния энергетических параметров процесса синтеза на величину электроэрозионной наработки  $m$  и массу синтезируемого порошкообразного продукта  $m_{пор}$  реализована серия экспериментов, в ходе которой варьировалось зарядное напряжение  $U_{зар}$  ЕНЭ. Параметры газообразной среды в объеме КР, заполненном кислородом при нормальных условиях, как и длительность импульса электропитания  $t_{имп}$ , оставались неизменными. При проведении экспериментов использовались новые электроды с одинаковыми геометрическими размерами. Основные исходные данные серии, энергетические параметры (подведенная энергия  $W$ , максимальная  $P_m$  и средняя мощность разряда  $P_{cp}$ ), а также массы эродированного материала  $m$  и продуктов ПДС  $m_{пор}$  приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Данные серии экспериментов по оценке влияния энергетических параметров процесса на характеристики продуктов ПДС

№ п/п	$U_{зар}$ кВ	$C$ мФ	$W_c$ кДж	$t_{имп}$ мкс	$I_m$ кА	$P_m$ МВт	$P_{cp}$ МВт	$W$ кДж	$m$ г	$m_{пор}$ г
1	<b>2,5</b>	14,4	<b>45,0</b>	435,0	113,0	105,6	<b>55,5</b>	<b>24,2</b>	0,7	0,50
2	<b>2,8</b>	14,4	<b>56,5</b>	466,0	167,0	190,0	<b>90,0</b>	<b>43,0</b>	2,7	2,02
3	<b>3,0</b>	14,4	<b>64,8</b>	436,0	192,0	201,0	<b>110,0</b>	<b>51,6</b>	4,3	3,41
4	<b>3,2</b>	14,4	<b>73,7</b>	440,0	211,0	252,1	<b>130,0</b>	<b>57,9</b>	6,2	4,00
5	<b>3,3</b>	14,4	<b>78,4</b>	455,0	220,0	265,2	<b>136,0</b>	<b>61,8</b>	8,2	5,01
6	<b>3,5</b>	14,4	<b>88,2</b>	445,0	233,0	287,4	<b>150,0</b>	<b>66,8</b>	9,0	5,10

Для реализации процесса с одинаковой длительностью импульса электропитания величина емкости накопителя выбиралась равной  $C=14,4$  мФ. Установлено, что в экспериментальных условиях  $t_{\text{имп}}$  при таких параметрах ЕНЭ изменяется незначительно в пределах  $450\pm 16$  мкс, что не оказывает существенного влияния на результаты экспериментов.

С использованием данных осциллографирования импульсного напряжения на электродах  $u(t)$  и тока дугового разряда  $i(t)$  построены кривые развиваемой мощности  $p(t)$  и подведенной энергии  $w(t)$  в процессе работы ускорителя (рисунок 3.1). Увеличение  $U_{\text{зар}}$  и  $W_c$  приводит к росту  $P_m$  и  $P_{\text{ср}}$ , а также подведенной к ускорителю энергии, как это видно на рисунке 3.1.

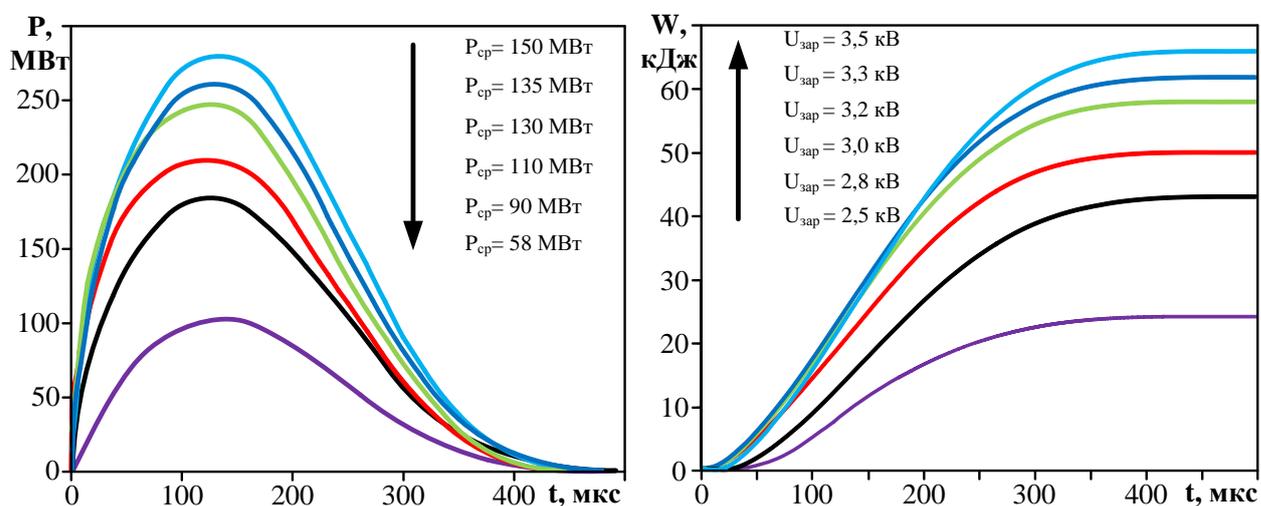


Рисунок 3.1 – Графики изменения мощности дугового разряда (а) и подведенной энергии (б) во времени при разной величине  $U_{\text{зар}}$

Известно, что повышение  $W$  в системе на основе КМПУ приводит к увеличению эрозии поверхности ускорительного канала и выхода конечного продукта [109], что связано с ростом мощности разряда и выделяемой тепловой энергии. Такая же квадратичная зависимость массы эродированного материала  $m$  от подведенной энергии  $W$  наблюдается и при использовании железного ствола, как показано на рисунке 3.2. В рассматриваемой системе это обеспечивает линейное увеличение количества синтезируемого порошкообразного материала  $m_{\text{пор}}$ . Наблюдаемое

расхождение величин  $m$  и  $m_{пор}$  при повышенных величинах  $W$  обусловлено конденсацией части эродированного материала на стенках КР из-за её ограниченного объема.

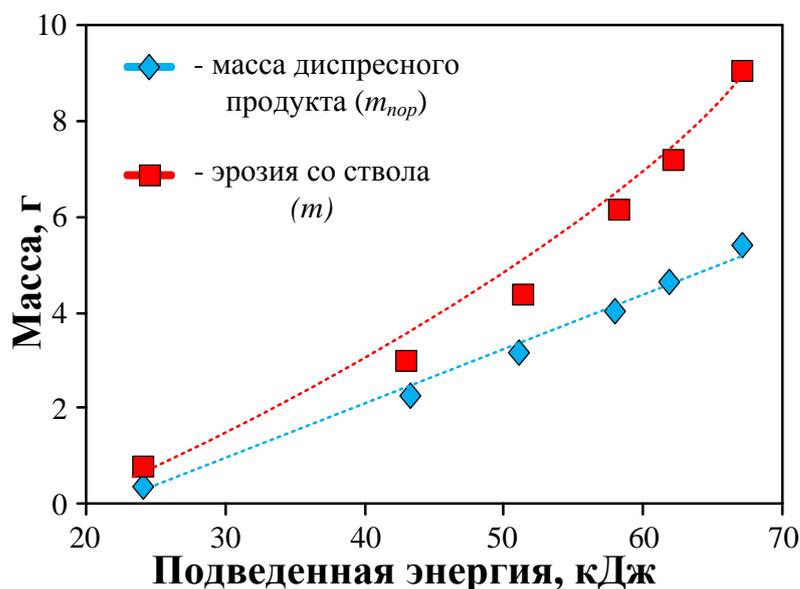


Рисунок 3.2 – Зависимости  $m$  и  $m_{пор}$  от величины  $W$

Несмотря на линейную зависимость  $m_{пор}$  от  $W$ , дальнейшее её увеличение нецелесообразно в связи с чрезмерным увеличением разрядного тока до 300 кА и соответственным повышением электродинамических нагрузок на основные элементы конструкции КМПУ. Уменьшение подводимой энергии менее 24,0 кДж является нецелесообразным из-за существенного уменьшения электроэрозионного износа и выхода дисперсного продукта менее 0,5 г.

В работе [109] показано, что экспериментальные результаты по влиянию энергетических параметров на электроэрозионный износ поверхности УК могут быть обобщены в виде зависимости удельного электроэрозионного износа  $m/W$  от удельной подводимой энергии на единицу объема УК  $W/V_{ук}$ , которая носит линейный характер и аппроксимируется выражением:

$$m/W = 0,12 \cdot (W/V_{ук} - 0,36), \quad (3.1)$$

как это видно на рисунке 3.3.

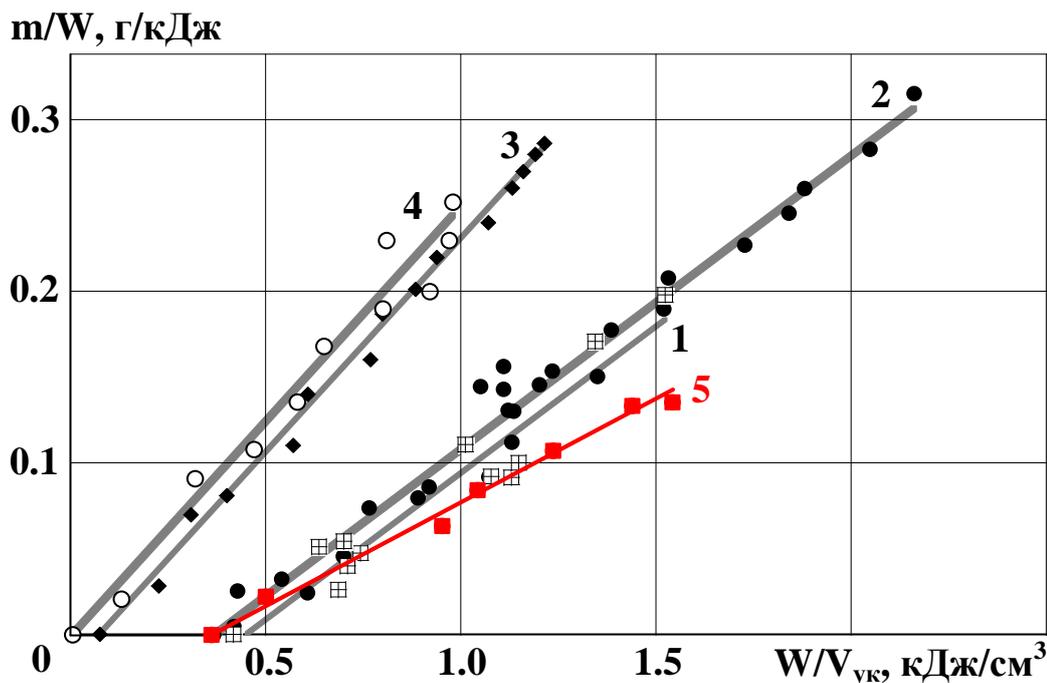


Рисунок 3.3 – Зависимости удельного электроэрозионного износа от величины удельной подводенной энергии: 1 – титан; 2 – нержавеющая сталь; 3 – дюралюминий; 4 – медь; 5 – железо (сталь Ст.3)

Полученная в настоящей работе зависимость для железного ствола приведена в сопоставлении с известными зависимостями для стволов из алюминиевого сплава, меди, нержавеющей стали и титана. Она носит такой же линейный характер, но имеет несколько больший наклон. Это обусловлено завышенной длиной железного ствола относительно эффективной длины [109], что связано с технической необходимостью сопряжения КМПУ с камерой-реактором. Увеличение длины ствола, естественно, приводит к увеличению объема УК и снижению  $W/V_{ук}$ . Взаимное расположение зависимостей на рисунке 3.3 в целом коррелирует с температурой плавления материалов. Их пересечение с осью  $W/V_{ук}$  показывает нижний предел по величине  $W$ , при которой эрозия поверхности УК практически отсутствует. Для рассматриваемого случая железного ствола эта величина, в соответствии с аппроксимирующим выражением (3.1), составляет  $W=18,7$  кДж. Это показывает, что данную конструкцию с

указанными выше конструктивными параметрами однозначно не следует использовать при  $W < 20$  кДж, так как эрозионная наработка и выход дисперсного продукта будут практически отсутствовать.

Истощение стенки ускорительного канала железного ствола, толщина которой равна 2,7 мм, при использовании в серии последовательных экспериментов может привести к его разрушению. В связи с этим, для оценки устойчивости электрода-ствола проведена серия последовательных экспериментов с использованием одних и тех же электродов при прочих неизменных условиях ( $U_{зар}=3,0$  кВ;  $C=14,4$  мФ;  $W_c=64,8$  кДж;  $P=10^5$  Па, 100% – O<sub>2</sub>), основные данные которой представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Данные серии последовательных экспериментов по оценке электроэрозионного износа электрода-ствола и его ресурса

Эксп.	$U_d$	$I_m$	$P_m$	$W$	$W/W_c$	$m$	$m_{пор}$
	кВ	кА	МВт	кДж	%	г	г
1	1,20	172,2	210,1	50,1	77,1	5,2	2,59
2	1,20	172,2	210,1	50,2	77,4	6,0	4,17
3	1,25	172,2	210,4	50,5	77,9	6,9	4,23
4	1,25	172,2	212,5	51,1	78,8	7,4	4,29

На рисунке 3.4 приведены типичные осциллограммы  $u(t)$  и  $i(t)$ , расчетные кривые мощности разряда  $p(t)$  и подведенной энергии  $w(t)$ . Представленные данные показывают, что в 4 последовательных циклах работы КМПУ практически сохраняется характер изменения энергетических характеристик дугового разряда в УК. Электродная система КМПУ выдерживает 4 последовательных плазменных выстрела без заметных нарушений целостности. Разрушение УК происходит при 5-м цикле работы. Как видно из таблицы 3.2, в серии последовательных выстрелов наблюдается некоторое повышение напряжения на дуге  $U_d$  при практически постоянной

амплитуде тока  $I_m$ , незначительное повышение максимальной мощности разряда  $P_m$  и подведенной энергии  $W$ .

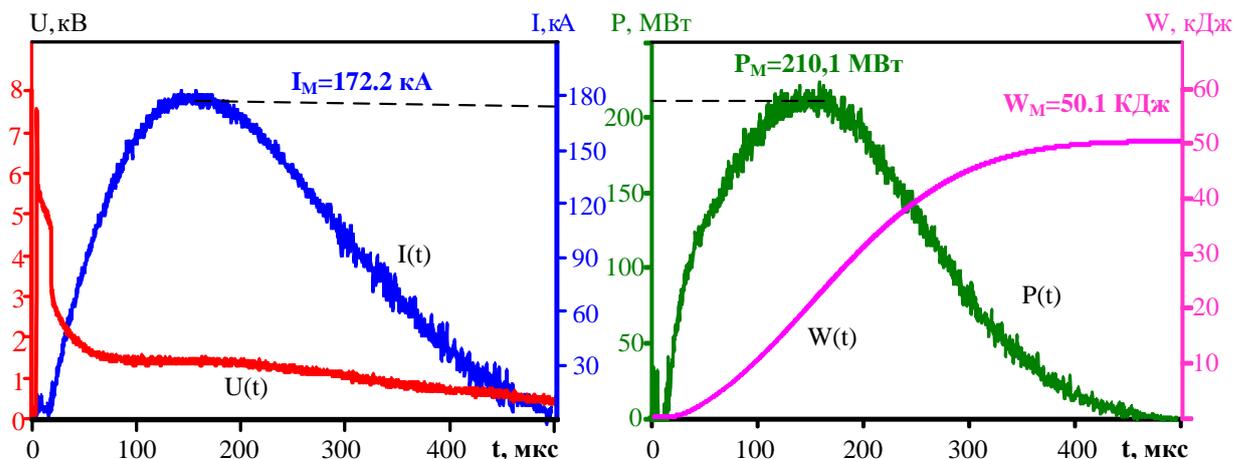


Рисунок 3.4 – Типичные осциллограммы  $u(t)$ ,  $i(t)$ , и кривые  $p(t)$ ,  $w(t)$  серии последовательных экспериментов

Анализ состояния электродов после каждого выстрела показал, что наблюдаемое повышение  $U_d$  связано с изменением геометрии КФПС у вершины центрального электрода. Схематичное изображение узла центрального электрода показано на рисунке 3.5. КФПС имеет форму усеченного конуса, что обеспечивает формирование требуемой фонтанообразной конфигурации плазменной структуры разряда в виде Z-пинч с круговой плазменной перемычкой.

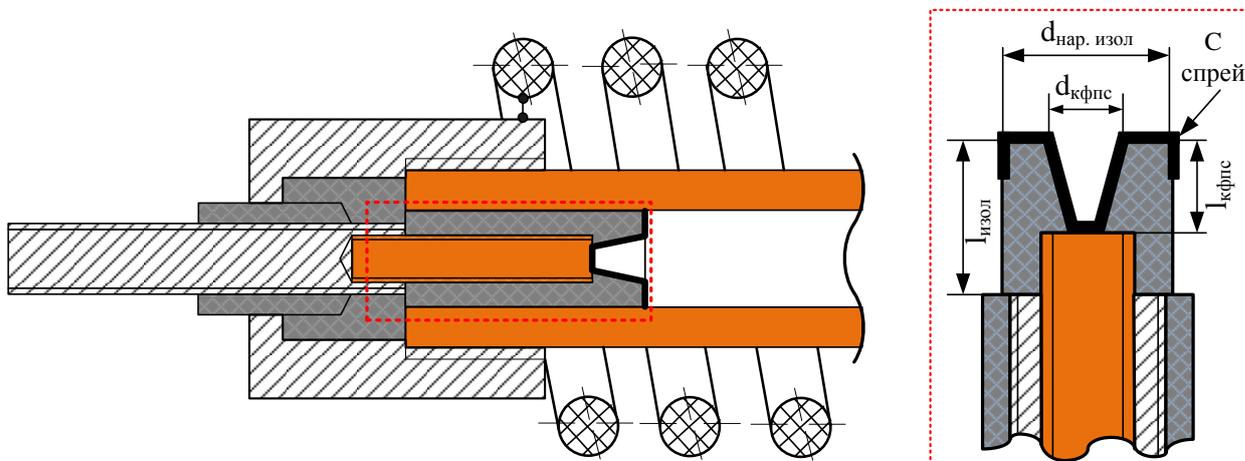


Рисунок 3.5 – Схематическое изображение КФПС и его расположения в КМПУ

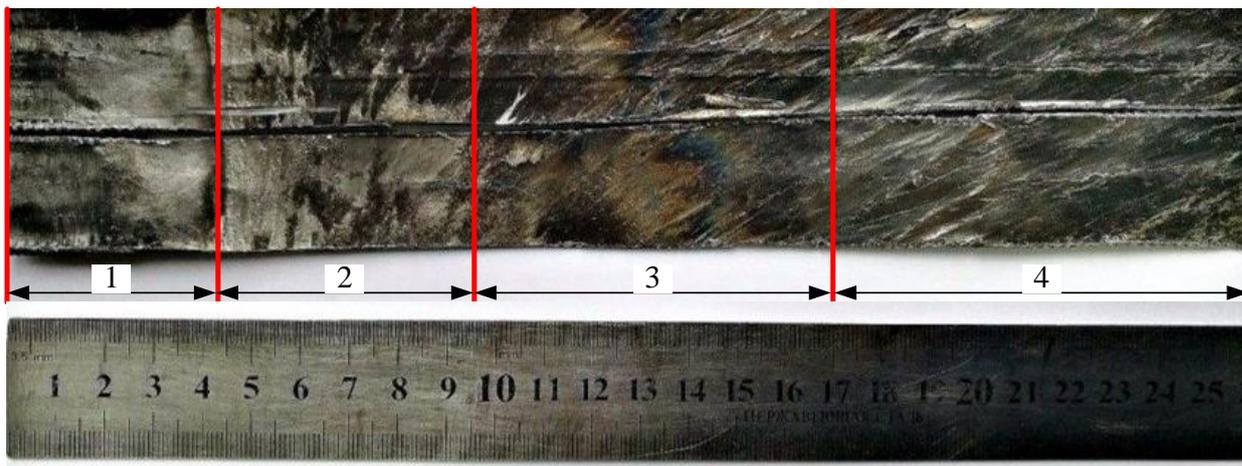
В каждом последовательном цикле работы КМПУ за счет импульсного повышения давления и температуры в КФПС происходит электроэрозионный износ железного наконечника центрального электрода и поверхности стеклопластикового изолятора с нарушением её однородности. Вследствие этого, происходит увеличение диаметра  $d_{\text{кфпс}}$ , длины  $l_{\text{кфпс}}$  и величины сопротивления углеродной перемычки  $R_{\text{кфпс}}$ , наносимой на изнашиваемую поверхность стеклопластика, как это видно в таблице 3.3. В совокупности эти изменения приводят к некоторому увеличению напряжения на дуговом разряде, повышению мощности и выделяемой энергии в УК.

Таблица 3.3 – Основные геометрические параметры КФПС, а также величины сопротивления углеродной перемычки в серии экспериментов

Эксперимент	$d_{\text{кфпс}}$	$l_{\text{кфпс}}$	$R_{\text{кфпс}}$
	мм	мм	Ом
1	6,0-7,0	9,0	750
2	6,0-7,0	9,3	800
3	6,0-7,0	9,6	950
4	6,0-7,1	9,7-9,8	1050

В последовательных циклах работы происходит заметное повышение эродированной массы  $m$  и массы синтезированного продукта  $m_{\text{пор}}$ , что обусловлено изменением состояния поверхности в УК, в частности, увеличением шероховатости и площади (рисунок 3.6). Причем увеличение эродированной и вынесенной из УК массы от выстрела к выстрелу значительно превышает динамику наработки порошкообразного продукта синтеза, как это видно из таблицы 3.2. Этот факт имеет простое объяснение. При данной геометрии камеры-реактора, используемой в экспериментах ( $l=60,0$  см;  $d=21,5$  см), существенная часть материала, выносимая из УК, не успевает пройти через скачок уплотнения головной ударной волны и осажается на стенки КР. Повышение выхода синтезируемого продукта

может быть достигнуто путем увеличения габаритов КР, её длины и диаметра.



1 – область расположения изолятора; 2 – область формирования плазменного потока и интенсивной выработки ствола; 3 – область равномерной эрозии; 4 – область с наслоением ранее эродированного металла.

Рисунок 3.6 –Развернутая поверхность УК электрода-ствола после плазменного выстрела

Ограниченный 4-мя циклами ресурс железного ствола, как показали исследования электроэрозионного износа, обусловлен его неравномерностью по длине ускорительного канала  $l_{ук}$ . На рисунке 3.7 приведены типичные эпюры удельного электроэрозионного износа  $\Delta m$  на единицу площади поверхности УК для стволов, использованных в разных экспериментах с разным количеством плазменных выстрелов на одном стволе при отличающихся значениях подведенной энергии. Значения  $\Delta m$  получены путем препарирования стволов в соответствии с методикой, изложенной в работе [109]. Стволы разрезались на одинаковое количество равных по длине частей. Все части взвешивались на аналитических весах, и определялся дефект массы каждой части в сравнении с эталонным отрезком ствола такой же длины, не подверженным эрозии. Значение  $\Delta m$  определялось путем деления величины дефекта массы на площадь внутренней поверхности эталонного отрезка.

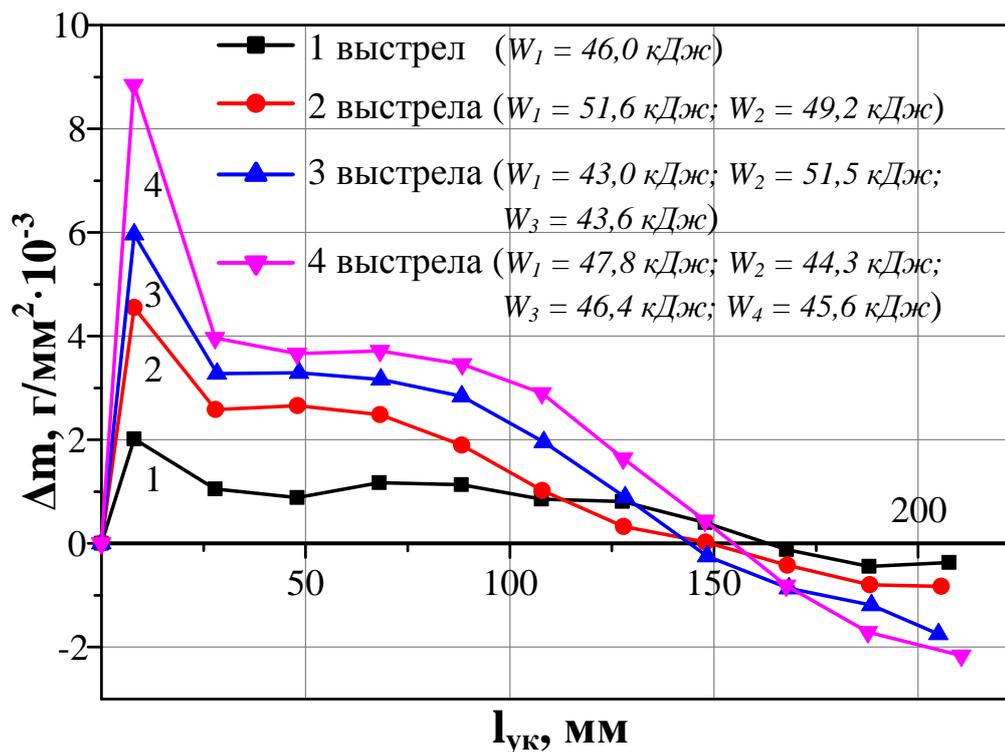


Рисунок 3.7 – Эпюры удельной дифференциальной электроэрозии  $\Delta m$  по длине УК для стволов с различным количеством плазменных выстрелов с указанными величинами подведенной энергии

Эпюры носят одинаковый характер и качественно демонстрируют увеличение износа с увеличением количества плазменных выстрелов. Повышенный износ на начальном участке 2 (рисунок 3.6) обусловлен низкой скоростью перемещения плазменной структуры. Однако и на этом участке происходит ускорение плазмы, что отражается увеличением наклона эрозионных треков на поверхности УК. В работах [109, 110] показано, что в рассматриваемой коаксиальной системе с внешним индуктором-соленоидом круговая плазменная перемычка, состоящая из дискретных дуговых каналов, совершает вращение за счет взаимодействия магнитных полей токов перемычки и аксиального поля внешнего соленоида. Поэтому на развернутой поверхности наблюдаются эрозионные треки, наклон которых заметно возрастает с увеличением скорости плазменной структуры по длине УК. Удельный износ поверхности на расстоянии от начала УК  $\sim 25-30$  мм

существенно снижается и остается практически постоянным на длине УК около 100 мм после чего снижается до 0 (участок 3, рисунок 3.7). На последующей длине УК, превышающей 150 мм, эпюры  $\Delta m$  меняют знак, что физически соответствует наслоению ранее эродированного материала на ровную поверхность конечного участка 4 ускорительного канала. В соответствии с ранее полученными результатами [109] эффективная длина УК в рассматриваемых условиях составляет примерно 170 мм. Использование УК такой длины позволит повысить массу выносимого материала и массу нарабатываемого оксида железа за счет уменьшения количества осажденного материала на участке 4. В данной работе увеличение длины УК вызвано технической необходимостью обеспечения герметичности системы в условиях её работы в окислительной среде.

Анализ эпюр  $\Delta m$  на рисунке 3.7 позволяет определить наиболее слабое место, участок 2, ограничивающий ресурс ствола. Этот недостаток может быть исключен за счет использования технического решения [111], предложенного в работе [112], заключающего в дополнительном экранировании начального участка УК конусным магнитным экраном. Однако это приводит к заметному уменьшению эродированной массы и поэтому не применялось при проведении экспериментов.

Следует отметить, что при использовании железного ствола имеет место тенденция увеличения  $m$  в последовательных выстрелах (таблица 3.2), в отличие от колебательного характера аналогичной зависимости для титановых стволов, показанной в работе [109]. Причиной такого характера изменения  $m$  являлось образование на поверхности УК титанового ствола слоя из тугоплавкого и высокотвердого карбида титана TiC. В случае с железным стволом в окислительной среде, на поверхности УК образуется слой из оксида железа, отличающийся меньшей температурой плавления и твердостью, что обеспечивает снижение энергии на наработку железа в последующих плазменных выстрелах.

### ***Влияние энергетических параметров на фазовый состав и кристаллическую структуру продуктов ПДС***

Продукты, синтезированные в серии экспериментов с изменением величины подведенной энергии  $W$  (таблица 3.1), исследованы методами рентгеновской дифрактометрии (XRD), мёссбауэровской спектроскопии (MS), сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной микроскопии, в том числе просвечивающей микроскопии высокого разрешения (HRTEM).

Полученные дифрактограммы (XRD-картины), показанные на рисунке 3.8, представляют собой наборы когерентных отражений трех модификаций кристаллических фаз оксидов железа: кубического (шпинель) магнетита  $Fe_3O_4$ , ромбоэдрического гематита  $\alpha-Fe_2O_3$  и орторомбической эпсилон фазы  $\varepsilon-Fe_2O_3$ . Наиболее близкими к этим фазам можно считать структурные модели, представленные в базе структурных данных PDF4 карточками: 88-315, 79-7 и 76-8881, соответственно. Обработка и анализ XRD-картин производились в программной среде PowderCell 2.4 с использованием базы структурных данных PDF4. В основу данной программы заложен расчет методом Ритвельда, что позволяет не только количественно оценивать массовые соотношения фаз в продуктах, но и при известных параметрах дифрактометра и процесса съемки определять средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины внутренних микроискажений кристаллической решетки  $\Delta d/d$ .

Анализ полученных данных позволил установить, что для продукта, синтезированного при минимальной величине подведенной энергии ( $W=24,2$  кДж), характерно наличие сильнейших отражений, соответствующих фазе  $Fe_3O_4$ . Отражения от плоскостей  $\varepsilon-Fe_2O_3$  в основном присутствуют в виде неявных следов. При увеличении подведенной энергии наблюдается рост интенсивности максимумов  $\varepsilon-Fe_2O_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3$  при столь же заметном снижении интенсивности рефлексов  $Fe_3O_4$ . Данная тенденция носит заметный характер, как это видно на выделенных фрагментах XRD-

картин с сильнейшими отражениями упомянутых кристаллических фаз (рисунок 3.8).

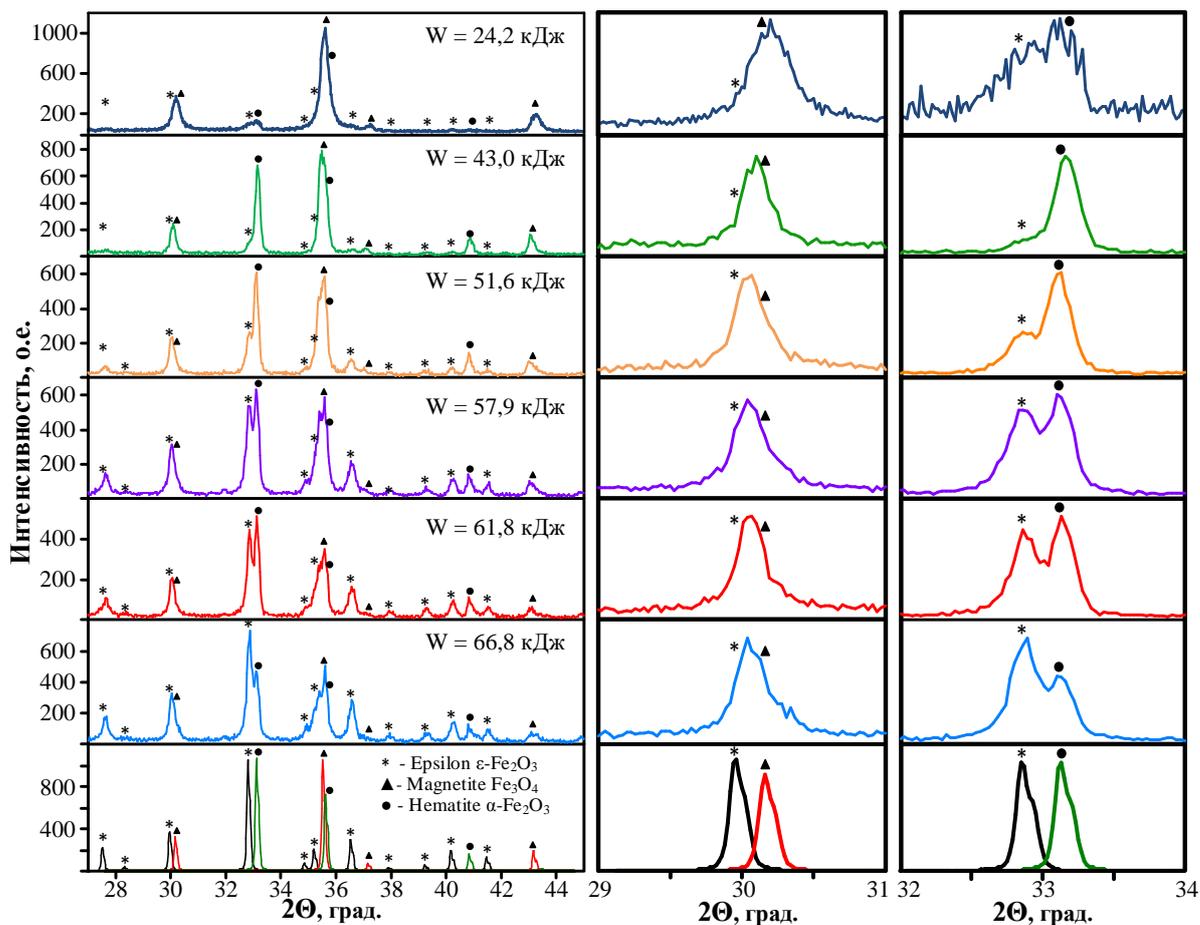


Рисунок 3.8 – XRD-картины продуктов ПДС, синтезированных при разных величинах  $W$

Количественная оценка наблюдаемой закономерности проведена методом полнопрофильного структурно-фазового анализа, результаты которого приведены в таблице 3.4. Параметры решетки полученного гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) достаточно точно совпадают с эталонными данными, что подтверждается низким уровнем внутренних микроискажений  $\Delta d/d$ , величина которых составляет менее  $0,6 \cdot 10^{-3}$ . Параметры решеток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  несколько отличаются от эталонных значений, что соответствует возникновению микроискажений кристаллической решетки более  $1,0 \cdot 10^{-3}$  и может быть объяснено условиями формирования этих фаз в плазмодинамическом процессе [113].

Таблица 3.4 – Результаты полнопрофильного структурно-фазового анализа продуктов ПДС, полученных при различной величине  $W$

Фаза	W, кДж	Содерж., масс. %	Параметр решетки, Å		ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ , о.е.
			Эксп.	PDF4		
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	24,2	5,0	a: 5,07 b: 8,87 c: 9,49	a: 5,0950 b: 8,7900 c: 9,4400	13,0	1,3
	43,0	31,0	a: 5,09 b: 8,78 c: 9,44		26,0	0,4
	51,6	40,5	a: 5,09 b: 8,79 c: 9,46		44,0	0,9
	57,9	50,0	a: 5,09 b: 8,76 c: 9,44		47,0	1,0
	61,8	53,0	a: 5,08 b: 8,77 c: 9,45		50,0	0,3
	66,8	63,0	a: 5,08 b: 8,76 c: 9,45		58,0	0,8
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	24,2	74,5	a: 8,36	a: 8,3750	32,0	1,7
	43,0	42,0	a: 8,36		38,0	0,2
	51,6	30,5	a: 8,39		42,0	0,6
	57,9	20,0	a: 8,38		46,0	1,7
	61,8	14,0	a: 8,38		49,0	0,6
	66,8	5,0	a: 8,36		50,0	1,9
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	24,2	20,5	a: 5,03 c: 13,75	a: 5,0285 c: 13,7360	21,0	0,2
	43,0	27,0	a: 5,03 c: 13,73		58,0	0,3
	51,6	29,0	a: 5,03 c: 13,76		67,0	0,5
	57,9	30,0	a: 5,03 c: 13,73		79,0	0,6
	61,8	33,0	a: 5,03 c: 13,72		85,0	0,5
	66,8	32,0	a: 5,03 c: 13,73		97,0	0,3

Формирование магнетита и эpsilon фазы происходит непосредственно при взаимодействии плазменного потока с покоящейся кислородной атмосферой в КР. При этом синтезируемые частицы материалов подвергаются воздействиям высоких значений и градиентов давления и температуры, возникающих в скачке уплотнения плазменной структуры. Соответственно, у получаемых частиц могут изменяться параметры решетки за счет внешних воздействующих факторов. Гематит, согласно литературным данным [114], является термодинамически стабильной фазой в системе «железо-кислород» и его формирование, по-видимому, происходит при тепловом воздействии на уже сформировавшиеся частицы  $Fe_3O_4$  и  $\epsilon-Fe_2O_3$ , что приводит к их фазовому переходу. Данный процесс происходит при гораздо более низких температурах и давлениях, в связи с этим кристаллическая решетка синтезируемого гематита не претерпевает критических воздействий и ее параметры соответствуют эталонным. Кроме того, на формирование гематита уже после кристаллизации  $\epsilon-Fe_2O_3$  указывает тот факт, что ОКР получаемых частиц отличаются почти в 2 раза. Как известно [114],  $\epsilon-Fe_2O_3$  может существовать только при размерах частиц менее 100 нм. При превышении этого предела  $\epsilon-Fe_2O_3$  переходит в  $\alpha-Fe_2O_3$ . Полученные значения ОКР во всем диапазоне изменения подведенной энергии косвенно подтверждают возможность образования гематита из уже сформированных частиц  $\epsilon-Fe_2O_3$ .

Характер изменения фазового состава непосредственно зависит от величины подведенной энергии и средней мощности разряда, определяемых величинами тока и напряжением дугового разряда. Рост величины протекающего тока приводит к повышению температуры плазмы, что, в свою очередь, влияет на увеличение градиента температур, возникающего при распылении жидкофазного материала в свободное пространство КР. Увеличение градиента температур при приблизительно одинаковом времени протекания процесса приводит к росту скорости закалки, что обеспечивает формирование высокодисперсного продукта и создает благоприятные

условия для синтеза частиц эpsilon фазы. Однако увеличивающийся тепловой эффект, создаваемый разогретым плазменным потоком, оказывает большее влияние на окружающую его среду КР, что, логично, должно приводить к росту частиц на низкоскоростном этапе истечения плазменной струи. Эти рассуждения подтверждаются экспериментальными зависимостями влияния  $W$  на величины средних размеров ОКР кристаллических фаз и их процентное содержание в составе гетерофазного продукта, показанными на рисунке 3.9.

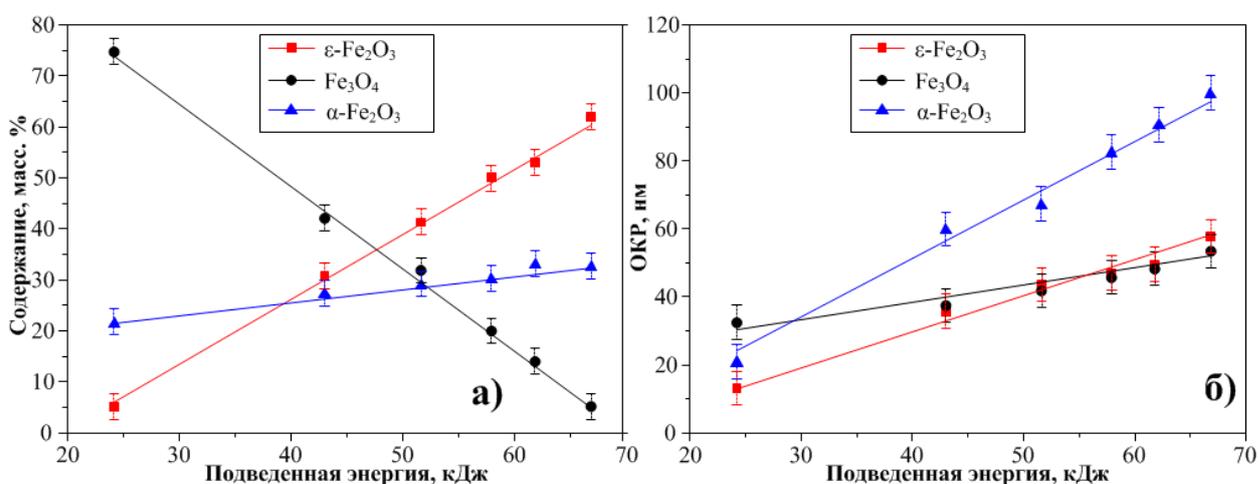


Рисунок 3.9 – Зависимости массового процентного содержания фаз (а) и средних размеров ОКР (б) от подведенной энергии

Как видно из рисунка 3.9а), с увеличением подводимой к ускорителю энергии происходит рост массового содержания эpsilon фазы от 5% до 63% при столь же заметном снижении процентного содержания фазы магнетита от 74,5% до 5%. При этом процентное содержание фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> незначительно повышается от 20% до 30%. Это, по всей видимости, также связано с увеличением энергетике процесса ПДС и теплового эффекта. Таким образом, установлено, что варьированием величины подведенной энергии за счет изменения зарядного напряжения и накапливаемой энергии ЕНЭ, возможно регулировать фазовый состав синтезируемых оксидов железа с целью обеспечения преимущественного выхода эpsilon фазы.

Исследование продуктов синтеза в системе «железо-кислород» методом Мёссбауэровской спектроскопии дает наиболее точные и достоверные данные по фазовому составу и кристаллической структуре компонентов гетерофазного продукта. Это обусловлено основным принципом данного метода, заключающимся в резонансном поглощении без отдачи атомным ядром монохроматического  $\gamma$ -излучения, испускаемого радиоактивным источником – железом-57. Зависимость коэффициента поглощения образца от относительной скорости движения источника и образца (т.е. от энергии поглощаемого гамма-кванта) называется мёссбауэровским спектром поглощения. Этот спектр позволяет судить об электронной структуре атома в исследуемом веществе и, соответственно, путем его математического разложения, определять какой фазе оксида железа соответствует тот или иной максимум.

Согласно имеющимся литературным данным, кристаллическая структура фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  описывается орторомбической нецентросимметричной структурой с атомами железа, занимающими четыре различных неэквивалентных кристаллографических позиции, в том числе одну тетраэдрическую и три различных октаэдрических [26,29-31]. Согласно мёссбауэровскому спектру, образец, полученный при величине подведенной энергии  $W=51,6$  кДж (см. таблицу 3.1), характеризуется наличием всех основных максимумов, типичных для эпсилон фазы оксида железа (рисунок 3.10). Результаты обработки данного спектра, позволили установить фазовый состав синтезированного продукта:  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 41,3 масс. %;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 30,2 масс. %;  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 28,5 масс. %. Эти данные достаточно точно совпадают с результатами рентгенофазового анализа (таблица 3.4) и также подтверждают принципиальную возможность синтеза уникальной эпсилон фазы оксида железа предложенным методом.

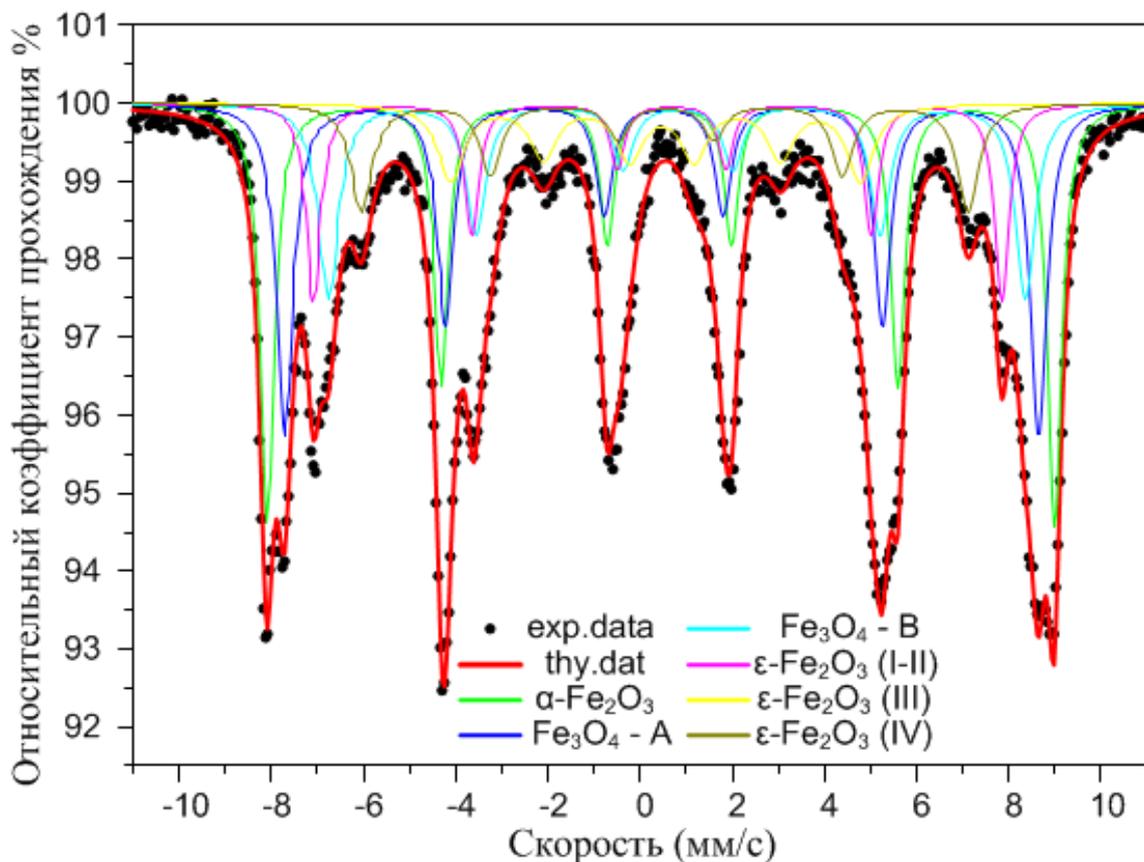


Рисунок 3.10 – Мёссбауэровский спектр продукта ПДС полученного при  $W=51,6$  кДж

На рисунке 3.11 приведены обзорные SEM-снимки характерного продукта ПДС в системе «железо-кислород». Как видно, порошок имеет широкое распределение частиц по размерам и преимущественно состоит из агломератов мелких кристаллитов со сложной и трудно различимой морфологией размерами в несколько нм (рисунок 3.11а), а также сферических объектов с размерами до сотен мкм (рисунок 3.11б). Экспериментально установлено, что крупные сферические объекты с явно выраженной зёрненной структурой являются частицами магнетита [106]. В структуре их оболочки обнаружено присутствие мелких частиц эпсилон фазы и гематита. Судя по микрофотографиям, приведенным на рисунках 3.11в,г), синтезированные крупные объекты представляют собой полые сферы. Они формируются путем кристаллизации из жидкой фазы на заключительном этапе импульсного процесса, когда эродированное со стенок ускорительного

канала железо не получает достаточно энергии для перехода в плазменное состояние.

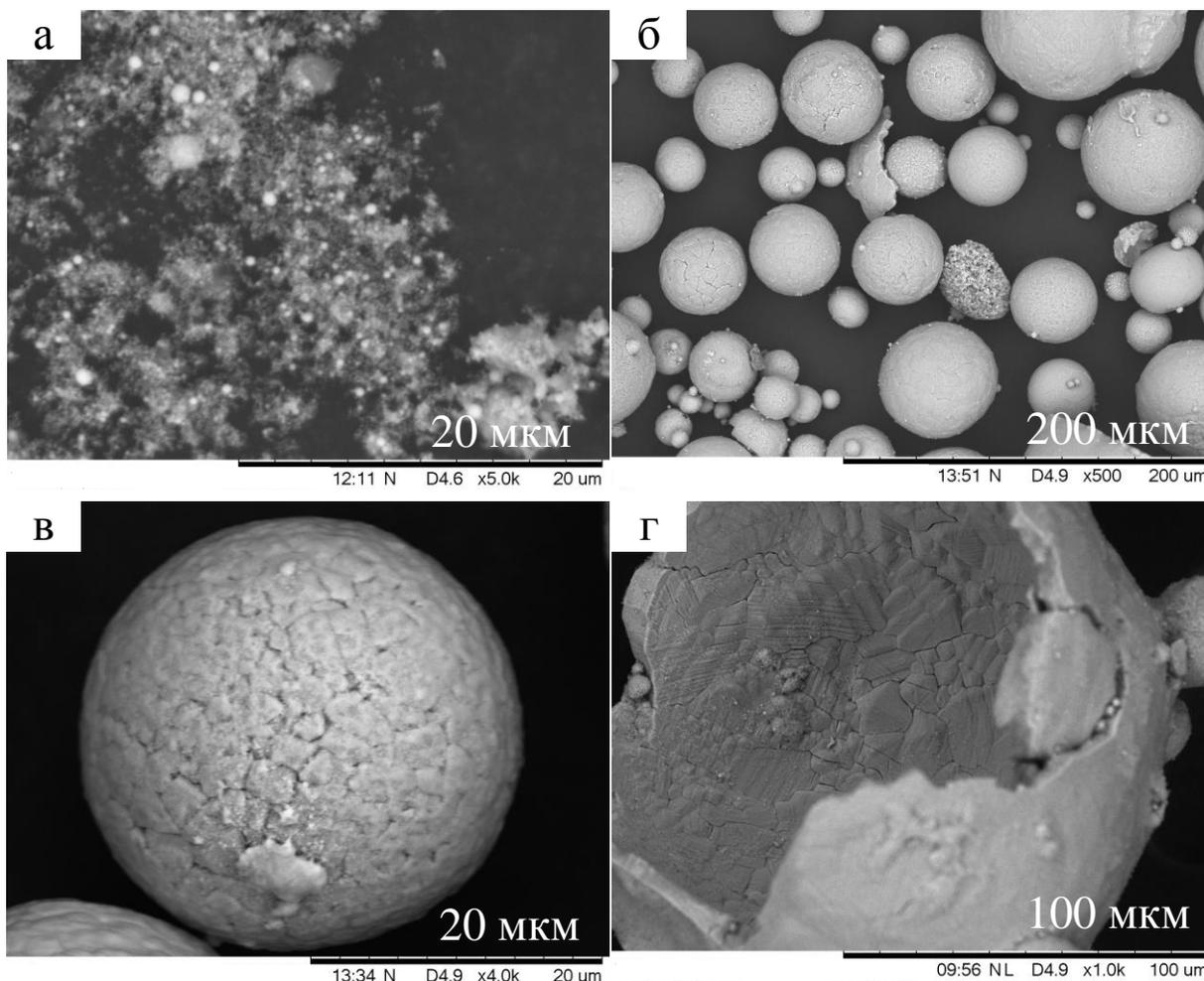


Рисунок 3.11 – SEM-снимки дисперсных компонентов продукта ПДС в системе «железо-кислород»: а) ультрадисперсная фракция; б) микронная фракция; в,г) характерные полые сферические объекты

Для подробного изучения морфологии ультрадисперсных частиц в составе продукта плазмодинамического синтеза проведены исследования методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100 с LaB<sub>6</sub>-катодом. На рисунке 3.12а приведено скопление объектов, представляющих собой монокристаллические частицы, форма которых близка к сферической. Картина электронной микродифракции (SAED) с данной области (рисунок 3.12б) имеет точно-кольцевой характер. Результаты индексирования полученной SAED-картины с высокой

вероятностью позволили отнести выделенные рефлексы 1 и 2 к фазе  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ICDD card № 76-8881). Эти рефлексы, которым соответствуют измеренные величины межплоскостных расстояний  $d_1=3,14 \text{ \AA}$  и  $d_2=1,29 \text{ \AA}$ , являются отражениями от плоскостей  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с индексами Миллера (031) и (036).

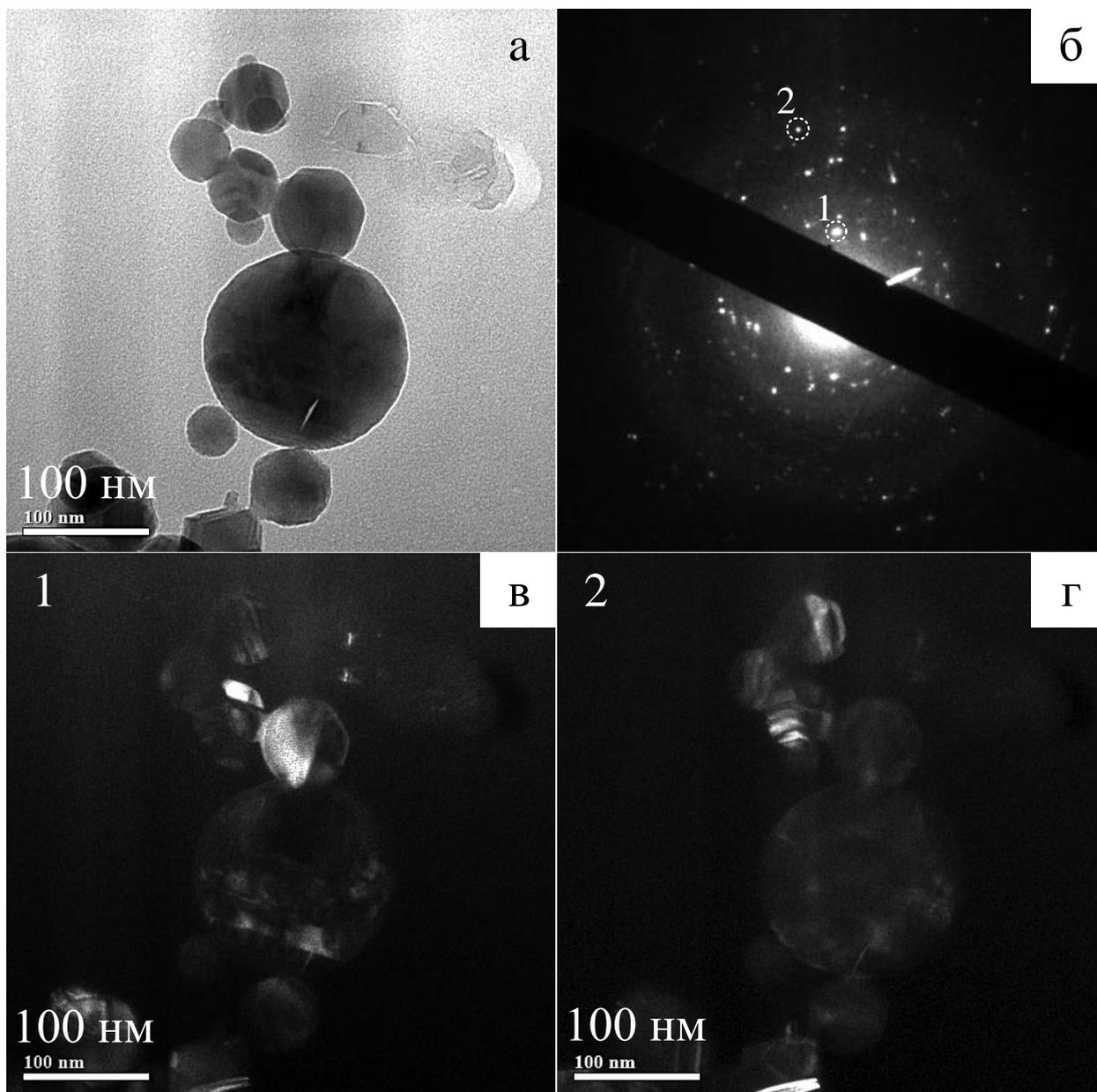


Рисунок 3.12 – ТЕМ-снимки ультрадисперсной фракции продукта синтеза: а) светлопольный ТЕМ-снимок; б) SAED; в,г) темнопольные ТЕМ-снимки в свете дифрагированных пучков указанных рефлексов 1 и 2

Темнопольные снимки, полученные в свете указанных рефлексов, позволяют идентифицировать кристаллическое строение и морфологию

частиц эpsilon фазы. В основной массе они представляют собой монокристаллиты округлой формы с выделяющейся естественной огранкой и размерами до 100 нм. Однако, стоит отметить, что и в телах более крупных сферических объектов, также ярким свечением выделяются отражающие плоскости, отвечающие указанной фазе. Это дает основание предположить, что крупные, абсолютно сферические, объекты являются поликристаллическими частицами, в составе которых присутствуют монокристаллы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с размерами менее 100 нм.

Детальные исследования структуры наночастиц проведены с использованием математических возможностей и программного обеспечения просвечивающего микроскопа высокого разрешения. Для этого выбрано скопление частиц (рисунок 3.13а), изображение одной из которых размером около 50 нм при сверхвысоком увеличении ( $\times 200000$ ) в режиме прямого разрешения представлено на рисунке 3.13б). Ее особенностью является сложная структура, сформированная разнонаправленными кристаллическими плоскостями. По цифровым данным HRTEM-снимка с помощью специализированного математического аппарата рассчитано быстрое Фурье-преобразование (БФП), эквивалентное электронной нанодифракции на данном объекте. Двумерный спектр БФП прямого разрешения кристаллической решетки частицы нанокристаллита приведен на рисунке 3.13в). Анализ данных, полученных с использованием профилей интенсивности, позволил установить, что для рефлексов 1-4 величина межплоскостных расстояний равна  $d=6,46 \text{ \AA}$ , а для эквивалентных рефлексов 5-10 –  $d=3,21 \text{ \AA}$ . Полученные значения позволяют однозначно отнести эту частицу к фазе  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , межплоскостные расстояния которой в кристаллографических направлениях [011] и [112] составляют  $d=6,4700 \text{ \AA}$  и  $d=3,2100 \text{ \AA}$  (ICDD карточка № 76-8881 PDF4) и не соответствуют структурам других кристаллических фаз оксидов железа.

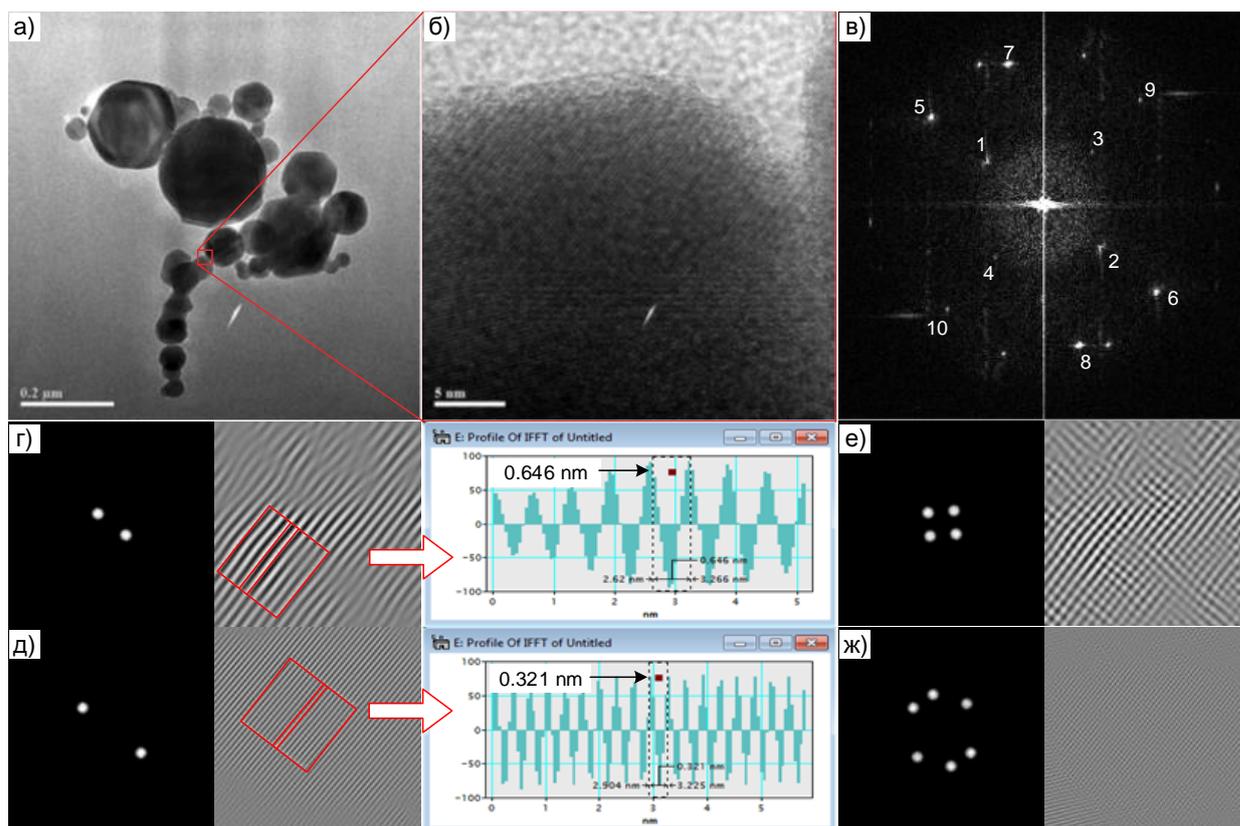


Рисунок 3.13 – ТЕМ-снимок скопления частиц (а), HRTEM-снимок высокого разрешения отдельной наночастицы (б), соответствующее ей БФП (в), отфильтрованные изображения для рефлексов 1-2 и 5-6 с соответствующими профилями интенсивности (г,д), отфильтрованные изображения в свете рефлексов с одинаковым межплоскостным расстоянием (е,ж)

Средства программного комплекса позволяют из полученной картины БФП за счет применения масок восстановить структурную картину путем обратного Фурье-преобразования. На рисунках 3.13г,д) представлены восстановленные идеализированные изображения пакетов плоскостей с межплоскостными расстояниями  $d=6,46 \text{ \AA}$  и  $d=3,21 \text{ \AA}$ . Восстановленные изображения кристаллической структуры с одновременным применением маски для двух и трех пар рефлексов с одинаковым межплоскостным расстоянием (рисунок 3.13е,ж) позволяют визуализировать несколько кристаллографических направлений в структуре кристаллита, которые практически неразличимы на первичном HRTEM-снимке (рисунок 3.13б).

### 3.2 Влияние концентрации кислорода на фазовый состав и структуру продуктов ПДС

Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа происходит при распылении эродированного материала УК в пространство КР, заполненное вторым прекурсором – кислородом. Очевидно, что на фазовый состав продуктов и формирование частиц существенное влияние будет оказывать окислительная способность среды, зависящая от концентрации кислорода в КР. Для оценки её влияния на синтезируемые порошкообразные продукты ПДС реализована серия экспериментов при неизменных энергетических параметрах системы:  $U_{зар}=3,0$  кВ,  $C=14,4$  мФ,  $W_c=64,8$  кДж. Камера-реактор заполнялась газообразной смесью инертного газа аргона с кислородом при давлении близком к атмосферному и комнатной температуре. Изменение содержания кислорода в газовой смеси с аргоном осуществлялось в пределах от 0% до 100%, соответственно. В таблице 3.5 приведены основные энергетические параметры каждого из проведенных экспериментов, а также указана масса собираемого порошкообразного материала и величина удельной эрозии.

Таблица 3.5 – Данные серии экспериментов по оценке влияния концентрации кислорода в КР на характеристики продуктов ПДС

№ эксп.	Параметры эксперимента					
	Содерж. O <sub>2</sub> , %	P <sub>м</sub> , МВт	P <sub>ср</sub> , МВт	W, кДж	m <sub>пор</sub> , г	m/W, г/кДж
1	0	231,0	104,0	48,5	1,52	0,11
2	5	212,5	105,9	50,1	1,61	0,11
3	10	200,4	107,1	44,9	2,11	0,12
4	20	235,2	110,2	47,2	2,50	0,13
5	50	217,2	111,6	44,7	3,52	0,12
6	70	226,9	113,0	49,9	5,32	0,13
7	80	258,8	120,9	52,0	5,50	0,13
8	90	247,0	115,3	50,3	6,00	0,13
9	100	260,3	121,1	53,3	7,00	0,13

Видно, что с повышением концентрации кислорода в газовой смеси наблюдается увеличение  $m_{пор}$ , что, по всей видимости, обусловлено увеличением плотности окислительной среды и более эффективным образованием оксида железа при протекании плазмодинамических реакций между эродированным материалом и газообразным кислородом. Это отчетливо прослеживается из сравнения практически постоянной удельной эрозии электрода-ствола  $m/W$  и возрастающей массы собираемого продукта синтеза при увеличении концентрации  $O_2$ .

Оценка влияния содержания кислорода на фазовый состав продуктов ПДС осуществлялась путем сравнения и анализа их XRD-картин. На рисунке 3.14 приведены указанные дифрактограммы в сравнении со структурными моделями присутствующих кристаллических фаз, взятыми из базы данных PDF4. Отдельно выделены области на оси  $2\theta$  с наиболее интенсивными рефлексами  $\varepsilon-Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  и  $\alpha-Fe_2O_3$ . Сравнение XRD-картин наглядно показывает, что повышение концентрации кислорода в газообразной смеси сопровождается увеличением интенсивности сильнейших отражений на плоскостях  $\varepsilon-Fe_2O_3$ . Повышение интенсивности сильнейшего рефлекса эpsilon фазы наблюдается на всем диапазоне увеличения концентрации  $O_2$  с началом заметного преобладания при концентрации кислорода более 70%. До этого дифрактограммы продуктов плазмодинамического синтеза характеризуются наличием сильнейшего рефлекса на  $2\theta=35,5$  град., соответствующим фазе магнетита  $Fe_3O_4$  в направлении (311). При практическом отсутствии кислорода в газообразной смеси ( $O_2 - 0\%$ ) и ожидаемом доминировании в продукте кристаллического железа, наблюдаются слабоинтенсивные рефлексы магнетита. Данная особенность свидетельствует о том, что получаемое железо может в последствие доокисляться в атмосфере воздуха. Рефлексов, относящихся к фазам  $\varepsilon-Fe_2O_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3$ , на дифрактограмме порошка при отсутствии кислорода не обнаружено.

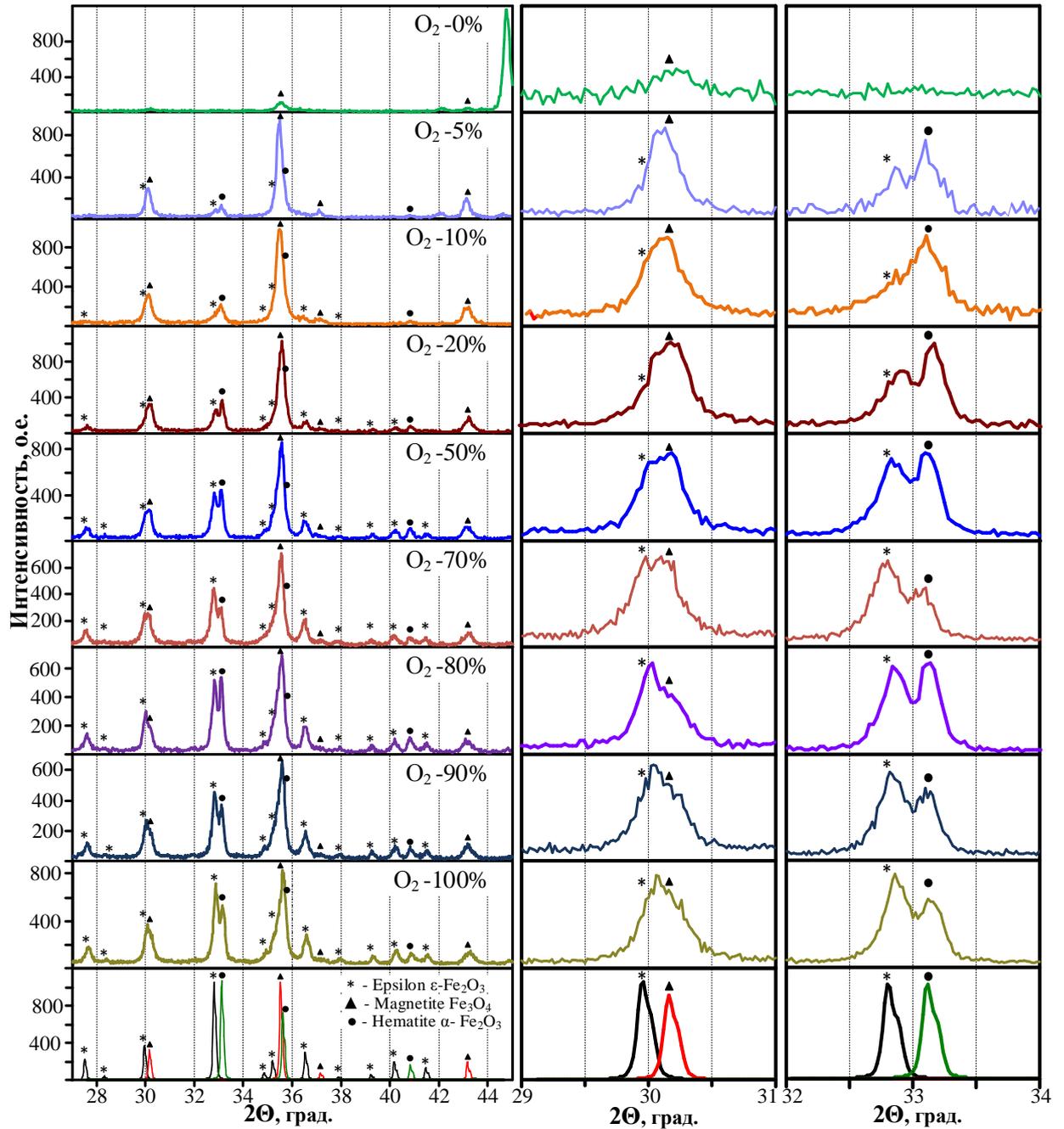


Рисунок 3.14 – XRD-картины продуктов ПДС при разном соотношении аргона и кислорода в газовой смеси

Полнопрофильный структурно-фазовый анализ для каждого из порошков осуществлялся с использованием программной среды PowderCell 2.4, как показано в разделе 3.1 (таблица 3.4). Его результаты представлены на рисунке 3.15 в виде зависимостей изменения массового процентного содержания присутствующих в продуктах фаз и средних размеров ОКР от концентрации кислорода в газообразной смеси.

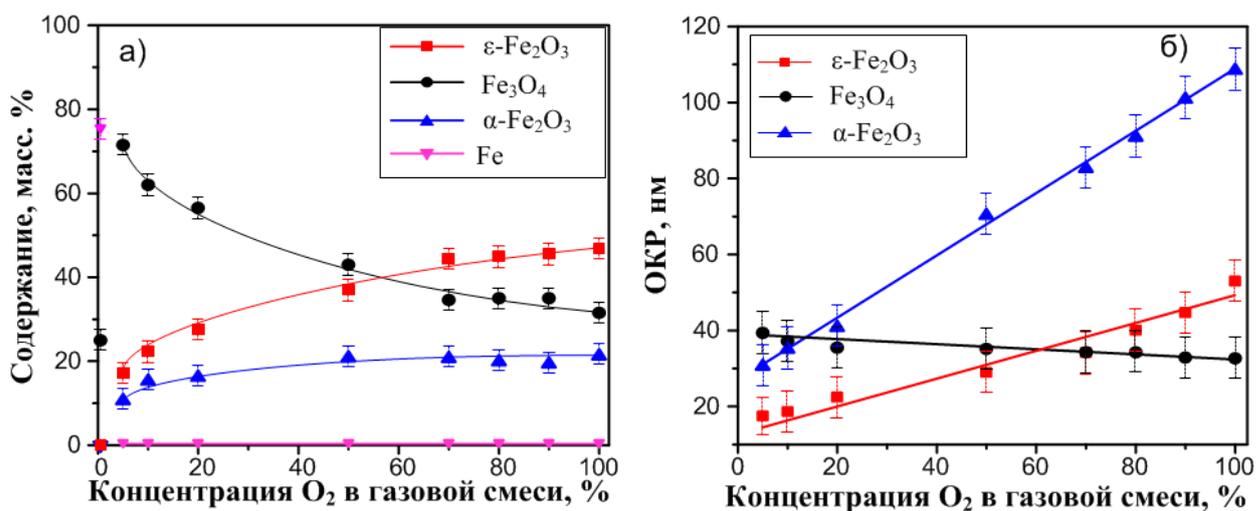


Рисунок 3.15 – Влияние концентрации кислорода в газовой смеси на фазовый состав продукта (а) и на средний размер ОКР кристаллических фаз (б)

Установлено, что при концентрации кислорода в КР менее 70% доминирующей фазой в продукте является  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а ее выход может достигать ~75 масс. % (при  $\text{O}_2 < 10\%$ ). С ростом содержания  $\text{O}_2$  свыше 70% в газовой смеси начинает преобладать фаза  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а ее процентное содержание стабилизируется на уровне 45-50 масс. %. Сравнительный анализ приведенных кривых показывает, что увеличение выхода эpsilon фазы обусловлено, в основном, снижением содержания магнетита, так как содержание гематита в диапазоне изменения концентрации  $\text{O}_2$  более 10% практически не меняется. Более того, представленные на рисунке 3.15а) данные показывают в целом стабильность фазового состава продукта ПДС, полученного при концентрациях кислорода более 70%. С точки зрения решения поставленной задачи – увеличения выхода  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – оптимальным является диапазон соотношения газообразных компонентов от  $\text{O}_2:\text{Ar}=70\%:30\%$  до  $\text{O}_2:\text{Ar}=100\%:0\%$ . Однако увеличение концентрации кислорода и связанное с этим повышение теплового экзотермического эффекта, как это показывают данные на рисунке 3.15б), приводят к линейному росту средних размеров ОКР фаз  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на всем диапазоне. Для наноразмерных структур это эквивалентно росту размеров

частиц. При этом незначительное уменьшение размеров ОКР фазы магнетита, по-видимому, обусловлено большими размерами полых сферических частиц, состоящих из наноструктурированного материала магнетита  $Fe_3O_4$ .

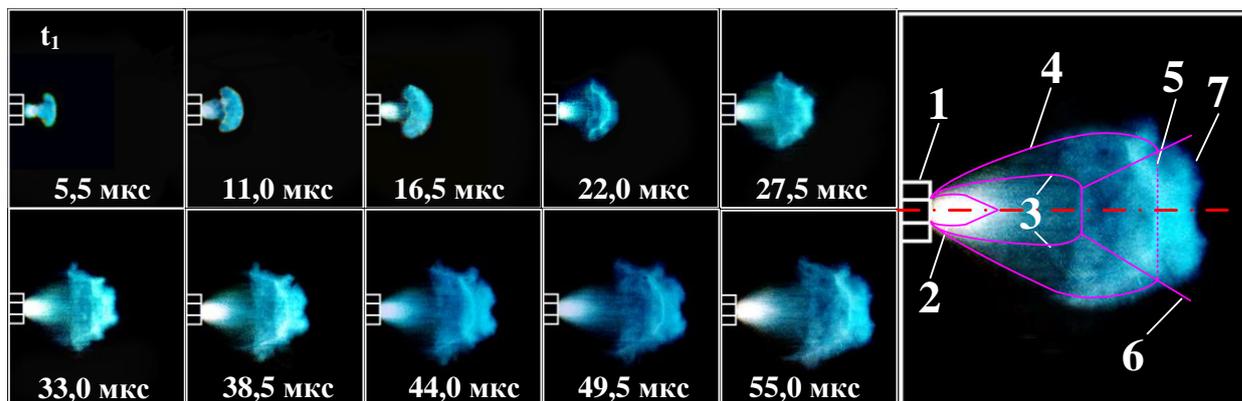
Установленные зависимости фазового состава и ОКР основных кристаллических фаз позволяют решать оптимизационные задачи процесса ПДС с позиции преимущественного получения  $\varepsilon-Fe_2O_3$  или  $Fe_3O_4$ . При этом в зависимости от требуемых условий по дисперсности получаемых порошкообразных материалов можно варьировать соотношение газовых компонентов таким образом, чтобы обеспечить выход  $\varepsilon-Fe_2O_3$  при минимальном среднем размере частиц, например, менее 30 нм, и одновременно получить максимальное содержание фазы магнетита в виде полых сфер микронных размеров. С другой стороны, если требования по размеру частиц фазы  $\varepsilon-Fe_2O_3$  допускают присутствие более крупных частиц до 100 нм, то целесообразно проводить процесс ПДС при концентрации кислорода более 70%, обеспечивающей максимальный выход этой фазы.

#### ***Формирование основных типов частиц в продуктах ПДС***

Как установлено методами электронной микроскопии, в продуктах ПДС присутствуют 2 основных типа объектов: полые сферы (магнетит) [106] и частицы округлой формы с размерами менее 100 нм (эпсилон-фаза). Частицы гематита в явно выраженном виде на полученных снимках обнаружены не были. Тем не менее, их присутствие в синтезируемых образцах однозначно подтверждается данными XRD и SAED. Формирование гетерофазного продукта в едином процессе синтеза представляется интересным и требует отдельного исследования.

На рисунке 3.16 приведена фотограмма высокоскоростной съемки процесса формирования и развития ударно-волновой структуры гиперзвуковой струи железо-содержащей электроразрядной плазмы, истекающей из ускорительного канала КМПУ с железными электродами.

Развитие конфигурации ударно-волновой структуры полностью соответствует классическим представлениям о сверхзвуковых течениях [115].



1) срез КМПУ; 2) косой скачок уплотнения; 3) висячий скачок уплотнения; 4) границы первой «бочки»; 5) диск Маха; 6) границы второй «бочки»; 7) фронт головной ударной волны.

Рисунок 3.16 – Фотограмма высокоскоростной съемки процесса формирования и развития ударно-волновой структуры гиперзвуковой струи

Согласно данным представлениям, массоперенос эродированного материала (железа) происходит внутри бочкообразного объема ударно-волновой структуры (область 4), в которой отсутствует кислород. Ионизированное железо поступает в скачок уплотнения головной ударной волны (область 5). Встречно в скачок уплотнения поступает кислород из покоящейся внешней среды, переходит в плазменное состояние и вступает в плазмохимическую реакцию с ионизированным железом с образованием оксида железа. Синтезированный материал, как видно на кадрах фотограммы (рисунок 3.16), «смывается» со свободной границы головной ударной волны (края области 4 и 7), распыляется в жидкой фазе в покоящейся газообразной среде и кристаллизуется с образованием наноразмерных кристаллитов оксидов железа, которые остаются во взвешенном состоянии длительное время и постепенно оседают на стенки КР. По всей видимости, именно эти частицы представляют собой эпсилон фазу, так как удовлетворяют основному условию её существования – малому размеру (менее 100 нм).

Процесс формирования полых сфер магнетита представляется более сложным. В отличие от известных методов получения полых нано- и микросфер, основанных на сольвотермических реакциях [116], Оствальдском созревании [117] или эффекте Киркендалла [118], плазмодинамический синтез отличается значительно меньшими временами протекания процессов. Это ставит под сомнение возможность применения данных механизмов для описания процесса получения полых сфер при реализации ПДС. В связи с этим продукты, полученные в серии экспериментов с различным содержанием кислорода от 0% до 100% в газообразной смеси Ar+O<sub>2</sub>, анализировались методами сканирующей электронной микроскопии для определения механизма формирования полых сфер магнетита.

Следует отметить, что фронт головной ударной волны в плазмодинамическом процессе выступает в роли «поршня», за которым существует область разряженного состояния (область 3). Следовательно, кислород из камеры-реактора до момента схлопывания фронта ударной волны не поступает в область 3 и никак не влияет на процесс формирования частиц. Таким образом, в данной области может происходить образование наноразмерных и микроразмерных жидкофазных капель железа и их кристаллизация с образованием кристаллитов. Такие частицы могут спонтанно объединяться и частично спекаться с образованием высокопористых сфероподобных агрегатов, как показано на рисунке 3.18а). После схлопывания фронта ударной волны, такие агрегаты выбрасываются в пространство камеры-реактора и оказываются в газообразной среде, содержащей кислород. Дальнейший процесс формирования полых сфер схематично показан на рисунке 3.17.

Из-за разницы давлений кислород проникает в пористое тело сферических агрегатов. Одновременно с этим начинает происходить послойное (поверхностное) окисление сформированных частиц железа до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (согласно данным XRD [106]) в направлении от внешнего радиуса к центру сферы. За счет теплового эффекта окислительной реакции

синтезируемый материал на внешней границе оказывается в жидкофазном состоянии. При этом происходит нагрев газа, наполняющего пористый агрегат, который раздувает жидкофазную массу оксида железа в виде сферического пузыря. Одновременно с внешней поверхности пузыря происходит охлаждение и кристаллизация оксида железа с образованием твердой оболочки с характерной микроструктурой. Процесс завершается полной кристаллизацией стенки пузыря с образованием сферической полой частицы с размерами от единиц до сотен микрометров.

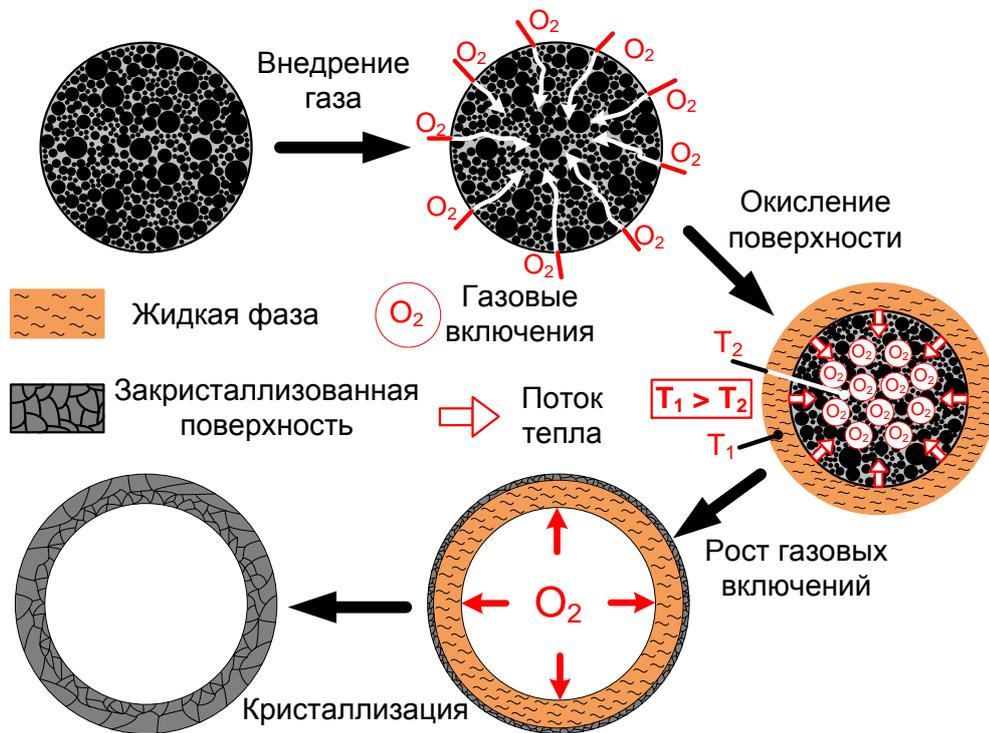


Рисунок 3.17 – Механизм формирования характерных частиц магнетита в продукте плазмодинамического синтеза

Подтверждением предлагаемого механизма образования полых сферических микрочастиц в плазмодинамическом процессе являются SEM-изображения характерных объектов в составе синтезированных продуктов. При отсутствии кислорода (0%) получаемые сферические агрегаты остаются неизменными по структуре и фазовому составу (рисунок 3.18а). XRD анализ материала размолотых агрегатов показал присутствие в его составе кристаллического железа (75 масс. %) и фазы магнетита (25 масс. %).

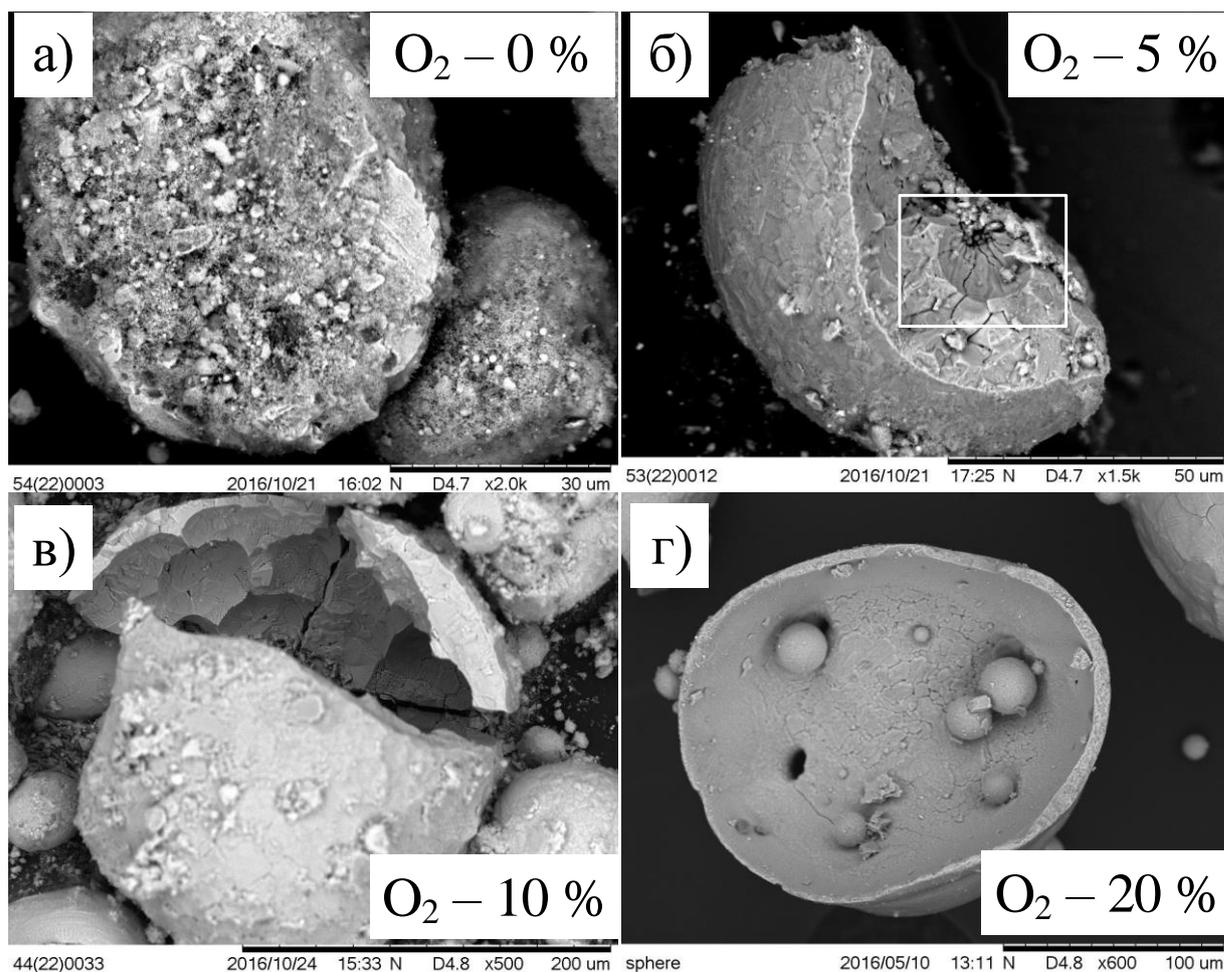


Рисунок 3.18 – SEM-снимки типичных объектов продуктов ПДС при разной концентрации газообразного кислорода: а) 0 %; б) 5% ; в) 10% ; г) 20%

При концентрации кислорода более 5% это соотношение меняется в сторону увеличения содержания магнетита до 70% при полном отсутствии кристаллического железа. При этом сферические объекты, состоящие из закристаллизовавшихся зерен, имеют внутренние сферические полости относительно небольших размеров (рисунок 3.18б). Эти полости, по-видимому, представляют собой области, в которых поступивший внутрь кислород подвергался тепловому расширению за счет внешнего тепла от реакции окисления. При большей концентрации кислорода в камере-реакторе (10%) за счет увеличения теплового эффекта значительно увеличился размер внутренней полости, размер самой частицы и уменьшилась толщина стенки, в основном состоящей из магнетита (рисунок 3.18в). При дальнейшем

повышении концентрации кислорода (более 20%) процесс формирования полых частиц становится еще более выраженным. Частицы в данных образцах отличаются равномерно сформированной стенкой и «гладкой» внутренней поверхностью, что видно на рисунке 3.18г).

Таким образом, на основании экспериментальных данных предложены механизмы формирования ультрадисперсных частиц, преимущественно представляющих собой эpsilon фазу, и полых сфер магнетита ( $Fe_3O_4$ ), полученных плазмодинамическим методом. Образование ультрадисперсной фракции, по всей видимости, происходит с границы головной ударной волны при высокоскоростном распылении материала и его последующей быстрой закалке ( $\sim 10^8$  К/с), что определяет малый размер частиц (менее 500 нм). Основой механизма формирования полых сфер является реакция поверхностного окисления агрегатов железа с активным выделением тепла, влияющим на расширение газа внутри частиц и их кристаллизацию с характерной зёрненной структурой.

### 3.3 Влияние длительности импульса электропитания на характеристики продуктов ПДС

С целью изучения влияния длительности импульса электропитания  $t_{имп}$  на характеристики продуктов ПДС проведена серия экспериментов, в которой изменялась емкость  $C$  от 7,2 мФ до 28,8 мФ. Примерное сохранение накапливаемой энергии  $W_c$  на уровне 64-65 кДж обеспечивалось путем изменения  $U_{зар}$  от 4,25 кВ до 2,10 кВ. Камера-реактор системы ПДС заполнялась технически чистым кислородом при давлении  $10^5$  Па. Основные данные серии экспериментов приведены в таблице 3.6. Полученные образцы порошкообразных материалов исследовались методами рентгеновского структурно-фазового анализа. Типичные XRD-картины продуктов ПДС рассматриваемой серии и их фрагменты с сильнейшими отражениями основных фаз приведены на рисунке 3.19.

Таблица 3.6 – Данные серии экспериментов по оценке влияния длительности импульса электропитания  $t_{имп}$  за счет изменения электроемкости ЕНЭ

№ п/п	$U_{зар}$	$C$	$W_c$	$W$	КПД	$t_{имп}$	$P_m$	$P_{cp}$	$m$
	кВ	мФ	кДж	кДж	%	мкс	МВт	МВт	г
1	4,25	7,2	65,0	30,0	46,1	280	207,7	107,0	4,5
2	3,00	14,4	64,8	43,0	66,3	400	212,0	107,5	7,6
3	2,45	21,6	64,0	49,5	77,3	500	197,8	99,0	8,0
4	2,10	28,8	64,8	58,0	89,5	550	200,0	101,2	8,9

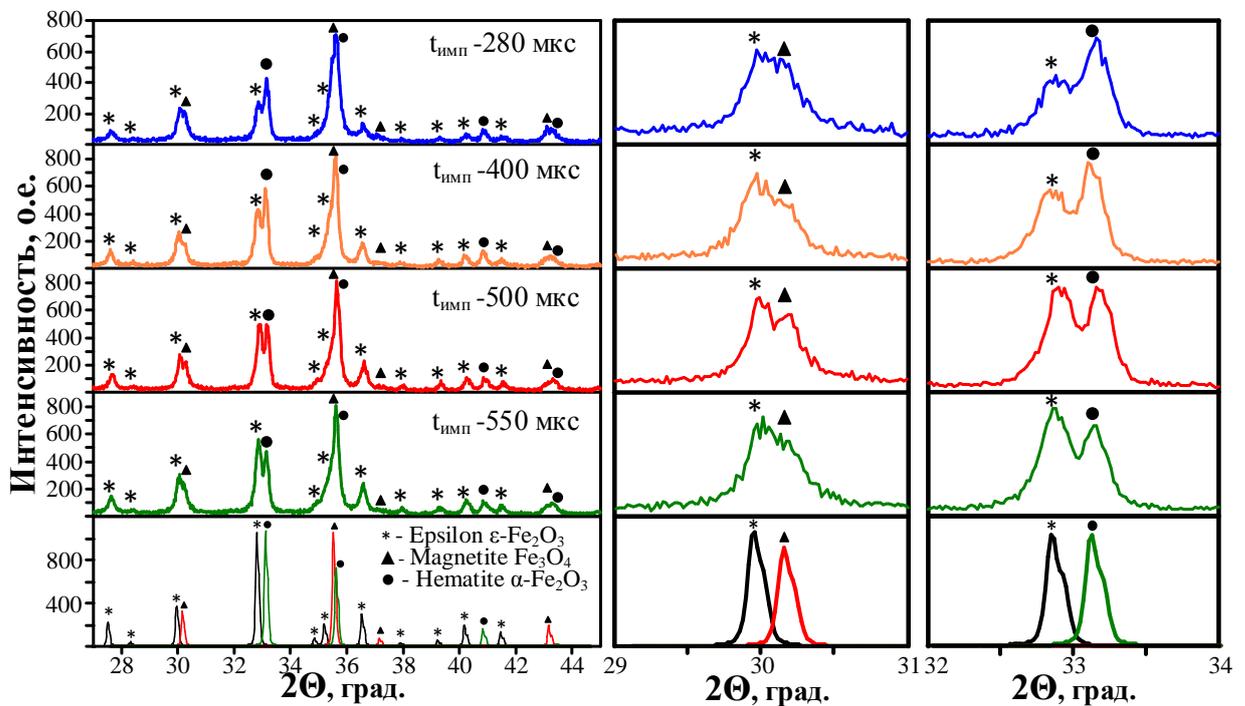


Рисунок 3.19 – XRD-картины продуктов ПДС при различных длительностях импульса электропитания  $t_{имп}$

Анализ XRD-картин продуктов ПДС позволил установить, что для порошка, синтезированного при минимальной длительности импульса  $t_{имп}=280$  мкс, характерно присутствие сильных рефлексов, соответствующих фазам  $Fe_3O_4$  и  $\epsilon-Fe_2O_3$ . Увеличение  $t_{имп}$  приводит к повышению относительных интенсивностей рефлексов  $\epsilon-Fe_2O_3$  при практически неизменных интенсивностях рефлексов фазы  $\alpha-Fe_2O_3$ . Отсюда следует, что

возможное увеличение содержания  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  происходит за счет снижения содержания фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , аналогично представленной ранее закономерности влияния концентрации кислорода. Это однозначно подтверждается изменением численных оценок процентного содержания и величин основных параметров кристаллических фаз в зависимости от  $t_{\text{имп}}$  (табли 3.7).

Таблица 3.7 – Результаты полнопрофильного структурно-фазового анализа продуктов ПДС при разных  $t_{\text{имп}}$

Фаза	$t_{\text{имп}}$ , мкс	Содерж., масс. %	Параметр решетки, Å		ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
			Эксп.	PDF4		
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	280	31,3	a: 5,10 b: 8,79 c: 9,46	a: 5,0950 b: 8,7900 c: 9,4400	36,0	1,0
	400	40,4	a: 5,09 b: 8,78 c: 9,47		43,5	0,6
	500	46,1	a: 5,08 b: 8,77 c: 9,46		48,0	0,2
	550	50,1	a: 5,08 b: 8,78 c: 9,46		56,0	1,2
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	280	45,7	a: 8,37	a: 8,37 a: 8,3750	29,5	1,9
	400	36,6	a: 8,36		31,0	1,7
	500	31,4	a: 8,33		36,0	2,4
	550	27,9	a: 8,35		40,0	2,3
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	280	23,0	a: 5,03 c: 13,75	a: 5,0285 c: 13,7360	124,5	1,3
	400	23,0	a: 5,03 c: 13,74		104,0	0,3
	500	22,5	a: 5,03 c: 13,71		122,5	1,6
	550	22,0	a: 5,03 c: 13,74		110,0	1,1

Полученные результаты, приведенные в таблице 3.7, позволяют установить закономерность повышения выхода фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с ростом времени протекания импульсного тока в контуре электропитания. Эта

закономерность не коррелирует с отмеченным ранее влиянием средней мощности разряда (табл. 3.6), которая в данном случае уменьшается с ростом  $t_{имп}$ , и не связана с изменением концентрации кислорода в КР. В этой связи для определения основного фактора, влияющего на увеличение выхода эпсилон фазы при изменении длительности импульса, проанализированы осциллограммы токов дугового разряда, приведенные на рисунке 3.20.

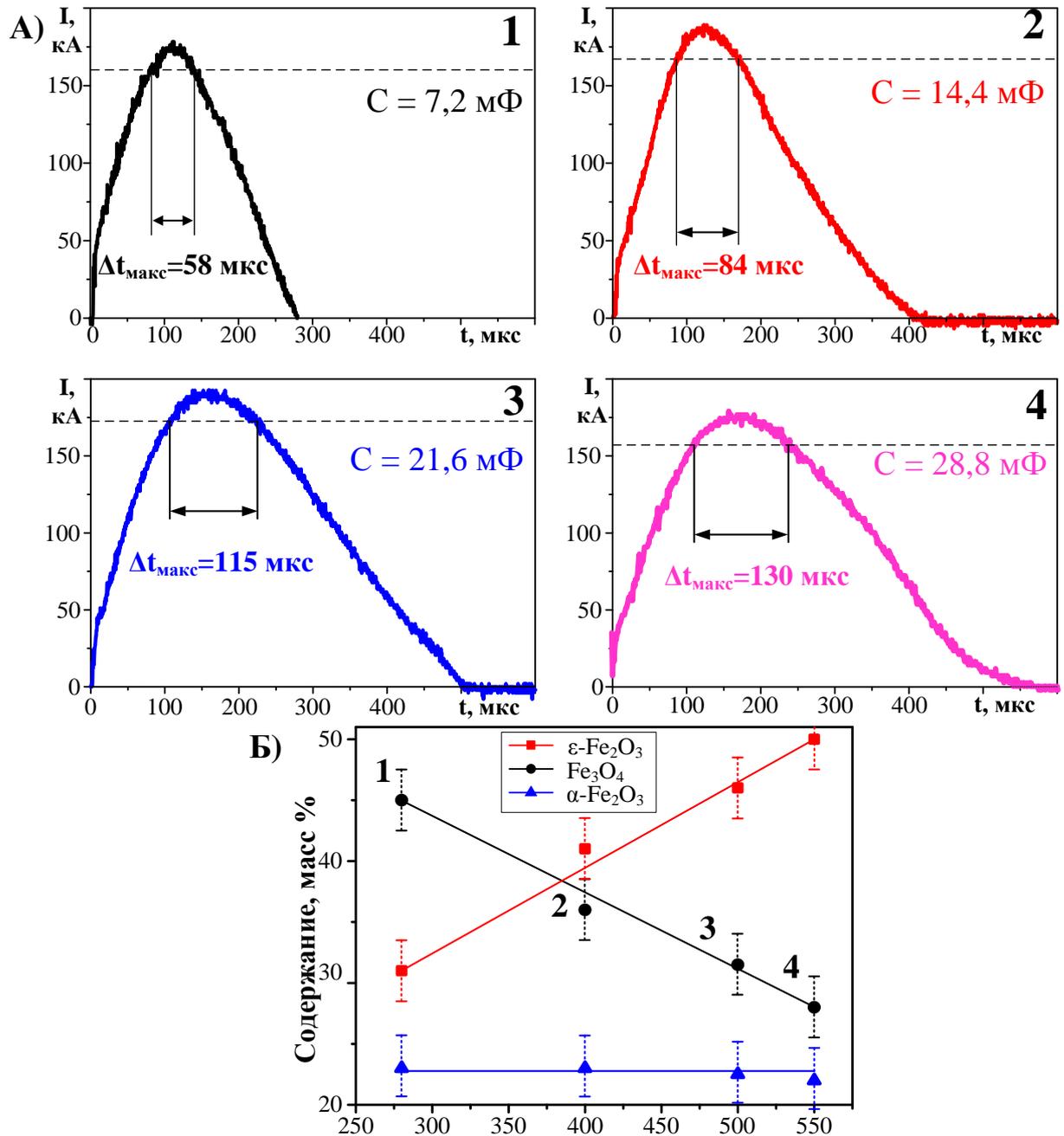


Рисунок 3.20 – Осциллограммы токов дугового разряда (а) и фазовый состав продуктов ПДС в зависимости от  $t_{имп}$  (б)

Как уже отмечалось ранее в разделе 3.2, формирование эpsilon фазы, по всей видимости, должно происходить при распылении жидкофазного материала с границы ударной волны, во фронте которой возникают высокие давления и температуры. Формирование зоны с высокими  $P, t$ -параметрами происходит при образовании классической формы ударно-волновой структуры с явно выраженной областью диска Маха. Именно при переходе через эти границы материал струи подвергается воздействию высоких давлений и температур и вступает в реакцию с кислородом. Ранее было обнаружено, что в рассматриваемой системе формирование диска Маха происходит при приближении тока дугового разряда к своему максимуму. Таким образом, промежуток времени  $\Delta t_{\text{макс}}$  нахождения тока вблизи своего максимального значения может характеризовать квазистационарное состояние ударно-волновой структуры сверхзвукового течения [119]. При существовании квазистационарного состояния создаются наиболее благоприятные условия для протекания плазмодинамической реакции на границе ударной волны с образованием нанокристаллитов эpsilon фазы.

Принимая во внимание описанные выше особенности системы, предложено оценить время  $\Delta t_{\text{макс}}$  в каждом из проведенных экспериментов. Для этого, с учетом известного соотношения между временем начала формирования устойчивой формы ударно-волновой структуры и характером осциллограммы тока дугового разряда [119], выбрана условная десятипроцентная зона, отмеченная пунктирной линией на рисунке 3.20а), которая принята для оценки времени существования квазистационарного режима истечения. Как видно из рисунка 3.20а), при увеличении длительности импульса происходит увеличение времени  $\Delta t_{\text{макс}}$ . Это свидетельствует о том, что квазистационарное состояние ударно-волновой структуры поддерживается на протяжении большего промежутка времени, и увеличивается вероятность формирования именно эpsilon фазы. Объективность данных суждений подтверждается результатами полнопрофильного рентгено-фазового анализа, свидетельствующими о том,

что выход  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  непосредственно зависит от длительности этапа квазистационарного сверхзвукового течения плазменной струи, которая определяется длительностью импульсного тока электропитания КМПУ.

***Влияние длительности импульса электропитания разряда при введении дополнительной индуктивности***

В связи с вышесказанным возникла необходимость проверки полученной закономерности в большем диапазоне изменения  $t_{имп}$ . С этой целью проведена серия экспериментов с увеличенной в  $\sim 2,5$  раза величиной  $t_{имп}$  за счет включения в контур электропитания дополнительной индуктивности  $L_{доп} = 6,4$  мкГн. В эксперименте с прежними энергетическими параметрами ЕНЭ ( $U_{зар}=2,10$  кВ;  $C=28,8$  мФ) в полном соответствии с законами электротехники существенно снизилась амплитуда импульса тока до  $\sim 50$  кА, величина подведенной энергии до  $\sim 18$  кДж и, соответственно, масса синтезированного продукта до  $0,02$  г, что не дает возможности проведения качественных и количественных аналитических исследований. С учетом этого эксперименты с дополнительной индуктивностью проведены при повышенных энергетических параметрах ЕНЭ, указанных в таблице 3.8. Таблица 3.8 – Данные серии экспериментов по оценке влияния длительности импульса электропитания с введением  $L_{доп}$  в цепь разряда ЕНЭ

№ п/п	$U_{зар}$ кВ	$C$ мФ	$W_c$ кДж	$L_{доп}$ мкГн	$I_m$ кА	$t_{имп}$ мкс	$W$ кДж	$\Delta t_{макс}$ кА	$m$ г	$m_{пор}$ г
1	2,10	28,8	64	6,4	49,9	1100	18,0	306	0,1	0,02
2	2,20	28,8	70	6,4	78	1130	22,7	324	0,5	0,20
3	2,35	28,8	80	6,4	105	1250	38,6	359	2,5	1,23
4	2,50	28,8	90	6,4	113	1300	44,6	360	7,4	2,78
5	2,80	28,8	113	6,4	121	1350	61,8	379	13,5	4,32

Из таблицы 3.8 видно, что включение дополнительной индуктивности позволило увеличить  $t_{\text{умн}}$  до 1100-1350 мкс при изменении зарядного напряжения емкостного накопителя от 2,10 кВ до 2,80 кВ, что повлекло за собой повышение длительности этапа квазистационарного течения и условно принятой величины  $\Delta t_{\text{макс}}$  примерно в 3 раза. Это привело к повышению запасенной энергии и, соответственно, подведенной энергии до величины 61,8 кДж, что сопоставимо с величинами  $W$  в экспериментах без дополнительной индуктивности (таблица 3.6, п.4). При этом электроэрозионная наработка материала с поверхности УК  $m$  увеличилась на 50 % при значительно меньшей амплитуде тока электропитания. Это можно считать положительным моментом, как в плане повышения производительности системы ПДС, так и снижения электродинамических нагрузок на основные элементы конструкции КМПУ.

Результаты по электроэрозионной наработке материала в серии экспериментов с повышенными  $L_{\text{дон}}$  и  $t_{\text{умн}}$  представлены на рисунке 3.21 в виде зависимости удельного электроэрозионного износа  $m/W=f(W/V_{\text{ук}})$ , которая также носит линейный характер, но ложится значительно выше аналогичной зависимости (раздел 3.1, рисунок 3.3) при меньшей индуктивности контура электропитания. Их сравнение наглядно показывает существенное повышение эффективности использования подведенной энергии по электроэрозионной наработке основного прекурсора плазмодинамического синтеза. При соответствующем изменении конструктивных параметров КР, рекомендованном в разделе 3.1, увеличение  $m$  в одном цикле работы КМПУ должно повысить и массу продукта ПДС.

При росте величины  $W_c$  и, соответственно,  $W$  наблюдается стабильное повышение процентного содержания  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при соответствующем снижении доли магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), в то время как содержание гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) остается практически неизменным, как показано на рисунке 3.22а). Отмеченная зависимость, в целом, подтверждает ранее полученные результаты о влиянии величины подведенной энергии на фазовый состав

продуктов ПДС. Однако при использовании  $L_{дон}$  процентное содержание  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на уровне  $\sim 65\%$  достигается при меньших величинах  $W$  и  $I_m$ , что, по всей видимости, связано с увеличением продолжительности квазистационарного состояния сверхзвукового течения плазменной струи. При этом, как видно из рисунка 3.22б), в рассматриваемых условиях сохраняется тенденция повышения средних размеров ОКР кристаллической фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые достигают больших значений до  $\sim 65$  нм, что несколько расширяет диапазон возможного регулирования размеров частиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

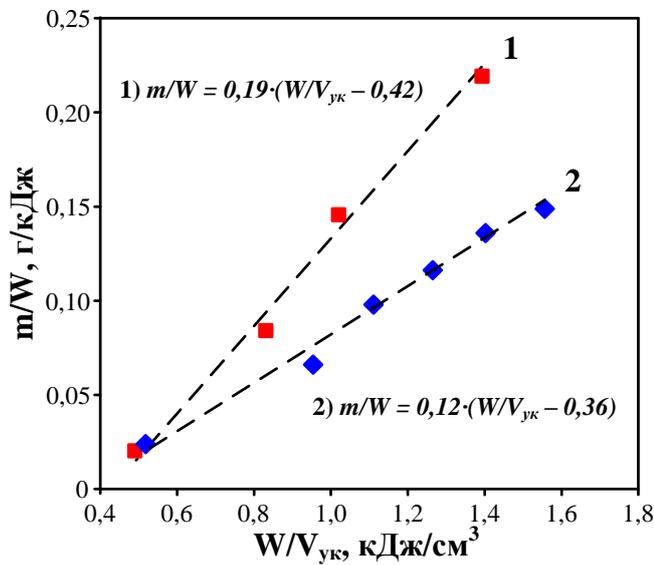


Рисунок 3.21 – Зависимости удельного электроэрозионного износа от величины удельной подведенной энергии: 1)  $L_{дон}=6,4$  мкГн; 2)  $L_{дон}=0$  мкГн

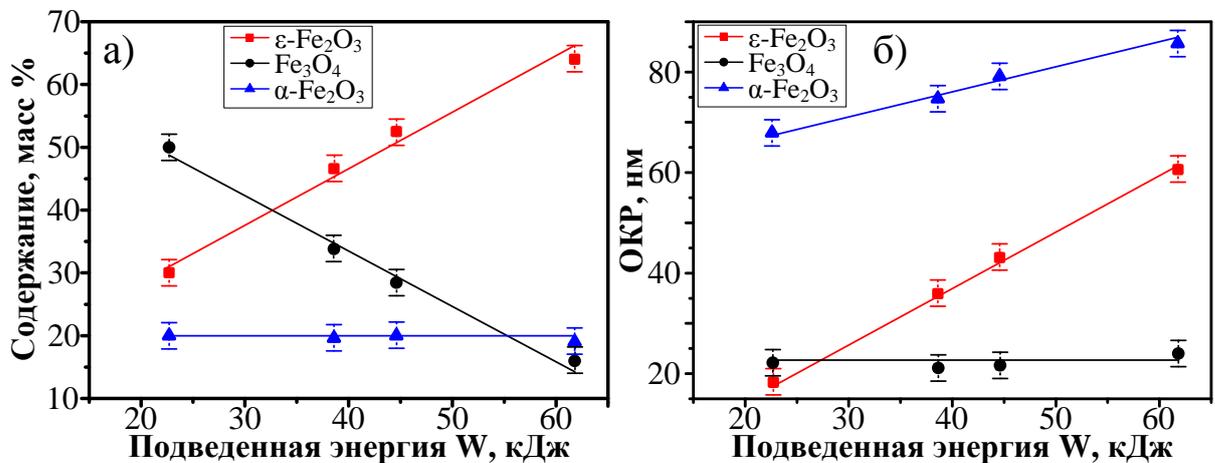


Рисунок 3.22 – Зависимости фазового состава (а) и средних размеров ОКР (б) от  $W$  при использовании  $L_{дон}$

Несмотря на линейный рост содержания эpsilon фазы в конечном продукте, дальнейшее увеличение  $W$  представляется нецелесообразным, так как приводит к интенсивному износу поверхности УК электрода-ствола в одном импульсе. Наиболее предпочтительным способом снижения выработки ствола в одном цикле работы КМПУ с повышенной индуктивностью контура электропитания является ограничение  $t_{имп}$  за счет отсечки низкоэффективной «хвостовой» части импульса тока [107]. Наиболее просто такой способ может быть реализован путем шунтирования  $L_{доп}$  параллельно установленным управляемым разрядником в требуемый момент времени относительно начала протекания тока дугового разряда. Принципиальная схема реализации данного способа приведена на рисунке 2.6. Запуск шунтирующего разрядника осуществляется от дополнительного блока управления по сигналу генератора задержанных импульсов через некоторый промежуток времени  $t_{отс}$  (время отсечки) с момента начала протекания тока электропитания КМПУ.

На рисунке 3.23 приведены типичные осциллограммы  $u(t)$ ,  $i(t)$ , а также кривые  $p(t)$  и  $w(t)$  при проведении процесса ПДС с повышенной индуктивностью контура электропитания в трех режимах: 1 – без шунтирования  $L_{доп}$ ; 2 – с шунтированием  $L_{доп}$  после достижения максимума тока при  $t_{отс} = 600$  мкс; 3 – с шунтированием  $L_{доп}$  до момента достижения максимума тока при  $t_{отс} = 300$  мкс. Основные данные серии сравнительных экспериментов сведены в таблицу 3.9.

Таблица 3.9 – Данные серии экспериментов по оценке влияния времени шунтирования  $L_{доп}$

№	$U_{зар}$	$C$	$W_c$	$L_{доп}$	$t_{отс}$	$t_{имп}$	$W$	$W/W_c$	$m$	$m_{пор}$	$m_{пор}/m$
п/п	кВ	мФ	кДж	мкГн	мкс	мкс	кДж	%	г	г	%
1	2,8	28,8	113	6,4	-	1350	61,8	54,7	13,5	4,32	32,0
2	2,8	28,8	113	6,4	600	1100	50,3	44,5	4,4	2,34	53,2
3	2,8	28,8	113	6,4	300	975	77,0	68,1	4,2	3,93	93,5

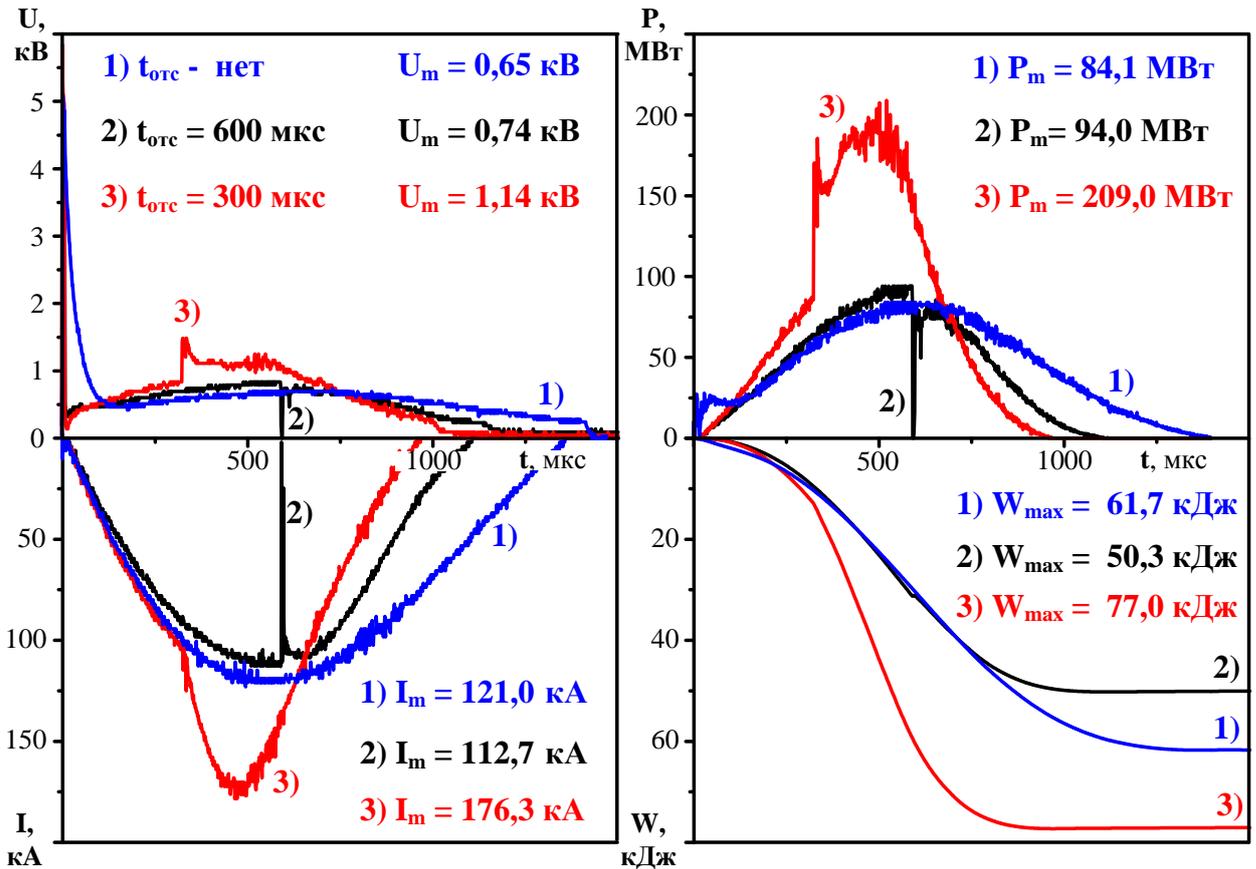


Рисунок 3.23 – Осциллограммы  $u(t)$ ,  $i(t)$ , и кривые  $p(t)$ ,  $w(t)$  при повышенной индуктивности контура электропитания КМПУ и различном времени  $t_{omc}$

Сравнительный анализ приведенных данных показал, что при  $t_{omc}=600$  мкс на этапе снижения тока электропитания при достаточно близких параметрах импульса ( $I_m$ ,  $P_m$ ) имеет место ожидаемое уменьшение длительности хвостовой части импульса тока и величины  $W$ . Это обусловлено протеканием тока в образовавшемся  $RL_{don}$ -контуре под действием ЭДС самоиндукции  $L_{don} \cdot (di/dt)$  и рассеиванием накопленной энергии  $L_{don} \cdot i^2/2$  на активном сопротивлении и дуговом разряде в шунтирующем разряднике. Такие условия приводят к очень сильному, практически 3-х кратному снижению эродированной массы, и соответственному снижению массы порошкообразного продукта до ~2,34 г. Иначе говоря, шунтирование  $L_{don}$  с большим временем  $t_{omc}$  после достижения  $I_m$  не дало ожидаемого результата. Анализ такого режима дает основания

предполагать, что искусственное снижение тока на заключительном этапе приводит к снижению скорости плазменного течения и его переходу в дозвуковой режим. При этом происходит ещё большее наслоение эродированного железа на стенки УК, а также его осаждение на задней стенке КР. Эффективность преобразования эродированной массы в дисперсный продукт  $m_{\text{пор}}/m$  в таком случае составляет  $\sim 50\%$ .

Более интересные и неожиданные результаты получены в экспериментах с шунтированием  $L_{\text{дон}}$  при  $t_{\text{омс}}=300$  мкс, то есть значительно раньше достижения током своего максимума. Резкое уменьшение индуктивности разрядного контура при достаточно высоком остающемся напряжении конденсаторной батареи обеспечивает резкое увеличение  $di/dt$  разрядного тока, его амплитуды и сокращение длительности импульса электропитания, как это видно на рисунке 3.23. Увеличение тока, протекающего по сформировавшемуся дуговому разряду в УК с установившейся величиной сопротивления, приводит к резкому увеличению напряжения и мощности. Это обеспечивает повышение интенсивности ускорения уже эродированного материала, скорости плазменного течения в КР и распыления синтезированного продукта.

Основной эффект при реализации рассматриваемого режима работы КМПУ и процесса ПДС выразился в значительном увеличении массы порошкообразного продукта (таблица 3.9), которая составила  $\sim 94\%$  от массы эродированного материала, что не наблюдалось ранее в традиционных режимах электропитания. Это можно объяснить только тем, что при уже сформировавшейся ударно-волновой структуре плазменной струи относительно небольшого объема и резком повышении динамики внутреннего течения переносимый материал более интенсивно проходит через скачки уплотнения с последующим синтезом оксидных соединений и их кристаллизацией. При этом, согласно нашего представления, высказанного ранее (раздел 3.2), происходит образование наноразмерных кристаллитов, в основном,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

О преимущественном образовании этой фазы также свидетельствует сравнительный XRD анализ продуктов, синтезированных в серии экспериментов с шунтированием  $L_{don}$ . Из сравнения XRD-картин на рисунке 3.24 видно, во-первых, снижение интенсивностей рефлексов  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $t_{отс}=600$  мкс и, наоборот, значительное их повышение при  $t_{отс}=300$  мкс относительно XRD-картины материала, синтезированного без использования шунтирования  $L_{don}$ .

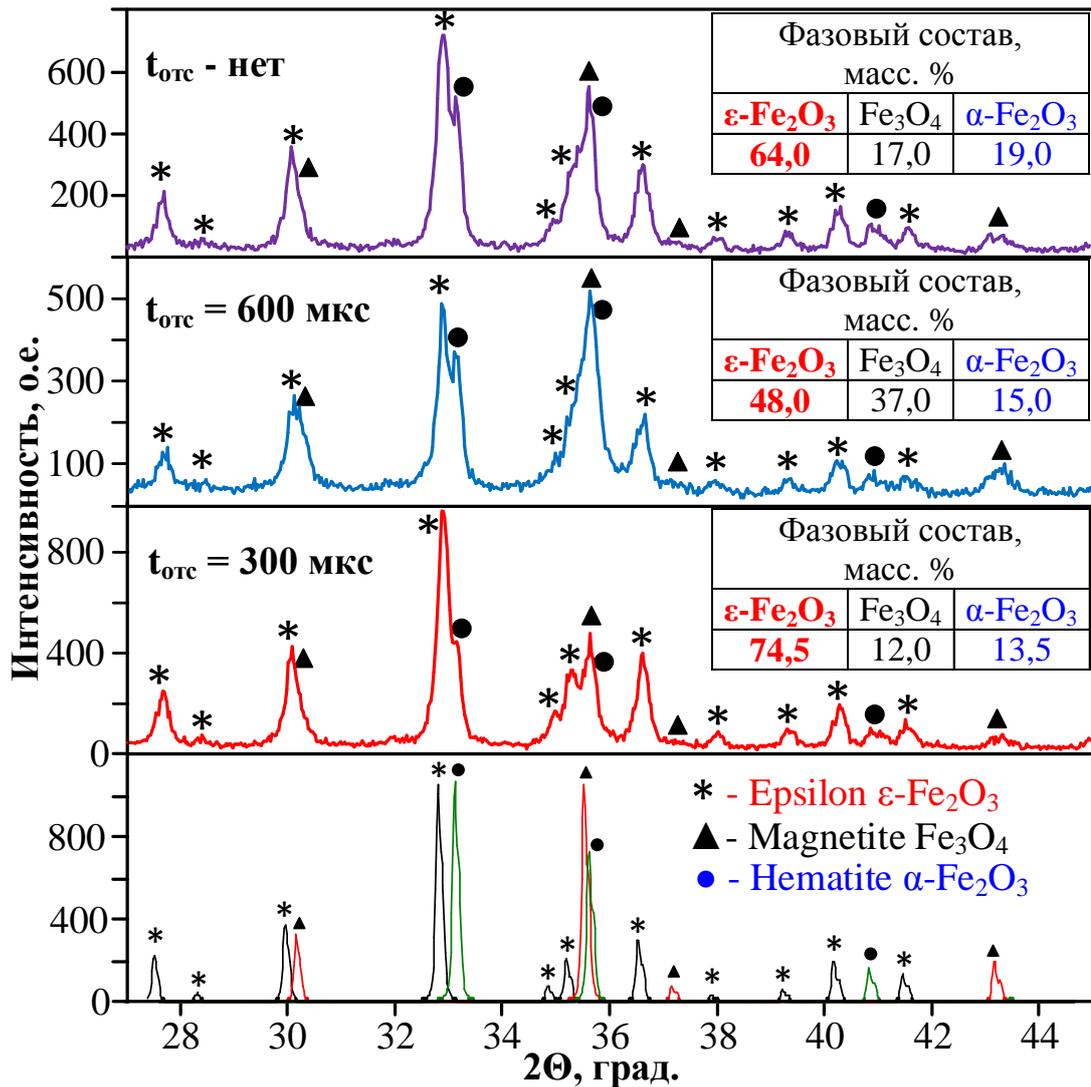


Рисунок 3.24 – XRD-картины продуктов ПДС при использовании системы шунтирования  $L_{don}$  с различным временем  $t_{отс}$

Численно этот эффект характеризуется величиной процентного массового содержания  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  около 75 %, недостижимой ни при каких

условиях (в рассматриваемой системе) при традиционной схеме электропитания. Еще одно существенное отличие заключается в снижении содержания не только магнетита  $Fe_3O_4$ , но и немагнитной фазы гематита  $\alpha-Fe_2O_3$ . Наиболее вероятной причиной этого является существенное сокращение длительности этапа снижения до нуля разрядного тока. Кроме того, в качестве положительного момента следует отметить и заметное уменьшение размеров ОКР фазы  $\varepsilon-Fe_2O_3$ .

Таким образом, оценивая комплекс проведенных исследований влияния  $t_{имп}$ , можно сделать следующие выводы:

- Выход  $\varepsilon-Fe_2O_3$  в продукте ПДС непосредственно зависит от продолжительности импульса электропитания  $t_{имп}$  и времени нахождения системы на максимуме  $\Delta t_{макс}$  своих энергетических параметров;
- Одним из путей увеличения выхода фазы  $\varepsilon-Fe_2O_3$  в рассматриваемой системе является введение в цепь разряда дополнительной индуктивности  $L_{дон}$ , что позволяет повысить продолжительность этапа устойчивого квазистационарного состояния течения гиперзвуковой струи;
- Использование дополнительной индуктивности наиболее целесообразно в совокупности с увеличением зарядной энергии ЕНЭ;
- Для предотвращения ускоренной выработки электрода-ствола и еще большего увеличения выхода  $\varepsilon-Fe_2O_3$  необходимо осуществлять шунтирование индуктивности до момента выхода системы на максимум своих энергетических параметров. Это позволяет увеличить максимальное значение тока дугового разряда, не влияя существенным образом на эрозию ускорительного канала КМПУ, что снижает риск его механических повреждений;
- Комплекс отмеченных выше мер позволяет регулировать содержание эпсилон-фазы в продукте ПДС от ~30% до 75%.

### 3.4 Предварительная сепарация продуктов ПДС дифференциально-барическим методом

Проведенные исследования по оценке влияния основных параметров системы на основе КМПУ на фазовый состав продуктов ПДС позволили установить принципиальную возможность регулирования выхода той или иной фазы в зависимости от первоначальных условий экспериментов. При этом методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии установлено, что синтезируемые гетерофазные порошкообразные материалы содержат в своем составе частицы, характерные для каждой из присутствующих кристаллических фаз ( $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Причем эpsilon фазе соответствуют наиболее мелкие монокристаллические частицы с размерами менее 100 нм. Выделение из общей массы получаемого продукта именно  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  традиционными способами (седативное осаждение, механическое просеивание, ультразвуковое диспергирование) по ряду причин не представляется возможным, либо оказывается неэффективным. В этой связи предложено усовершенствовать систему, а именно конструкцию КР, с целью выделения  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  из общей массы непосредственно сразу после окончания плазмодинамических реакций. Суть метода дифференциально-барической сепарации, заключающаяся в разделении КР на две независимых камеры, основную и буферную (рисунок 2.8), изложена в разделе 2.4.2. После окончания протекания плазмодинамических реакций через заданный промежуток времени (10-12 секунд) осуществлялось открытие управляемого перепускного вентиля 3, соединяющего обе камеры. Наиболее мелкие частицы, преимущественно представляющие собой сформированные кристаллиты фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , находящиеся в основном объеме КР во взвешенном состоянии, за счет разницы в давлениях перемещались в буферный объем, где осаждались на стенки камеры. Данная процедура позволила выделить высокодисперсную фракцию из общей массы синтезированного продукта.

Оценка эффективности предложенного способа разделения осуществлялась путем исследования продуктов ПДС, собранных из разных камер, методами рентгеновской дифрактометрии. Для этого проведен эксперимент при следующих параметрах системы:  $U_{зар}=2,2$  кВ;  $C=28,8$  мФ; давление в основной камере –  $10^5$  Па (100 %  $O_2$ ); давление в буферной камере –  $10^4$  Па (100 % Ar). На рисунке 3.25 представлены дифрактограммы продуктов плазмодинамического синтеза, собранных в различных объемах рабочей КР, а также результаты структурно-фазового анализа.

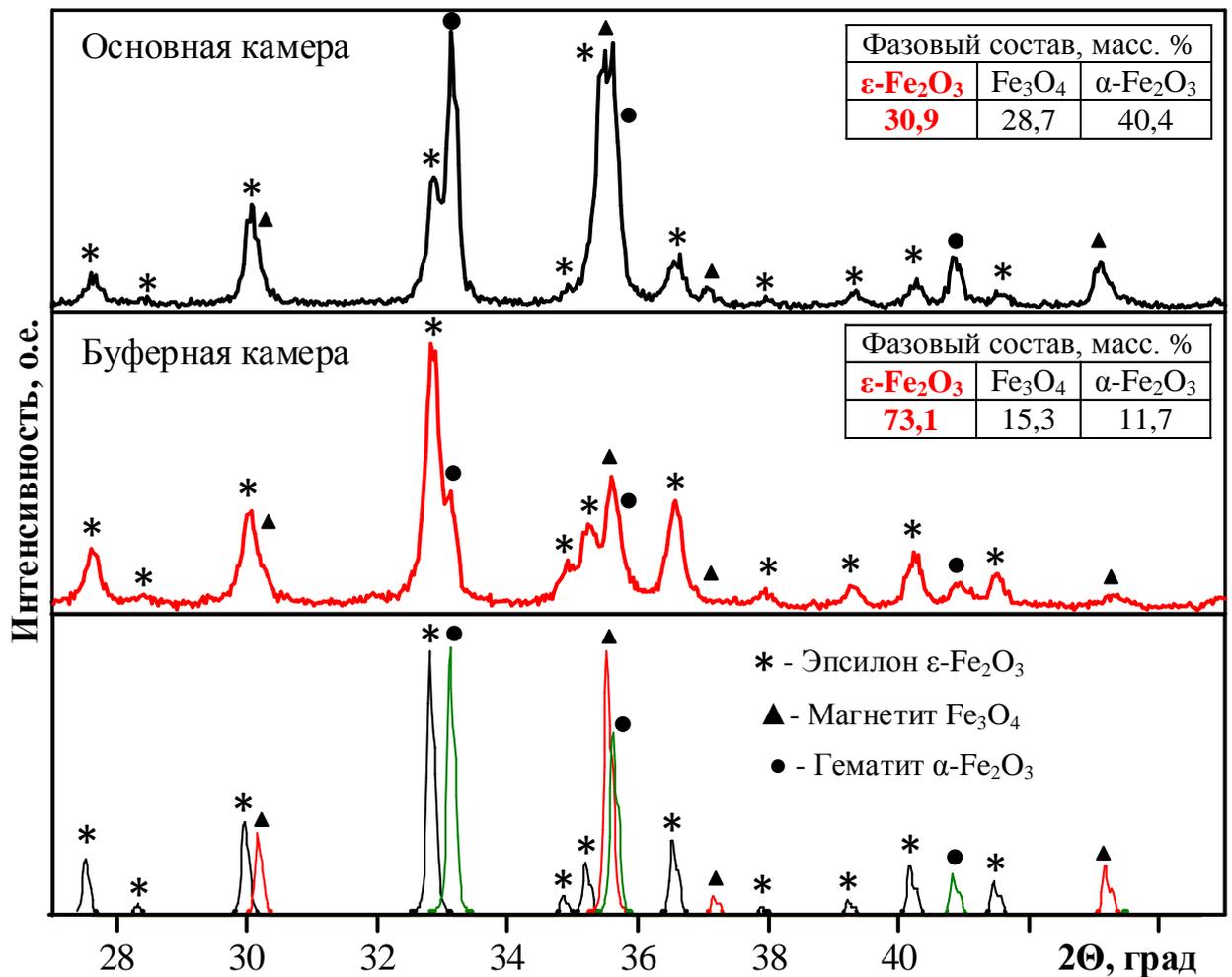


Рисунок 3.25 – XRD-картины продуктов ПДС из основной и буферной камер при реализации способа дифференциально-барической сепарации

Как видно, использование способа дифференциально-барической сепарации позволило повысить содержание  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в продукте из буферной камеры в ~2,5 раза (более чем на 40 масс. %) в сравнении с дисперсным

материалом из основной камеры и в  $\sim 1,5$  раза в сравнении с продуктом без предварительной сепарации (рисунок 3.19, таблица 3.7 «550 мкс»)

Для подтверждения разделения фракций и исследования морфологии частиц порошков из основной и буферной камер использован метод сканирующей электронной микроскопии (SEM). На рисунке 3.26 приведены SEM-снимки продуктов ПДС, отобранных из разных камер.

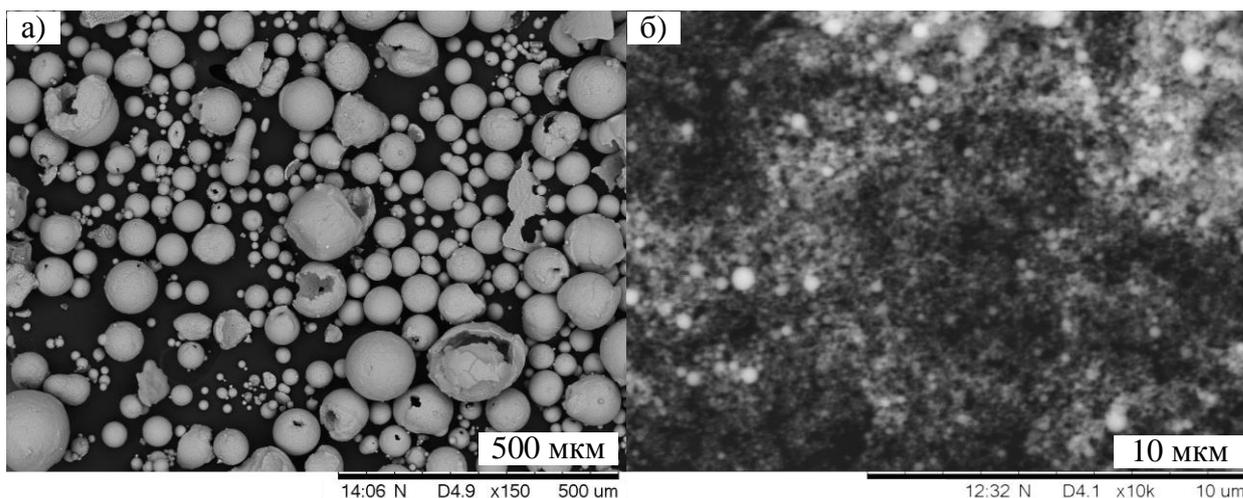


Рисунок 3.26 – SEM-снимки продуктов ПДС: а) основная камера;  
б) буферная камера

Порошкообразный продукт из основной камеры характеризуется присутствием крупных частиц с размерами от единиц до сотен микрометров (рисунок 3.26а). Согласно данным XRD [106], сфероподобные частицы относятся к фазе  $Fe_3O_4$  при наличии следов кристаллических фаз  $\epsilon-Fe_2O_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3$  в структуре их оболочки. Интересными представляются результаты SEM-изображений продукта из буферной камеры, одно из которых приведено на рисунке 3.26б). Отобранный материал представляет собой ультрадисперсный продукт со сложной и трудно различимой морфологией нанокристаллитов размерами менее 100 нм при наличии небольшого количества сферических объектов с размерами не более 1000 нм.

Для более подробного исследования структуры выделенной ультрадисперсной фракции применены методы просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), в том числе высокого разрешения

(HRTEM). На рисунке 3.27а) приведен светопольный HRTEM-снимок синтезированного порошка, размеры частиц в котором не превышают 200 нм. На этом же снимке приведена картина электронной микродифракции, полученная для данного скопления частиц. Ее расшифровка позволила идентифицировать рефлексы, соответствующие каждой из синтезируемых фаз, при явном доминировании отражений от плоскостей  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$ . Полученные данные согласуются с результатами XRD, согласно которым  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  является доминирующей фазой в данном продукте.

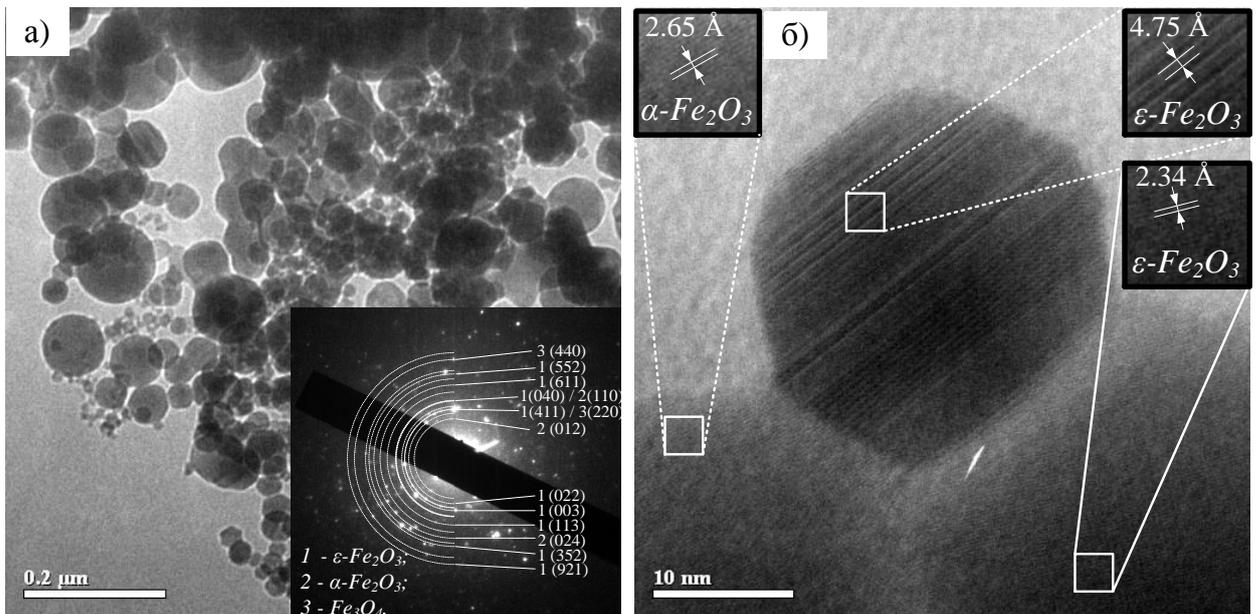


Рисунок 3.27 – Данные HRTEM продукта ПДС из буферной камеры:

а) светопольный HRTEM-снимок скопления частиц с картиной электронной микродифракции; б) HRTEM-снимок типичных наночастиц в режиме прямого разрешения с выделенными участками в телах частиц

На рисунке 3.27б) приведены HRTEM-снимки наночастиц из этого же скопления. Прямое измерение межплоскостных расстояний в телах этих частиц позволило установить, что величины  $d=4,75 \text{ \AA}$  и  $d=2,34 \text{ \AA}$  соответствуют плоскостям (002) и (004) фазы  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$ , а  $d=2,65 \text{ \AA}$  – плоскостям (104) фазы  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ . Это свидетельствует о том, что  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  тоже может присутствовать в продукте в виде частиц с размерами менее 100 нм.

Для достижения максимального выхода  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при реализации данного способа сепарации предлагаемое конструкционное решение использовано в условиях, при которых синтезировался продукт с наибольшим содержанием  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $U_{зар}=2,8$  кВ,  $C=28,8$  мФ,  $L_{дон}=6,4$  мкГн,  $t_{омс}=300$  мкс). На рисунке 3.28 представлены диффрактограммы продукта, полученного при отмеченных условиях с использованием метода дифференциально-барической сепарации.

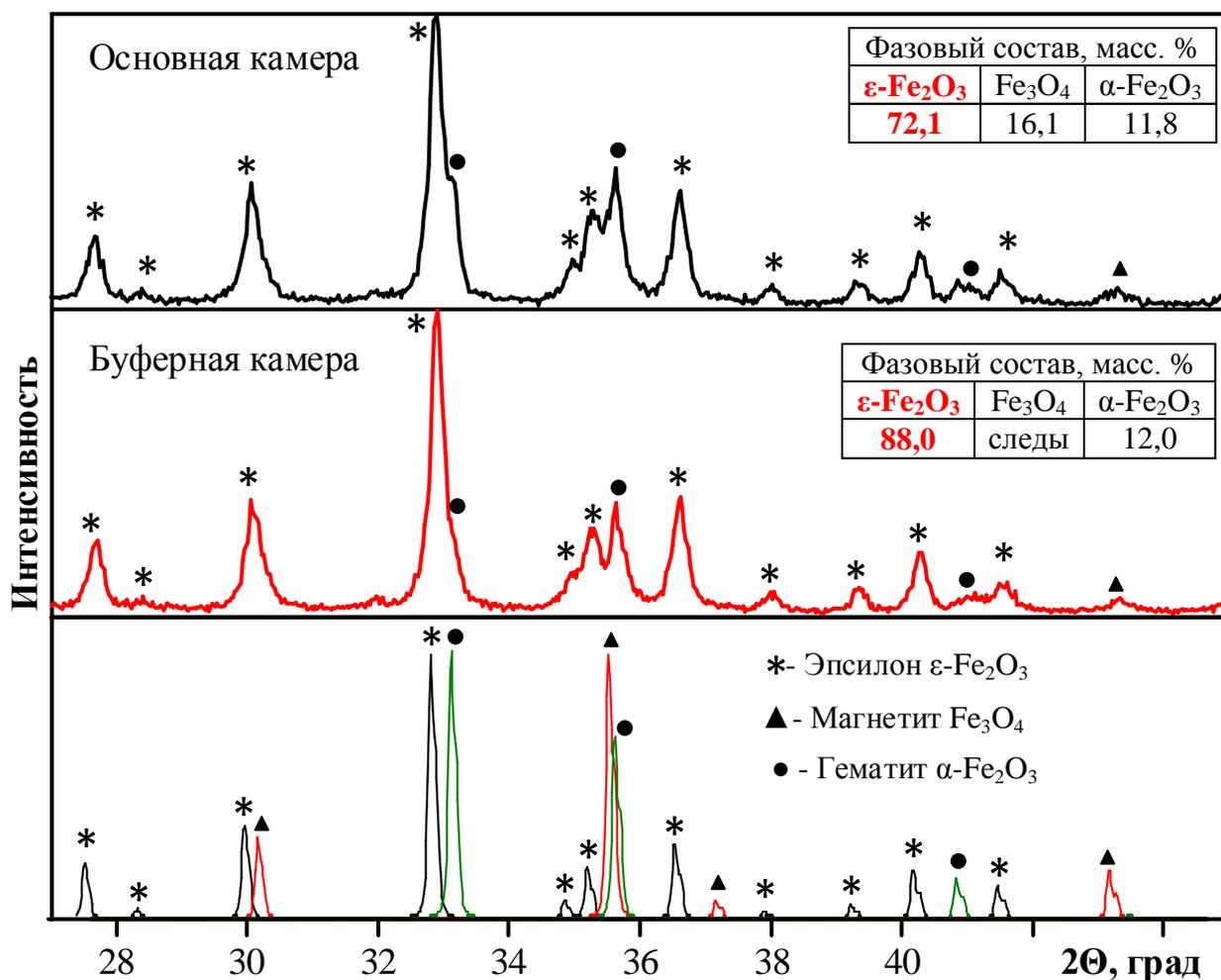


Рисунок 3.28 – XRD-картины продуктов ПДС из основной и буферной камер в эксперименте с максимальным выходом  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Результаты оценки количественно-фазового состава установили, что при использовании такой конфигурации системы удастся повысить процентное содержание  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в продукте из буферной камеры до ~ 90 масс. %. При этом практически полностью удастся избавиться от фазы

$Fe_3O_4$  и минимизировать содержание  $\alpha-Fe_2O_3$ . На текущий момент полностью отделить  $\varepsilon-Fe_2O_3$  от основной массы продукта не представляется возможным ввиду установленного факта присутствия частиц  $\alpha-Fe_2O_3$  в составе высокодисперсной фракции.

Таким образом, разработан и реализован способ дифференциально-барической сепарации продуктов ПДС, осуществляемой непосредственно после окончания протекания основного процесса. Результаты аналитических исследований продуктов из основного и буферного объемов КР позволили установить, что с использованием данного способа возможно выделять высокодисперсную фракцию из общей массы продукта ПДС. Согласно данным XRD эта фракция преимущественно представляет собой эписилон фазу оксида железа. На основании полученных результатов можно утверждать, что такая реализация системы является перспективной и необходимой для получения порошкообразных продуктов с преимущественным содержанием  $\varepsilon-Fe_2O_3$  плазмодинамическим методом.

### 3.5 Исследование частотного режима работы КМПУ

В разделе 3.1 показано, что электродная система КМПУ позволяет выдерживать до 4 последовательных циклов без нарушений в работе. Однако при реализации последовательных экспериментов с одной и той же системой электродов необходимым условием является повторное создание разрушаемой углеродной перемычки для инициирования дугового разряда. Это требует полной разборки КМПУ и больших временных затрат. Для выработки всего ресурса электрода-ствола за один эксперимент и получения максимального количества дисперсного материала предложено реализовать «частотный» режим работы КМПУ.

Под частотным режимом работы понимается возможность реализации процесса ПДС в серии последовательных плазменных выстрелов с задержкой ( $t_{зад}$ ) между окончанием протекания тока предыдущего импульса до начала

последующего, необходимой для восстановления электрической прочности промежутков в игнитронных разрядниках. Частотный режим можно реализовать в рассматриваемой системе путем последовательной подачи управляющих импульсов от генератора ГИ-1 на блоки управления соответствующих секций ЕНЭ, как показано на рисунке 3.29.

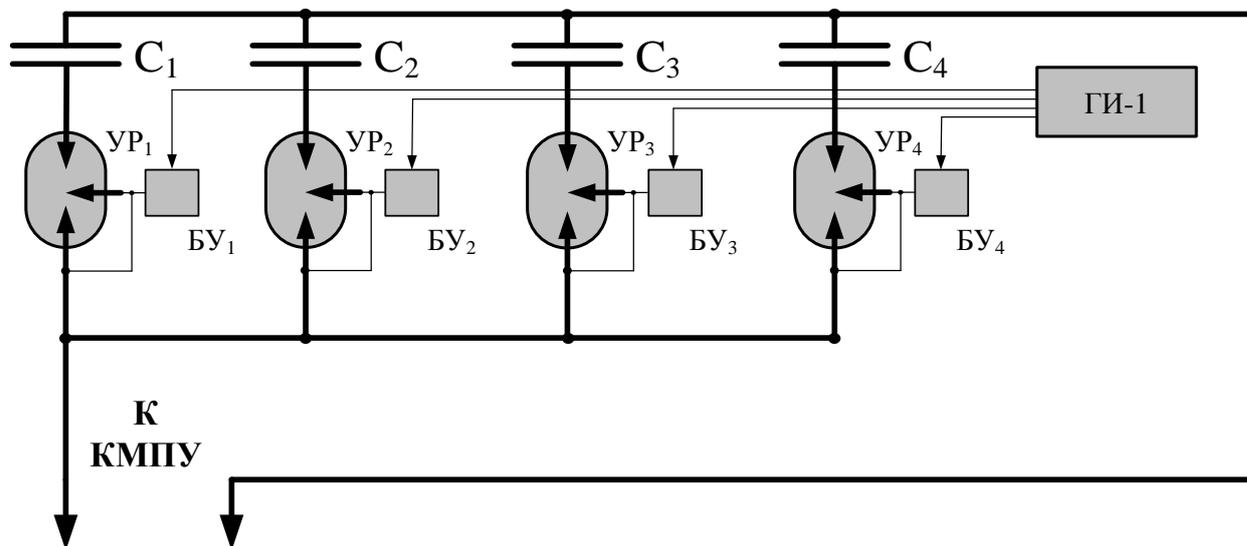


Рисунок 3.29 – Принципиальная схема секционированного ЕНЭ для реализации частотного режима

Количество включенных в работу секций ЕНЭ ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ) выбиралось таким образом, чтобы электрическая емкость каждой секции составляла 7,2 мФ (четверть от общей электроемкости ЕНЭ). Путем подачи последовательных импульсов от ГИ-1 на соответствующие блоки управления (БУ) игнитронных разрядников (УР) осуществлялся последовательный запуск секций конденсаторов, которые разряжались на КМПУ. В экспериментах реализованы следующие варианты частотного режима электропитания ускорителя: 2, 3 и 4 последовательных импульса.

Основными целями предложенной серии экспериментов являлись: снижение электродинамических нагрузок на основные элементы конструкции за счет уменьшения величины протекающего тока дугового разряда и достижение максимального выхода  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Для этого использована одновременная реализация частотного режима работы и

способа дифференциально-барической сепарации для получения порошка с преимущественным содержанием эpsilon фазы оксида железа. Основные данные серии экспериментов представлены в таблице 3.10. Исходные энергетические параметры одной секции ЕНЭ емкостью 7,2 мФ выбирались из соображений 2-х кратного снижения  $W_c$ ,  $W$ ,  $P_m$  и  $P_{cp}$  относительно близких к оптимальным параметрам режима однократного импульса ( $C=14,4$  мФ,  $U_{зар}=3,0$  кВ раздел 3.1). Для сравнения проведен эксперимент с одним импульсом электропитания (с пониженной энергетикой). Из таблицы 3.10 и рисунка 3.30 видно значительное уменьшение амплитуды тока до 147 кА и мощности разряда до 174,2 МВт, а подведенная энергия составила  $W=19,7$  кДж. Это сопоставимо с критической величиной, при которой очень малы (практически отсутствуют) наработка материала  $m$  (раздел 3.1) и выход дисперсного продукта  $m_{пор}$ . Однако уже при реализации 2-х последовательных плазменных выстрелов ( $n=2$ ) с задержкой  $t_{зад}=400$  мкс заметно возросли  $m$  и  $m_{пор}$ , как в основной ( $m_{ок}$ ), так и в буферной ( $m_{бк}$ ) камерах, до величин вполне достаточных для проведения XRD анализа, результаты которого приведены в таблице 3.10. Существенный прогресс во всех отношениях получен при реализации 3-х импульсного режима с такими же одинаковыми  $t_{зад}=400$  мкс. Более того, 4-х импульсный режим обеспечил еще большее повышение результатов по наработке  $m$  и выходу дисперсного продукта  $m_{пор}$  до уровня, сопоставимого с уровнем результатов рассмотренных выше высокоэффективных режимов ПДС. Это относится и к достигнутым характеристикам полученных порошков оксидов железа. В первую очередь следует отметить последовательное повышение содержания  $\epsilon-Fe_2O_3$  в порошках, собранных как в основной камере (ОК), так и, особенно, в буферной камере (БК).

Таблица 3.10 – Влияние параметров частотного режима на характеристики продуктов ПДС

N п/п	n	U <sub>з</sub>	C	ΣW <sub>с</sub>	t <sub>зад</sub>	I <sub>м</sub>	U <sub>д</sub>	P <sub>м</sub>	P <sub>ср</sub>	W	W/W <sub>с</sub>	m	m <sub>ок</sub>	m <sub>бк</sub>	Крист. фазы	Содерж., масс. %		ОКР, нм		Δd/d·10 <sup>-3</sup>	
		кВ	мФ	кДж	мкс	кА	кВ	МВт	МВт	кДж	%	г	г	г		ОК	БК	ОК	БК	ОК	БК
1	1	3,0	7,2	32,4	-	147,2	0,91	174,2	69,5	19,7	60,8	0,08	0,04	0,02	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
															Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-
															α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
2	2	3,0	7,2	64,8	400	144,9	0,84	198,8	64,1	39,9	61,5	0,40	0,23	0,12	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,0	59,0	16,0	21,0	1,3	1,9
		3,0	7,2			97,3	0,80	104,6	43,5						Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50,0	-	23,0	-	1,6	-
															α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0	41,0	109,0	106,0	0,3	0,4
3	3	3,0	7,2	97,2	400	149,0	1,21	206,9	75,1	68,6	70,5	8,20	4,74	0,29	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,0	82,0	74,0	40,0	1,7	0,8
		3,0	7,2			124,2	1,20	164,4	71,6						Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13,0	-	20,0	-	1,1	-
		3,0	7,2			124,2	1,20	157,4	69,4						α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,0	18,0	111,0	105,0	0,3	0,5
4	4	3,0	7,2	129,6	400	143,8	1,16	161,1	60,0	73,6	56,8	12,80	5,75	0,85	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,0	91,0	63,0	47,0	1,2	0,1
		3,0	7,2			120,0	1,25	150,9	65,7						Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,0	-	45,0	-	0,8	-
		3,0	7,2			99,4	0,78	96,9	46,6						α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,0	9,0	128,0	236,0	0,3	1,5
5	4	2,5	7,2	90,0	400	120,0	1,00	119,5	43,5	66,6	74,0	9,10	3,29	0,34	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,5	79,0	61,0	41,0	1,4	0,7
		2,5	7,2			112,0	0,97	116,4	50,0						Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11,0	-	22,0	-	0,7	-
		2,5	7,2			113,9	0,97	134,1	56,6						α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,5	21,0	93,0	93,0	0,3	1,3
6	4	2,75	7,2	109	600	134,5	0,80	110,6	42,7	76,8	70,5	11,40	4,93	0,88	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,0	89,0	64,0	55,0	1,6	1,0
		2,75	7,2			122,1	1,11	134,5	57,6						Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25,0	-	64,0	-	1,0	-
		2,75	7,2			138,7	1,39	192,1	71,7						α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,0	11,0	135,0	129,0	0,3	1,0
7	1	2,5	28,8	90	-	203,0	1,20	240,0	110,2	77,2	85,8	12,60	5,10	0,70	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,0	91,0	68,0	58,0	1,4	0,7
															Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15,5	-	42,0	-	0,4	-
															α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,5	9,0	92,0	481,0	0,3	2,7

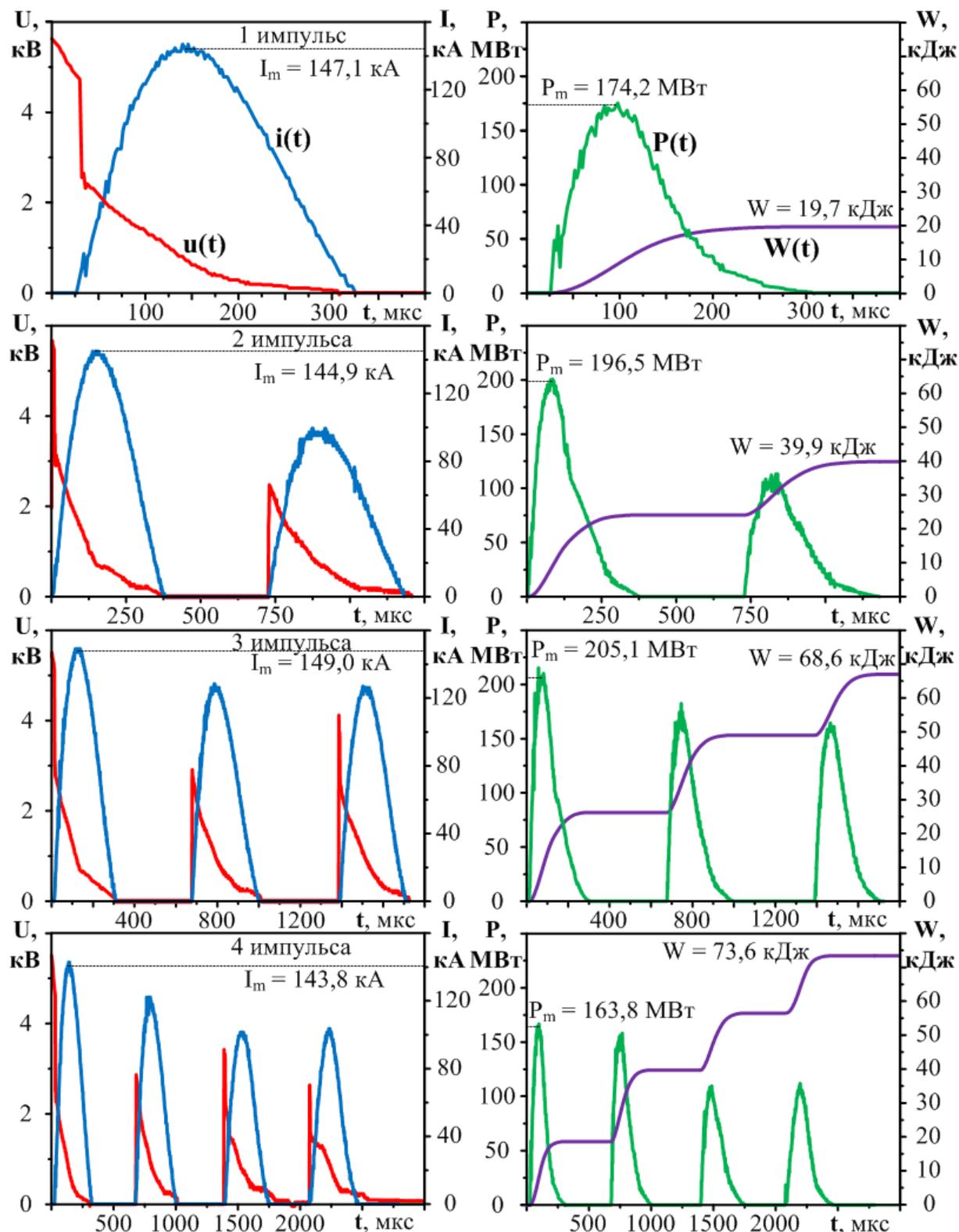


Рисунок 3.30 – Осциллограммы  $u(t)$ ,  $i(t)$ , и кривые  $p(t)$ ,  $w(t)$  при различном количестве импульсов электропитания в частотном режиме

Как видно из таблицы 3.10 в частотном 4-х импульсном режиме работы КМПУ содержание  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в порошке из БК достигает рекордного уровня

91 масс. %. Кроме того, использование способа предварительной сепарации (дифференциально-барической) дает возможность практически полностью исключить попадание частиц фазы  $Fe_3O_4$  в буферную камеру. Это является одним из важнейших результатов работы. Однако с увеличением  $n$  числа импульсов частотного режима наблюдается рост средних размеров ОКР всех присутствующих фаз и, особенно,  $\varepsilon-Fe_2O_3$  в порошке из БК. Эта характеристика напрямую связана со средним размером частиц нанопорошков, рост которых в рассматриваемых условиях обусловлен увеличением энергии, выделяющейся в основной камере, и, соответственно, ростом температуры. Обращают на себя внимание очень большие значения ОКР немагнитной фазы гематита  $\alpha-Fe_2O_3$  в порошках из обеих частей КР. Её содержание в близких к оптимальным условиям получения  $\varepsilon-Fe_2O_3$  составляет около 10%, однако она может оказывать негативное влияние на магнитные и физические свойства порошка [32]. Из приведенных в таблице 3.10 данных видно, что все присутствующие фазы характеризуются относительно низкими микроискажениями  $\Delta d/d$ . Их уровень закономерно снижается с увеличением ОКР. Отсутствие фазы магнетита в порошках из БК практически однозначно свидетельствует о том, что недоокисленное железо  $Fe_3O_4$  является основным материалом исключительно крупных сферических частиц. Они очень быстро осаждаются в основной камере до открытия перепускного клапана и, естественно, не попадают в буферную камеру. Однако размеры ОКР фазы  $Fe_3O_4$ , в отличие от  $\alpha$ -фазы, не превышают 50 нм. Это говорит о том, что микронные зерна микроструктуры материала полых сфер сформированы из нанокристаллитов магнетита.

Из рисунка 3.30 видно, что во всех случаях ( $n = 2; 3; 4$ ) с частотным режимом наблюдается последовательное снижение амплитуд импульсов тока  $I_m$ , максимальной мощности  $P_m$  и подведенной энергии  $W$ . При использовании рассматриваемой схемы электропитания в частотном режиме одной нагрузки это может быть связано с влиянием только одного фактора – длительности задержки подачи последующих импульсов. В данной серии

экспериментов  $t_{зад}=400$  мкс выбрана произвольно. Этого времени безтоковой паузы оказывается недостаточно для полного восстановления электрической прочности промежутков в игнитронных разрядниках отработавшей секции ЕНЭ. При подаче последующего импульса на общую нагрузку (КМПУ) происходит пробой как промежутка в ускорителе, так и промежутков в игнитронных разрядниках предыдущей секции ЕНЭ во встречном направлении (обратная полярность). Происходит частичная импульсная перезарядка отработавшей секции, которая оказывается включенной параллельно КМПУ и забирает на себя часть энергии работающей секции. Такой режим работы секционированного источника электропитания можно считать благоприятным, так как это, наряду с повышением результирующих характеристик процесса ПДС, дает снижение нагрузок на элементы КМПУ. Однако при этом возникает опасность снижения ресурса импульсных конденсаторов из-за импульсной перезарядки, ресурса игнитронных разрядников из-за пробоя с обратной полярностью напряжения, а также происходит потеря энергии и снижение КПД системы в целом.

С целью устранения указанных недостатков частотного режима проведены оптимизационные исследования в условиях конкретной конфигурации системы ПДС, используемой в настоящей работе. Изменялись только два параметра:  $U_{зар}$  и  $t_{зад}$ . Из таблицы 3.10 и рисунка 3.31 видно, что снижение  $U_{зар}$  до 2,75 и 2,5 кВ при том же времени задержки  $t_{зад}=400$  мкс, естественно, приводит к снижению вероятности нежелательного пробоя промежутка в игнитронных разрядниках отработавшей секции ЕНЭ и обеспечивает выравнивание амплитудных значений тока во всех импульсах частотного цикла. Близкой к оптимальной следует считать величину  $U_{зар}=2,5$  кВ, при которой разброс  $I_m$  составил  $120,0 \div 114,0$  кА, несколько снизилась суммарная подведенная энергия до  $W=67,0$  кДж и резко увеличился КПД передачи энергии в нагрузку ( $W/W_c$ ) до 74,0 % по сравнению с 57,0 % в режиме с  $U_{зар}=3,0$  кВ (таблица 3.10, п.4). Это, естественно, отразилось на уменьшении массы нарабатываемого материала

$m$ , однако выход синтезированных оксидов  $m_{\text{нор}}$  уменьшился незначительно до 4,6 г. В качестве примера возможности оптимального подбора  $U_{\text{зар}}$  и  $t_{\text{зад}}$  в таблице 3.10 и на рисунке 3.31 приведены данные процесса ПДС при  $U_{\text{зар}}=2,75$  кВ и  $t_{\text{зад}}=600$  мкс, характеризующиеся небольшим разбросом  $I_m$ , достаточно высоким КПД  $\sim 70,5$  % и относительно высоким суммарным выходом дисперсного продукта  $\sim 5,4$  г.

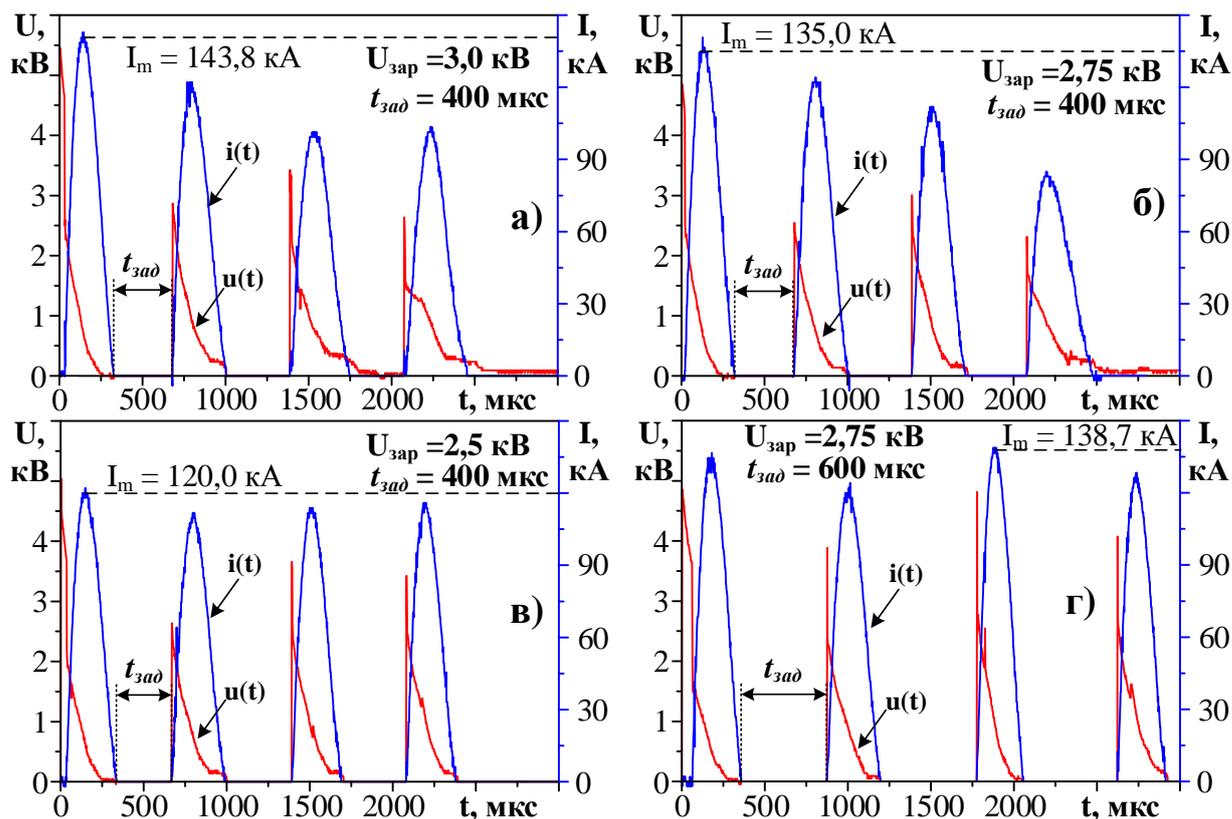


Рисунок 3.31 - Осциллограммы  $u(t)$  и  $i(t)$  при реализации частотного режима работы с различными  $U_{\text{зар}}$  и  $t_{\text{зад}}$

Очевидные преимущества частотного режима ПДС, по крайней мере относительно энергетических характеристик, указанных в таблице 3.10 и на рисунке 3.32, следуют из сравнения результатов оптимизированного частотного режима и одноимпульсного режима при одинаковых величинах  $U_{\text{зар}}=2,5$  кВ и полных емкостях ЕНЭ  $C=28,8$  мФ (п. 5, п. 7, таблица 3.10). Как видно, в обоих режимах система обеспечивает сопоставимые или одинаковые

характеристики (КПД,  $m$ ,  $m_{\text{нор}}$ ), но при практически в 2 раза меньших амплитудах тока  $I_m$  в 4-х импульсном частотном режиме работы.

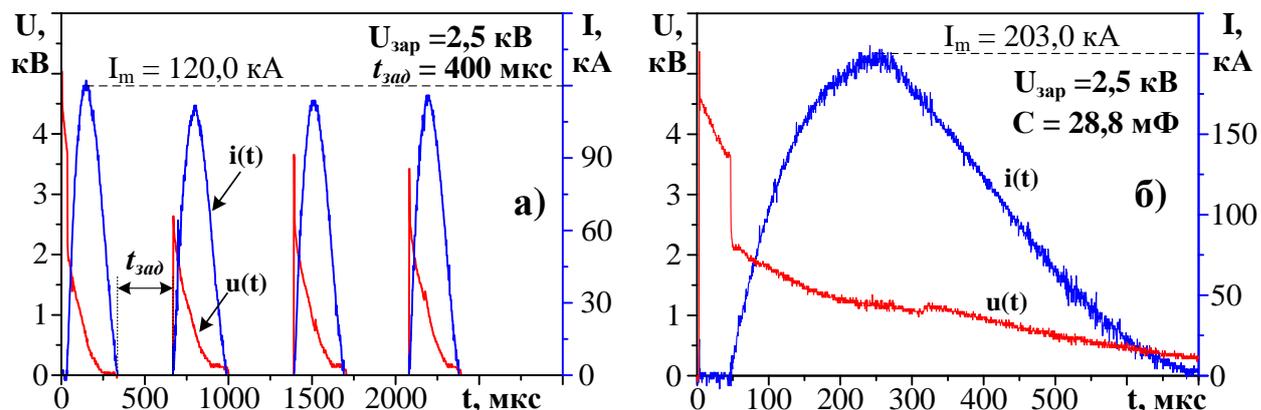


Рисунок 3.32 - Осциллограммы  $u(t)$  и  $i(t)$  при оптимизированном частотном режиме и одноимпульсном режиме электропитания при одинаковых величинах  $U_{\text{зар}}$  и  $C$

Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности использования частотного режима работы КМПУ для синтеза дисперсных материалов. Основным его достоинством является более чем 1,5-кратное снижение амплитудных значений тока  $I_m$  в сравнении с обычным одноимпульсным режимом электропитания, как это видно из сравнения осциллограмм на рисунке 3.32 и данных таблицы 3.10 (п.5 и п.7). При этом другие характеристики процесса оказываются практически сопоставимы по: энергетическим показателям; наработке материала; выходу дисперсного продукта; фазовому составу и другим характеристикам фаз  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 3.6 Выводы по главе

Рассмотренные особенности формирования дисперсных оксидов железа в высоковольтной системе на основе КМПУ с железными электродами позволяют сделать следующие выводы:

- При реализации плазмодинамического синтеза возможно получать уникальную нанокристаллическую эpsilon фазу оксида железа  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что

подтверждается данными XRD, Мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения;

- Установлено влияние энергетических параметров процесса на выход эпсилон-фазы оксида железа: при их увеличении происходит рост выхода  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Определен оптимальный диапазон энергетических параметров с позиции эрозионной наработки материала плазмодинамического синтеза.

- При реализации ПДС оксидов железа с высоким содержанием  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  наиболее эффективным является режим при нормальном давлении и температуре в КР с концентрацией кислорода от 80 % до 100 %. Предложен механизм формирования основных типов частиц в процессе плазмодинамической реакции в КР в зависимости от концентрации  $\text{O}_2$ .

- Установлено, что, изменяя длительность импульса электропитания, возможно повышать выход  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в конечном продукте. Введение дополнительной индуктивности в цепь разряда ЕНЭ позволяет снизить величину протекающего тока дугового разряда в 2 раза при сохранении наработки дисперсного материала.

- При введении в цепь разряда дополнительной индуктивности и её последующем шунтировании до выхода процесса на максимум своих энергетических параметров удается получить порошкообразный продукт с содержанием эпсилон-фазы оксида железа до ~75 масс. %;

- Реализован «частотный» режим работы КМПУ, позволяющий за промежуток времени не более 3 мс осуществлять 4 последовательных рабочих цикла при пониженных величинах протекающего тока дугового разряда (в полтора раза) и средней мощности разряда (в 2 раза).

- Реализован метод дифференциально-барической сепарации, позволяющий отсеивать высокодисперсную фракцию непосредственно после окончания протекания плазмодинамической реакции. Использование способа дифференциально-барической сепарации позволяет повысить чистоту выхода  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в продукте ПДС до ~ 90 масс. %.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Приведенные в работе результаты экспериментальных исследований однозначно показали уникальные возможности по получению высокодисперсных гетерофазных порошков оксидов железа, состоящих в основном из двух полиморфных модификаций оксида железа (III)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Установлены основные закономерности, позволяющие целенаправленно регулировать фазовый состав порошковой композиции за счет изменения энергетических параметров системы и условий кислородсодержащей внешней среды. Кроме того, разработан и реализован способ предварительной сепарации продукта, обеспечивающий возможность выделения нанодисперсных фракций, состоящих в основном из уникальной нанокристаллической эpsilon фазы с небольшим (менее 10%) содержанием немагнитного гематита. При этом в основной камере происходит практически полное выделение микронной фракции магнетита, который составляет материал полых частиц размерами от  $\sim 10$  мкм до порядка 100 мкм. Эта фракция легко отделяется от других ультрадисперсных фаз традиционными методами. Это позволяет использовать порошки оксидов железа с преимущественным содержанием конкретной кристаллической фазы в соответствующих практических целях. При этом необходима уверенность в сохранении основных характеристик порошков при их хранении в атмосферных условиях и условиях практического использования при воздействии, по крайней мере, таких факторов, как время и температура. Отсутствие влияния времени хранения в атмосферных условиях при комнатной температуре однозначно показало сравнение результатов XRD, согласно которым за время 2 года не обнаружены изменения фазового состава, средних размеров ОКР, микроискажений и параметров

кристаллической структуры. С целью определения основных закономерностей термической эволюции в атмосферных условиях проведены исследования как гетерофазных продуктов ПДС, так и продуктов с преобладанием до ~90 % магнетита  $Fe_3O_4$  и  $\varepsilon-Fe_2O_3$ .

Термогравиметрия (ТГ), дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) проведены на установке STA449C Jupiter thermal analyzer. Для этого использовался ТГ/ДСК блок с постоянными магнитами [136], показанный схематично на рисунке 4.1, позволяющий фиксировать не только фактическое изменение массы образца, но и магнитно-фазовые переходы, возникающие в температурном ходе при достижении точки Кюри.

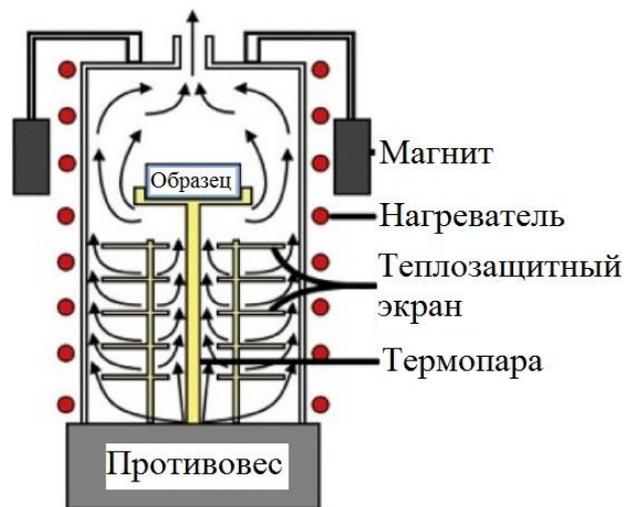
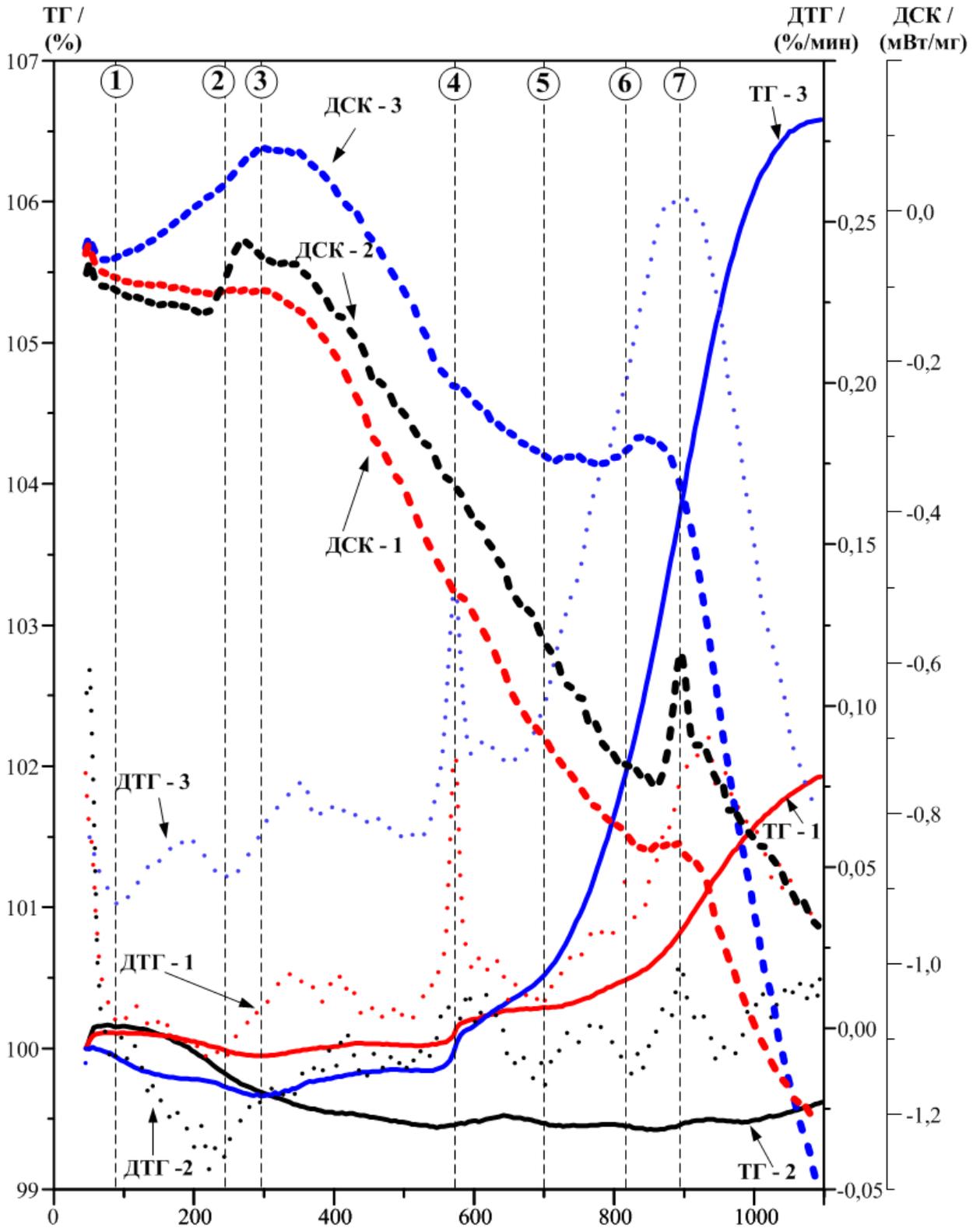


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема установки для термомагнетометрических исследований

На рисунке 4.2 представлены ТГ, ДТГ и ДСК кривые термического магнетометрического анализа гетерофазных продуктов ПДС различного фазового состава: 1) с приблизительно равным содержанием фаз  $\varepsilon-Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ ; 2) с преобладанием  $\varepsilon-Fe_2O_3$ ; 3) с преобладанием  $Fe_3O_4$ . В таблице 4.1 приведены литературные данные по температурам Кюри и величинам остаточной намагниченности основных кристаллических материалов, составляющих продукт ПДС, а также для фазы маггемита  $\gamma-Fe_2O_3$ , образование которой в температурном ходе возможно в присутствии  $O_2$ .



1)  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 46%;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 37%;  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 17%; Масса навески:  $m=13,233$  мг.

2)  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 91%;  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 9%; Масса навески:  $m=10,298$  мг.

3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 74%;  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 19%;  $\text{FeO}$  – 7%; Масса навески:  $m=16,011$  мг.

Рисунок 4.2 – ТГ, ДТГ и ДСК кривые гетерофазных продуктов ПДС различного фазового состава

Таблица 4.1 – Основные температурные и магнитные характеристики оксидов железа

№	Материал	Температура Кюри, °С	Намагниченность, Эм.ед./г (emu/g)	Температура фазового перехода, °С
1	Магнетит $Fe_3O_4$	~ 580	~ 80-85	200-700
2	$\varepsilon-Fe_2O_3$	~ 235	~ 15-20	~ 750
3	Гематит $\alpha-Fe_2O_3$	~ 675	~ 0,36	-
4	Маггемит $\gamma-Fe_2O_3$	~ 645	~ 76	250-750

Анализ кривых ТГ, ДСК и ДТГ гетерофазного продукта, содержащего в своем составе все отмеченные ранее кристаллические фазы (№1), позволяет выделить семь характерных температурных точек или областей в их окрестностях, в которых происходят более или менее заметные изменения. В окрестностях точки 1 с ростом температуры до 100 °С происходит удаление влаги из навески образцов. Этот уровень можно принять за начальный, определяемый гравитационной составляющей за вычетом силы магнитного притяжения. Дальнейшая потеря веса на температурном интервале от точки 1 (~100 °С) до точки 3 (~300 °С) происходит достаточно плавно с некоторым нарастанием интенсивности с ростом температуры за счет удаления абсорбированных газов с поверхности частиц, из пор крупнозернистого материала магнетитовых сфер и их внутренних, больших по объему полостей. Однако на этом температурном интервале достаточно хорошо выражена область рядом с точкой 2 (~230 °С), в окрестности которой на кривой ДТГ наблюдается явный максимум. Единственной и достаточно очевидной причиной этого является протекание магнитно-фазового перехода  $\varepsilon-Fe_2O_3$ , температура Кюри которой равна ~235 °С. Эпсилон фаза теряет магнитные свойства, перестает взаимодействовать с магнитами, из-за чего наблюдается некоторое мало заметное снижение веса. С этим переходом можно связать и начало появления экзотермического эффекта, выраженного

характером изменения на кривой ДСК. Очень слабое выражение магнитно-фазового перехода на ТГ-кривой обусловлено как малой величиной остаточной намагниченности  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (15-20 эм.ед./г), так и усилением интенсивности ухода адсорбированных газов с повышением температуры, как накладываемого противодействующего фактора.

Кроме того, согласно литературным данным [136] фазовый переход магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  должен происходить с образованием промежуточной фазы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Этот переход может начинаться с температуры  $\sim 200$  °С с образованием твердой фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с примерно такой же по величине намагниченностью ( $\sim 76$  эм.ед./г). В свою очередь переход  $\gamma$ -фазы в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может происходить в широком температурном диапазоне от 250 до 750 °С, что зависит от размеров частиц маггемита и их морфологии [137]. Возможность описанного процесса доокисления и фазового перехода в температурном ходе между точками 2 и 4 подтверждается тепловыделением на этом интервале, как видно по ДСК-кривой. Тем не менее, также имеются данные, что частицы магнетита с размерами порядка 10-100 мкм напрямую образуют  $\alpha$ -фазу, минуя промежуточный этап перехода в маггемит [138], что также сопровождается тепловыделением на кривой ДСК. Исходя из вышесказанного, оба механизма могут быть применимы к рассматриваемым образцам. Однако по данным XRD анализа отражений кристаллических плоскостей  $\gamma$ -фазы не обнаружено ни в одном образце на всем исследуемом температурном диапазоне.

По кривой ТГ видно, что в температурном ходе от точки 3 ( $\sim 300$  °С) до точки 4 ( $\sim 570$  °С) происходит увеличение массы образца с небольшими колебаниями на кривой ДТГ. Принимая во внимание то, что магнитно-фазовый переход эpsilon фазы закончился еще при  $\sim 235$  °С, а точка Кюри магнетита еще не достигнута, что можно наблюдать по кривой температурной зависимости магнитной проницаемости для образца (рис. 4.3) [113], напрашивается следующая трактовка наблюдаемых процессов. В пределах одного цикла колебания ДТГ-кривой уменьшение массы пробы

образца происходит за счет отхода газов из объема полостей сферических частиц, материал стенки которых (магнетит) постепенно доокисляется, что является причиной возникающего теплового эффекта. То есть, одновременно протекают два противоборствующих процесса – выход газов через сквозные поры и послойное доокисление магнетита в толще стенки полых сфер. С увеличением температуры окислительный процесс начинает преобладать, что приводит в конечном итоге к росту массы.

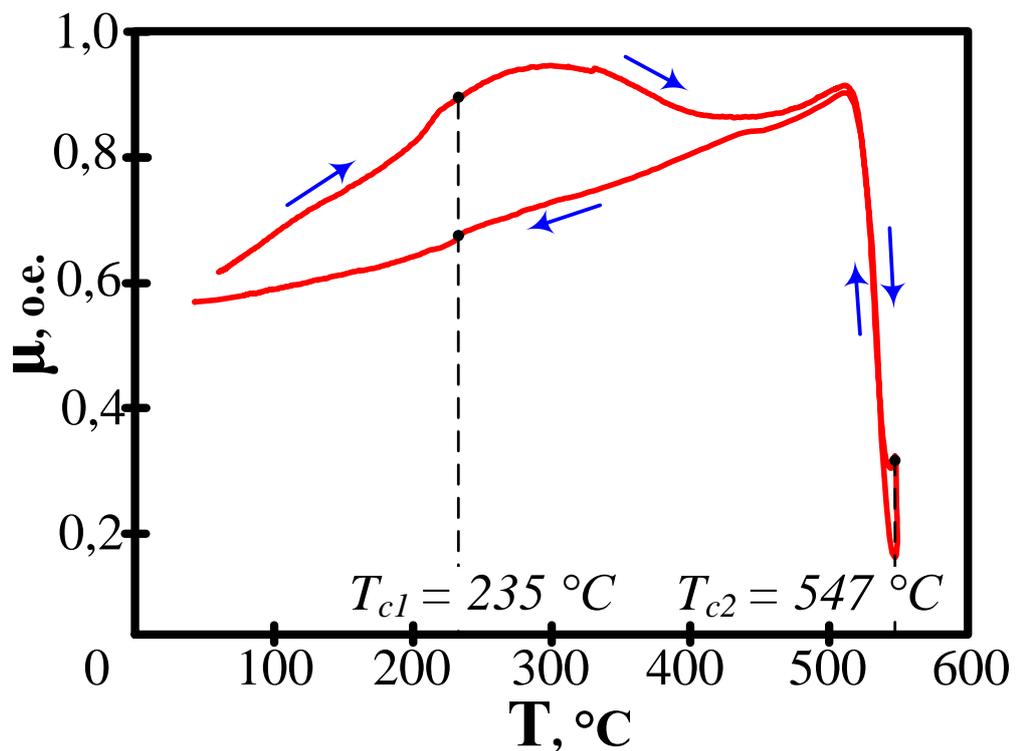


Рисунок 4.3 – Температурная кривая магнитной проницаемости продукта ПДС с приблизительно одинаковым содержанием  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

В точке 4 (рисунок 4.2) происходит явно выраженное изменение в скорости нарастания массы, судя по ТГ-кривой, характеризующееся соответствующим максимумом на кривой ДТГ, что связано с потерей магнетитом своих магнитных свойств. Причем температура этого магнитно-фазового перехода ( $572\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) достаточно точно совпадает с классическими литературными данными ( $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что также исключает возможность присутствия маггемита, точка Кюри которого равна  $645\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Начиная с точки

4 и вплоть до точки 5 (700 °C), происходит незначительный набор массы образца в пределах 0,1 %, связанный с продолжающимся послойным окислением полых сфер. После этого начинается существенный рост массы образца, причем его интенсивность с ростом температуры только возрастает, что сопровождается рядом явно выраженных экзотермических эффектов на кривой ДСК в точках 6 (~820 °C) и 7 (~890 °C). Это обусловлено доокислением магнетита до  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в толще стенок полых сфер. Как видно из рисунка 4.2, на завершающем этапе набору массы соответствует наиболее сильный пик экзо-эффекта, подтверждающий предположение о доокислении магнетита. При этом, по-видимому, происходит плавление материала с образованием относительно крупных частиц, как это видно из сравнения SEM-изображений на рисунке 4.4 исходного порошка и после нагрева до 1100 °C. Вследствие термической рекристаллизации полностью исчезла нанодисперсная фракция. Однако в массе отожженного порошка просматриваются крупные сферические объекты, сохранившиеся после отжига.

Результаты ТГ-ДТА анализа гетерофазного продукта №1, характеризующегося наличием всех трех основных кристаллических фаз, подтверждаются дополнительными исследованиями порошков с доминированием либо эpsilon фазы (№2), либо магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (№3). Так, характер изменений в продукте, преимущественно состоящем из полых сфер магнетита, практически полностью идентичен отмеченным выше процессам, но более выражен. На первом этапе, до точки 3, также наблюдается спад массы за счет удаления адсорбированной влаги и газов, после чего начинают преобладать окислительные процессы. При той же температуре (572 °C) происходит магнитно-фазовый переход и последующее полное доокисление продукта, которое наиболее интенсивно проявляется, начиная с температуры ~700 °C (точка 5).

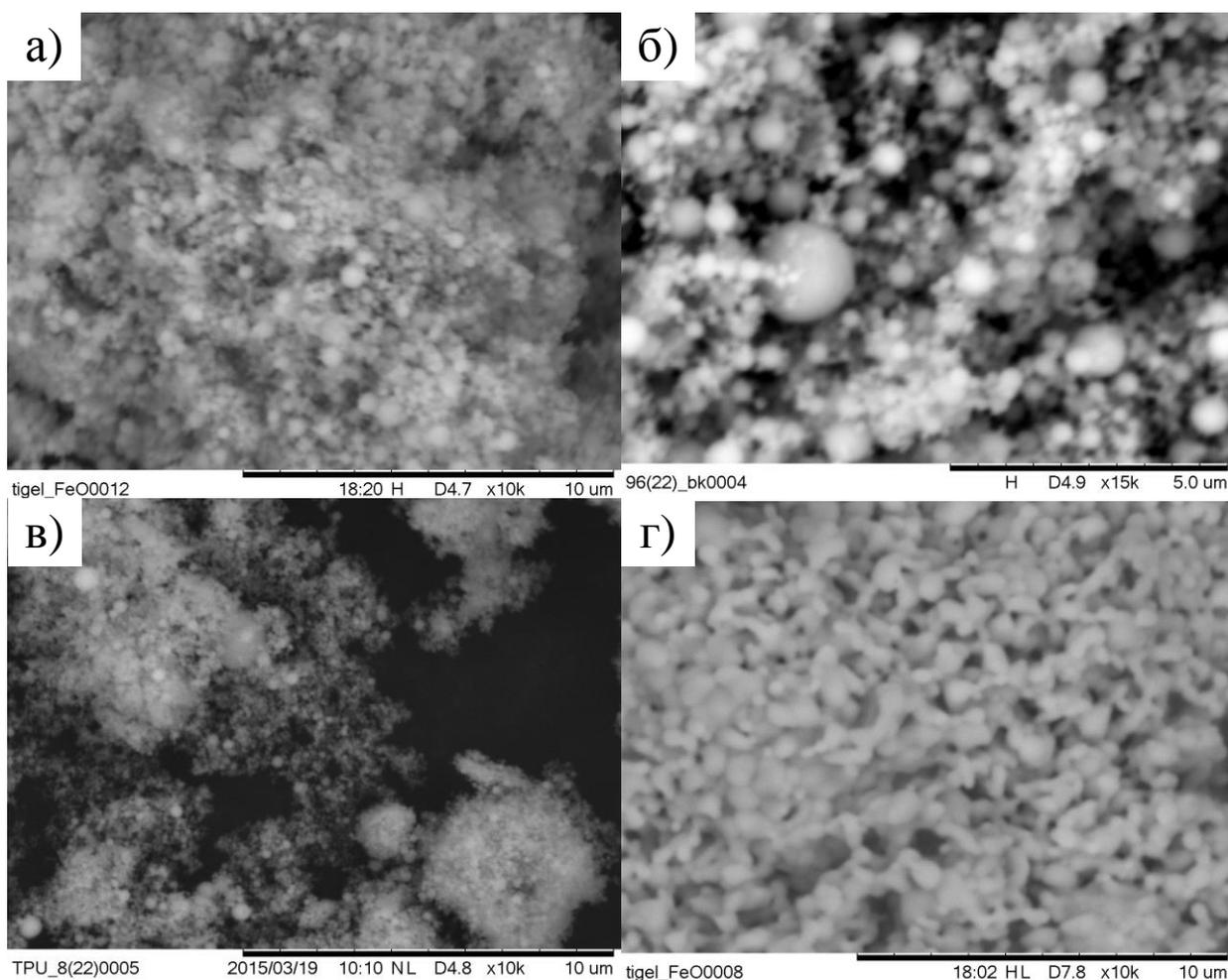


Рисунок 4.4 – SEM-снимки исходного порошка (а,б), отожженного до 600 °С (в) и до 1100 °С (г)

Характер протекающих процессов в продукте с доминированием  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  значительно отличается от описанных выше. Так, начиная с точки 1, наблюдается стабильное падение массы, согласно данным ТГ-кривой с незначительными колебаниями на кривой ДТГ. В области точки Кюри эpsilon фазы также виден максимум на кривой ДТГ, после которого интенсивность снижения веса замедляется и практически полностью останавливается при температуре  $\sim 550$  °С, незначительно изменяясь в пределах 0,1%. После этого на ТГ-кривой наблюдаются циклические процессы, связанные с набором и уходом массы и сопровождающиеся соответствующими экзо-эффектами на кривой ДСК. По всей видимости, такие колебания массы связаны только с процессами выхода газов из

субмикронных сфер, которые присутствуют даже в ультрадисперсной фракции (рисунок 4.4б). При достижении какой-то температуры происходит возрастание давления газа, наполняющего эти сферы, и их прорыв с высвобождением этого газа и последующим полным доокислением.

Для качественного уточнения вышесказанного представления о термической эволюции проведены исследования продукта ПДС путем последовательного отжига достаточно больших масс образца в атмосферной печи до 1000 °С с интервалами 100 °С. На рисунке 4.5 приведены соответствующие XRD-картины, включая исходный порошок, хранившийся в атмосферных условиях при комнатной температуре в сопоставлении со структурными моделями (PDF4) наиболее близких фаз. XRD анализ показал, как и ранее, что исходный продукт ПДС состоит в основном из трех кристаллических фаз ( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и не дает оснований для предположения о присутствии в порошке переходной фазы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , являющейся, по некоторым данным, промежуточной при переходе из магнетита в гематит. Результаты по массовому процентному содержанию указанных фаз в исходном продукте при 25 °С и его эволюции в температурном ходе до 1000 °С представлены на рисунке 4.6. В пределах точности расчетов методом Ритвельда в программе полнопрофильного анализа (PowderCell 2.4) можно отметить лишь возможное повышение содержания  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до единиц процентов при нагреве до 200 °С за счет фазового перехода  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при его доокислении. В дальнейшем температурном ходе до 600 °С содержание всех указанных кристаллических фаз практически не меняется. Остается неизменным и показатель кристалличности порошка. Об этом косвенно свидетельствует сравнение SEM-снимков ультрадисперсной фракции порошка, состоящей в основном из  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , показанных на рисунке 4.4, которые не претерпевают заметных изменений после отжига при 600 °С.

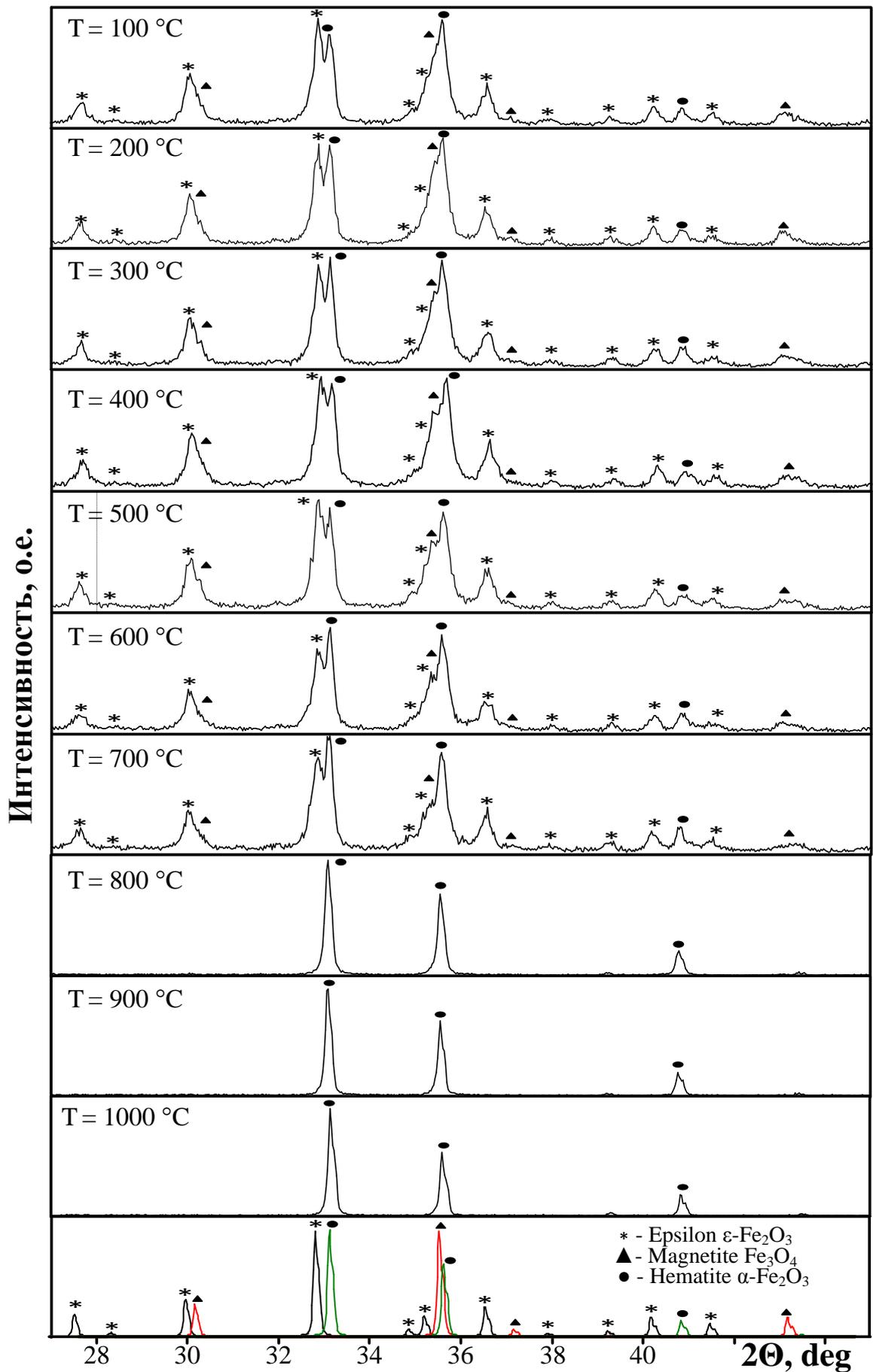


Рисунок 4.5 – XRD-картины продукта ПДС в температурном ходе

Постоянство содержания отмеченных кристаллических фаз на температурном интервале от 200 до 600 °С, определенное методом XRD противоречит данным ТГ/ДТА (рисунок 4.2), где видны заметные изменения структуры. По всей видимости, это объясняется только тем, что XRD метод регистрирует фазовые изменения только на поверхности сферических объектов, проникая лишь на некоторую глубину. Окисление же поверхностных слоев как раз и происходит до температуры 200 °С, что отображается соответствующим изменением в ходе кривых (рисунок 4.6)

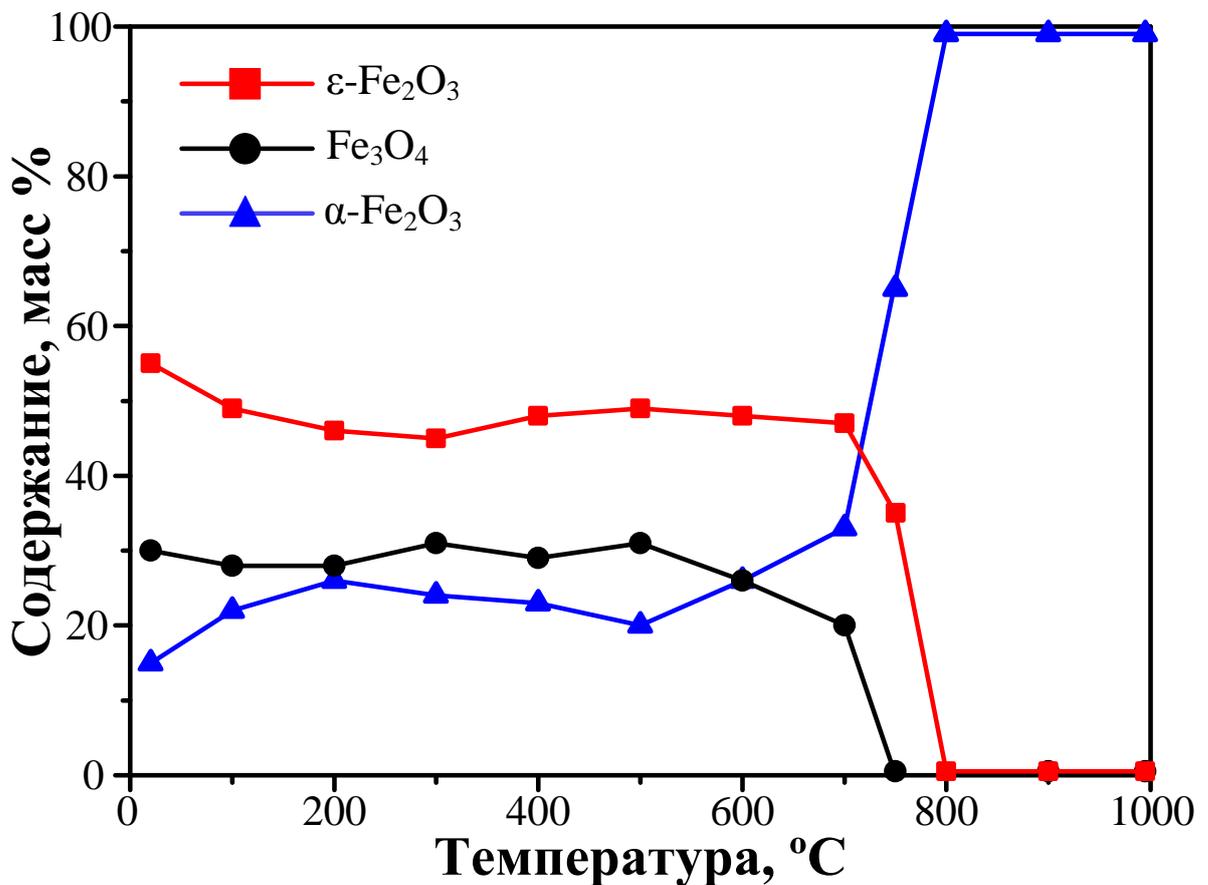


Рисунок 4.6 – Фазовый состав продукта ПДС в температурном ходе

Как показано на рисунке 4.7 и было показано ранее, присутствующая в гетерофазном порошке крупная фракция состоит из сферических частиц размерами порядка 10-100 мкм, основным материалом которых является магнетит  $Fe_3O_4$  [106]. Материал имеет явно выраженную зёрненную структуру с различными характерными размерами и формой зёрен, что обусловлено,

по-видимому, условиями кристаллизации материала в основной камере-реакторе, которые невозможно контролировать. Структура сферической поверхности доминирующего политипа частиц показана на рисунке 4.7б,в). Видно, что зёрна имеют микроструктуру, сформированную геометрически правильными и упорядоченно ориентированными кристаллитами. Их границы выделяются на достаточно плоских поверхностях зёрен. Визуальное изучение микроструктуры стенок полых сфер по их фрагментам после дробления (рисунок 4.7г) позволило выявить наличие поверхностных слоев материала, отличающихся структурой. Единственным объяснением этого может быть доокисление поверхности магнетита с образованием тонкого слоя гематита при нахождении некоторых частиц в области повышенной температуры в основной камере-реакторе.

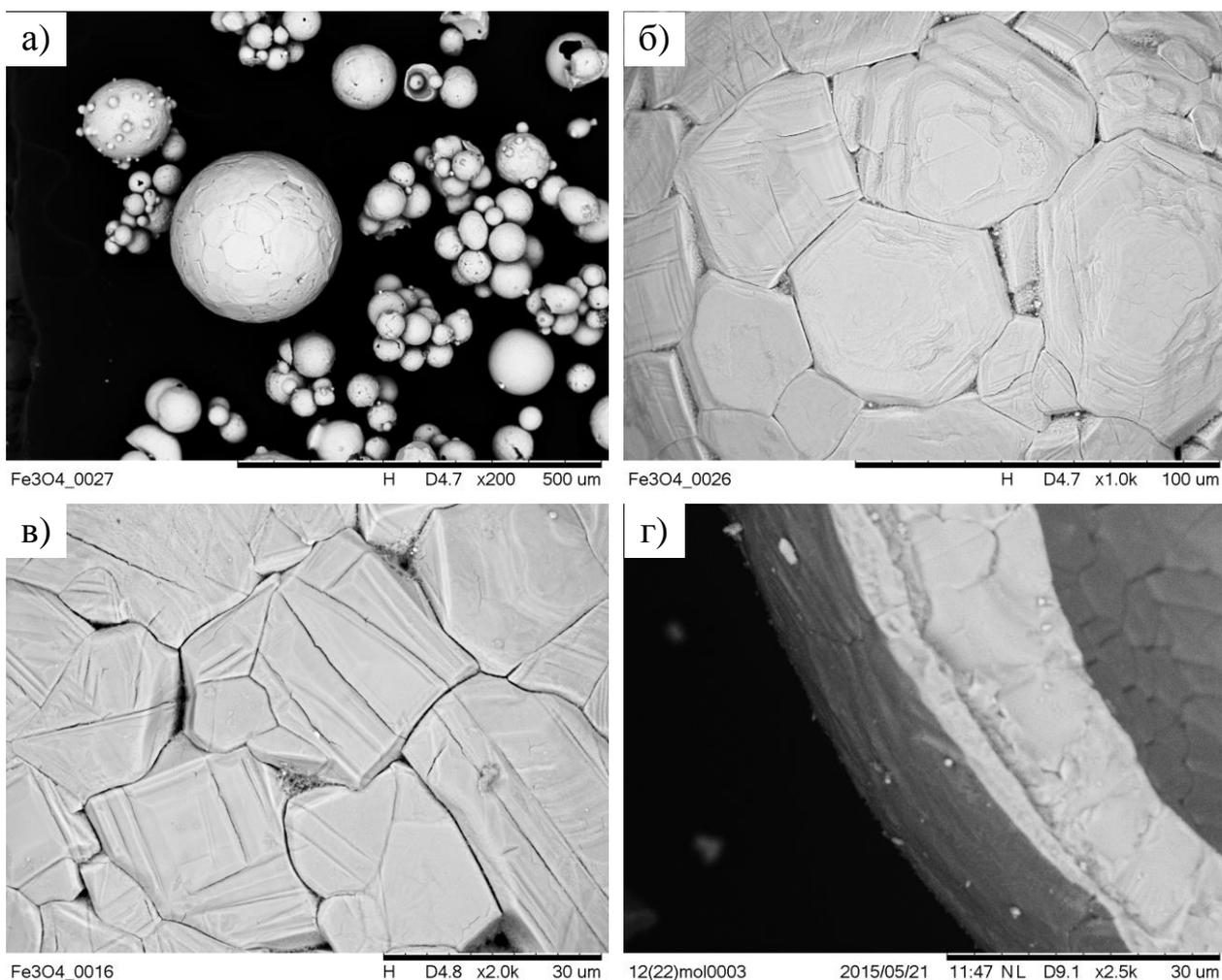


Рисунок 4.7 – Основной политип сферических частиц магнетита

По кривым термической эволюции (рисунок 4.2) видно, что основное изменение фазового состава в продукте ПДС начинается при температуре отжига более 500 °С, соответствующей точке 5 на кривой ТГ, вследствие начала преобладания окислительного процесса и перехода магнетита в гематит, минуя образование промежуточной фазы маггемита. Наиболее вероятно, что это происходит на поверхности полых сфер, так как концентрация эпсилон фазы при температурах 500, 600 и 700 °С остается практически неизменной. На интервале температурного хода 700-750-800 °С происходит еще более прогрессирующее повышение содержания  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как за счет продолжающегося окисления и снижения содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и за счет начавшегося фазового перехода  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Дальнейшее повышение температуры отжига до 800 °С, 900 °С и 1000 °С обеспечивает практически полное исчезновение магнетита и  $\varepsilon$ -фазы, как это видно по данным XRD-картин и кривым на рисунке 4.6. Это полностью соответствует известным представлениям о фазовых переходах кристаллических оксидов железа в термодинамически устойчивое состояние со структурой  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Что происходит с высокодисперсной фракцией, которая в исходном состоянии содержит в основном  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , видно на SEM-снимке на рисунке 4.4г). Порошок укрупняется до субмикронных размеров частиц с очень узким распределением по размерам. При этом возрастают и размеры кристаллитов гематита, судя по тому, что средний размер ОКР этой фазы увеличивается до ~140 нм после отжига при 1000-1100 °С (таблица 4.2). Протекающая при этом релаксация микронапряжений кристаллической структуры до уровня  $\Delta d/d = (0,1-0,2) \cdot 10^{-3}$  является причиной теплового эффекта с максимумом при 880 °С (рисунок 4.2). Частицы крупной  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  фракции порошка остаются внешне в виде полых сфер, как это видно на обзорных SEM-снимках, приведенных на рисунке 4.8-а1-а3). SEM-снимки при большем увеличении (x5000) дают наглядное нетривиальное представление об эволюции материала с повышением температуры отжига от 600 °С и выше.

Таблица 4.2 – Результаты полнопрофильного анализа XRD-картин продукта ПДС в температурном ходе

№ п/п	Температура, °С	Фаза	Содержание, масс. %	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
1	20 (исходный)	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>55,0</b>	<b>36,5</b>	<b>0,9</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30,0	27,0	1,8
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>15,0</b>	<b>126,0</b>	<b>0,5</b>
2	100	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>49,0</b>	<b>43,0</b>	<b>0,8</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	28,0	28,0	2,3
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>22,5</b>	<b>112,0</b>	<b>1,0</b>
3	200	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>46,0</b>	<b>50,0</b>	<b>1,2</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	28,0	29,0	2,0
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>26,0</b>	<b>94,0</b>	<b>1,0</b>
4	300	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>45,0</b>	<b>48,0</b>	<b>1,0</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	31,0	30,0	2,5
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>24,0</b>	<b>97,0</b>	<b>1,3</b>
5	400	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>48,0</b>	<b>41,0</b>	<b>0,8</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	29,0	23,0	2,5
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>23,0</b>	<b>75,0</b>	<b>0,2</b>
6	500	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>49,0</b>	<b>54,0</b>	<b>1,5</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	31,0	19,0	1,2
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>20,0</b>	<b>88,0</b>	<b>0,5</b>
7	600	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>48,0</b>	<b>38,0</b>	<b>0,3</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26,0	22,0	2,5
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>26,0</b>	<b>90,0</b>	<b>0,4</b>
8	700	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>47,0</b>	<b>38,0</b>	<b>0,4</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20,0	20,0	1,9
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>33,0</b>	<b>87,0</b>	<b>0,2</b>
9	800	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>следы</b>	<b>15,0</b>	<b>0,4</b>
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>100,0</b>	<b>107,0</b>	<b>0,2</b>
10	900	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>100,0</b>	<b>120,0</b>	<b>0,1</b>
11	1000	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-
		$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>100,0</b>	<b>143,0</b>	<b>0,2</b>

После отжига при 600 °С (рисунок 4.8-б1) на поверхности структурных зёрен появляются продолговатые образования из высокопористого материала, возникшие в результате выхода жидкой фазы из

межкристаллических границ в пределах каждого зерна структуры поверхности сфер. Многочисленные поры, размер которых не превышает 500 нм, по-видимому, образовались при выходе газов из внутренних объемов полых сфер. На SEM-снимке (рисунок 4.8-б1) показан наиболее характерный вид поверхности после отжига при 600 °С.

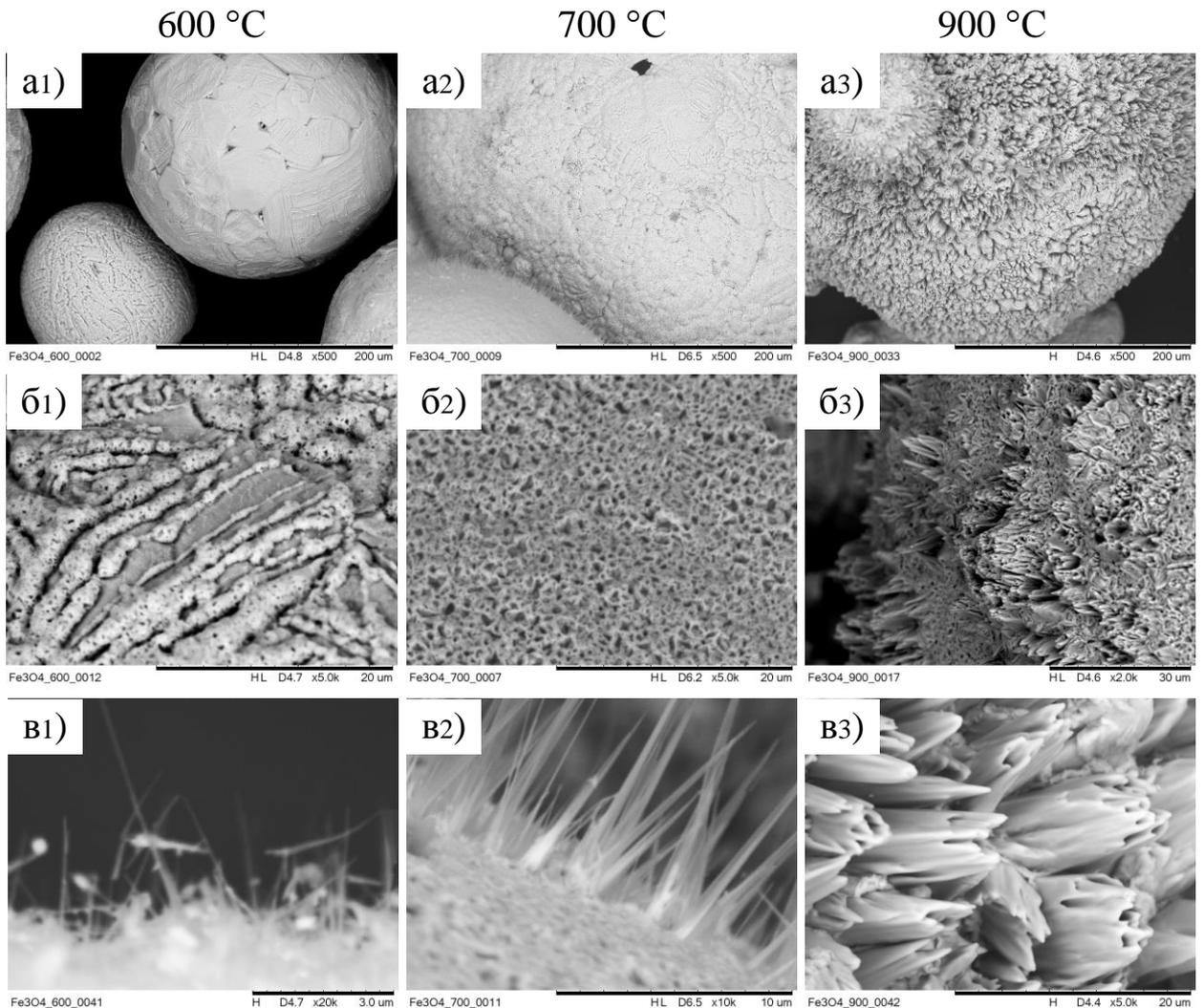


Рисунок 4.8 – SEM-снимки характерных структур сферических частиц после температурного воздействия

При более мелкозернистой структуре такие образования локального характера покрывают практически полностью большие участки поверхности сфер. На рисунке 4.8-в1) приведен SEM-снимок профиля сферической поверхности с хорошо видимыми тонкими клиновидными кристаллитами с наибольшим поперечным размером порядка 10 нм и длиной около 3 мкм. Эти

иглы выросли из узлов материала между порами преимущественно в нормальном направлении к поверхности. Наиболее вероятно, что их возникновение и характерный рост спровоцирован газовыми потоками из пор под воздействием повышенного давления среды в полостях сфер. Это еще раз подтверждает интерпретацию характера ТГ-кривой (рисунок 4.2), показывающей постоянное убывание веса образца с ростом температуры до  $\sim 500$  °С, а также циклический характер его изменения при последующем росте температуры. Сквозные пути выхода газов из полостей сферических частиц могут запираются жидкой фазой и вновь прорываться с ростом давления в полостях.

Ряд SEM-снимков (рисунок 4.8) полых сфер после отжига при 700 °С (a2-в2) демонстрирует прогрессирующее образование сложного слоя пористого материала на поверхности частиц. Иголообразные кристаллы увеличиваются незначительно по толщине в субмикронном диапазоне, а их длина достигает примерно 10 мкм. После отжига при 900 °С изменения морфологии поверхности сфер становятся очевидными даже при небольшом (x500) увеличении. Игольчатые монокристаллиты сливаются (объединяются) в поликристаллические выступающие блоки с многочисленными порами-каналами между неравномерно выходящими вершинами монокристаллитов. Поперечный размер блоков составляет примерно 5-7 мкм и сопоставим с размерами зёрен структуры исходной поверхности сфер. Длина выступающих блоков не превышает в среднем 10 мкм, как и длина игольчатых кристаллитов после отжига при 700 °С. Согласно данным XRD, их материал является гематитом.

Весьма интересные результаты, обусловленные особым строением частиц в виде полых сфер, получены при изучении раздробленного материала методом SEM после каждого этапа отжига. По SEM-снимкам на рисунке 4.9 видно, что слои образовавшегося гематита с пористой структурой формируются не только на внешней поверхности магнетитной стенки. Между этими слоями, толщина которых при 600 °С составляет

1-2 мкм и несколько увеличивается с ростом температуры отжига, сохраняется исходный материал с характерной крупнозернистой структурой магнетита (рисунок 4.9a1), уже потерявшего свои магнитные свойства. Внутренний слой с многочисленными сквозными порами образуется в результате доокисления магнетита кислородом, содержащимся во внутренних полостях сфер. С повышением температуры отжига толщина внутреннего слоя гематита увеличивается незначительно, по-видимому, из-за недостатка кислорода. Внешний слой постоянно увеличивается по толщине, достигая ~10 мкм (без учета выступающих блоков) после отжига при 900 °С. Таким образом, можно утверждать, что при отжиге крупной фракции продукта ПДС при температуре 900 °С в материале стенки полых сферических частиц между внешним и внутренним слоями гематита остается магнетит.

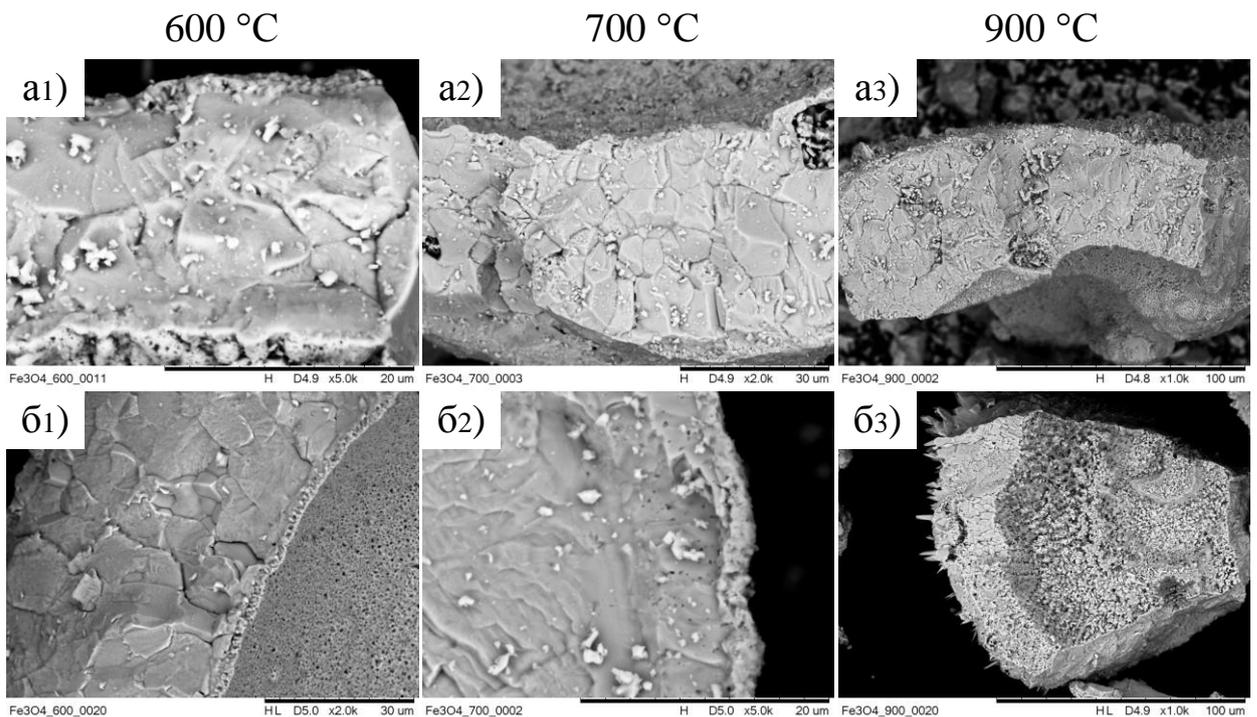


Рисунок 4.9 – SEM-снимки характерных структур размолотых сферических частиц после температурного воздействия

Эта версия нашла однозначное подтверждение результатами XRD размолотого материала, отожженного при 900 °С. При размоле происходит

разрушение полых сфер и вскрытие внутреннего слоя магнетита. В результате на XRD-картине, представленной на рисунке 4.10, вновь появились высокоинтенсивные отражения  $Fe_3O_4$ , которых не было на XRD-картине этого же порошка, не подверженного механическому размолу. Причем массовое процентное содержание этой фазы составило  $\sim 25\%$ , а средний размер ОКР вырос на порядок до 300 нм в сравнении с материалом поверхности сфер (таблица 4.2, п. 10).

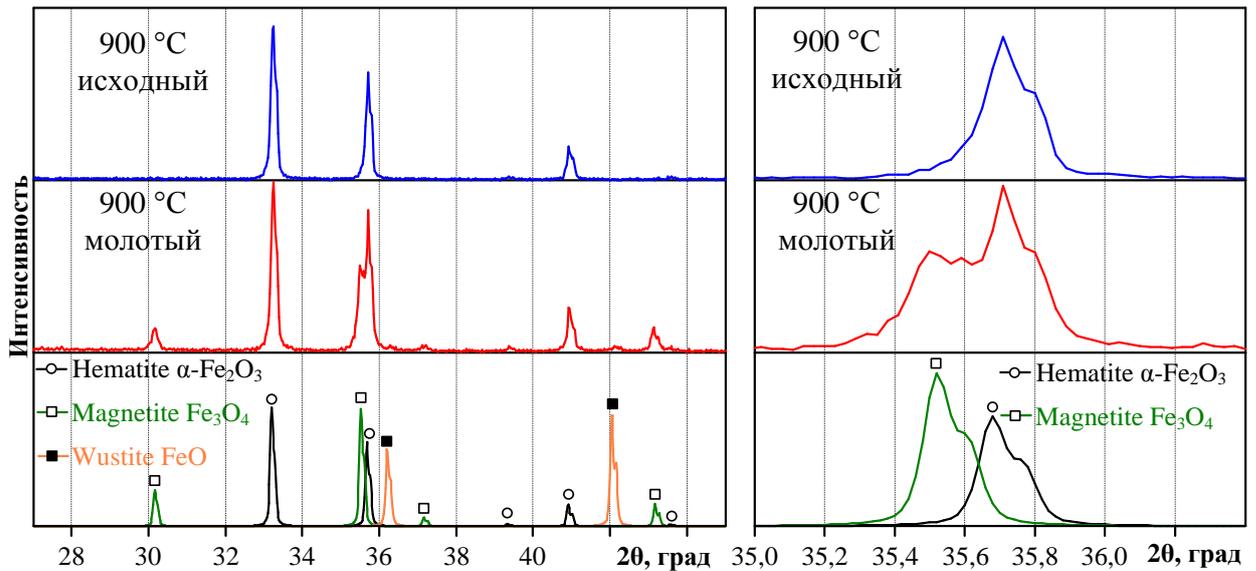


Рисунок 4.10 – XRD-картины исходного и размолотого продукта ПДС отожженного при 900 °С

Естественно, величина процентного содержания фазы магнетита имеет исключительно оценочный характер, так как зависит от степени измельчения материала и будет возрастать с увеличением дисперсности при размоле. Сильное увеличение размеров ОКР и кристаллитов магнетита в границах микронных зёрен структуры обусловлено процессом термической рекристаллизации. Кроме того, в размолотом порошке рентгеновская дифрактометрия показывает наличие на уровне «следов» кристаллического  $FeO$ , которого нет в материале поверхности сфер.

Полное исчезновение магнетита в структуре получаемых частиц зарегистрировано только после отжига продукта до 1000 °С, как это показано на соответствующей XRD-картине (рисунок 4.11), на которой полностью

отсутствуют отражающие плоскости фазы  $Fe_3O_4$  даже после проведения тщательного размола. Следы кристаллического  $FeO$  также полностью отсутствуют, что свидетельствует о завершении процесса окисления и полном фазовом переходе материала полых сфер в  $\alpha-Fe_2O_3$ .

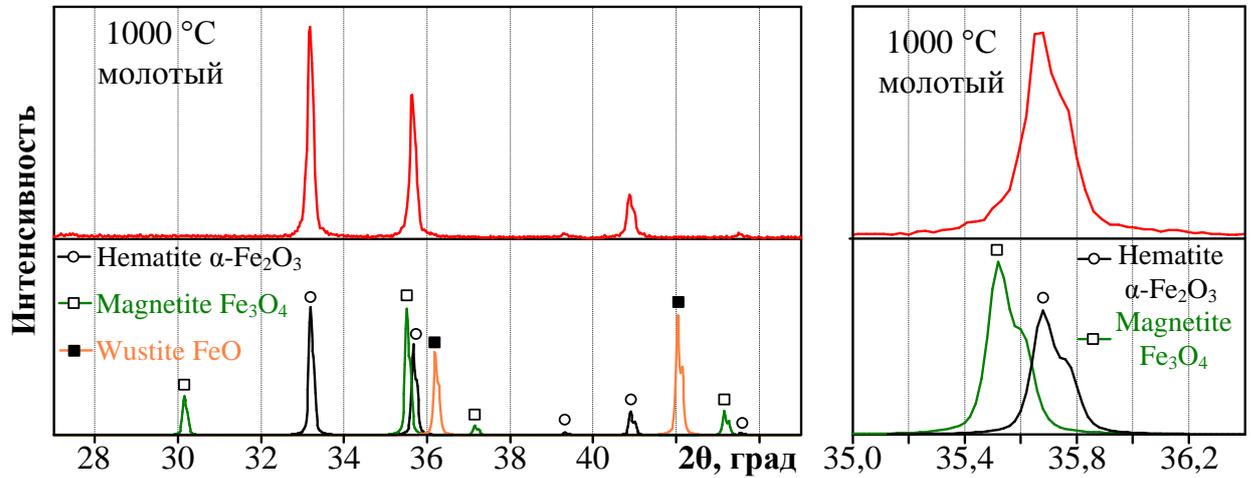


Рисунок 4.11 – XRD-картина размолотого продукта ПДС отожженного при 1000 °С в сравнении с эталонными данными

Заметные изменения наблюдаются и в структуре сферических объектов при нагреве до 1000 °С (рисунок 4.12). Сформированные при 900 °С поликристаллические выступающие блоки с порами-каналами между неравномерно выходящими вершинами монокристаллитов практически полностью отсутствуют. На поверхности сферических частиц наблюдаются многочисленные пологие выступы с размерами до 5 мкм и практически полностью отсутствуют поры и пористые каналы, что может свидетельствовать о плавлении материала сфер при повышении температуры, который заполняет поровое пространство и кристаллизуется с образованием равномерной структуры при охлаждении. Особенно отчетливо это можно наблюдать по отсутствию характерных межзеренных границ в материале оболочки частицы. Несмотря на то, что внешне прослеживаются очертания этих границ, в большинстве своем они практически полностью заполнены кристаллическим материалом ( $\alpha-Fe_2O_3$  согласно XRD).

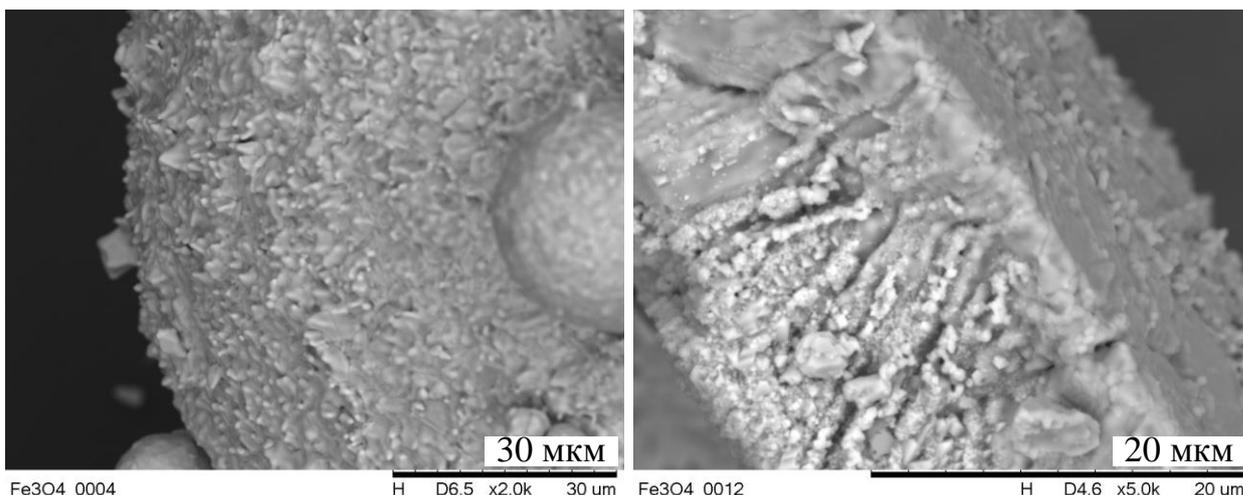


Рисунок 4.12 – SEM-снимки характерных структур сферических частиц после температурного воздействия 1000 °С

На рисунке 4.13 изображена феноменологическая модель термической эволюции полых магнетитных сфер, основанная на полученных результатах исследований, которую можно интерпретировать следующим образом:

- 1)  $T=25$  °С. Полая сферическая частица магнетита в воздушной атмосфере, заполненная кислородсодержащим газом при нормальном давлении.
- 2)  $T=600$  °С. Магнетит потерял магнитные свойства. Происходит доокисление поверхностей внутри и снаружи полых сфер. Образуются слои  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Давление внутри сфер возрастает. Газ из полости и внутренних пор стенки выходит наружу, вынося жидкую фазу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Наружный кислород взаимодействует с материалом, что также приводит к послойному доокислению и появлению  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . На поверхности внешнего слоя вырастают игольчатые кристаллы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Толщина внешнего слоя возрастает. Концентрация кислорода во внутренней полости сильно падает.
- 3)  $T=900$  °С. Окисление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и рост кристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  усиливаются. Увеличение температуры провоцирует рекристаллизацию магнетита и его расширение во внутреннем слое стенки. Проникновение кислорода в толщу стенки затрудняется, что сохраняет магнетитный внутренний слой.

4)  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Происходит плавление оксида железа в межзеренных границах, прогрессирующее окисление  $Fe_3O_4$  с последующей кристаллизацией до  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ .

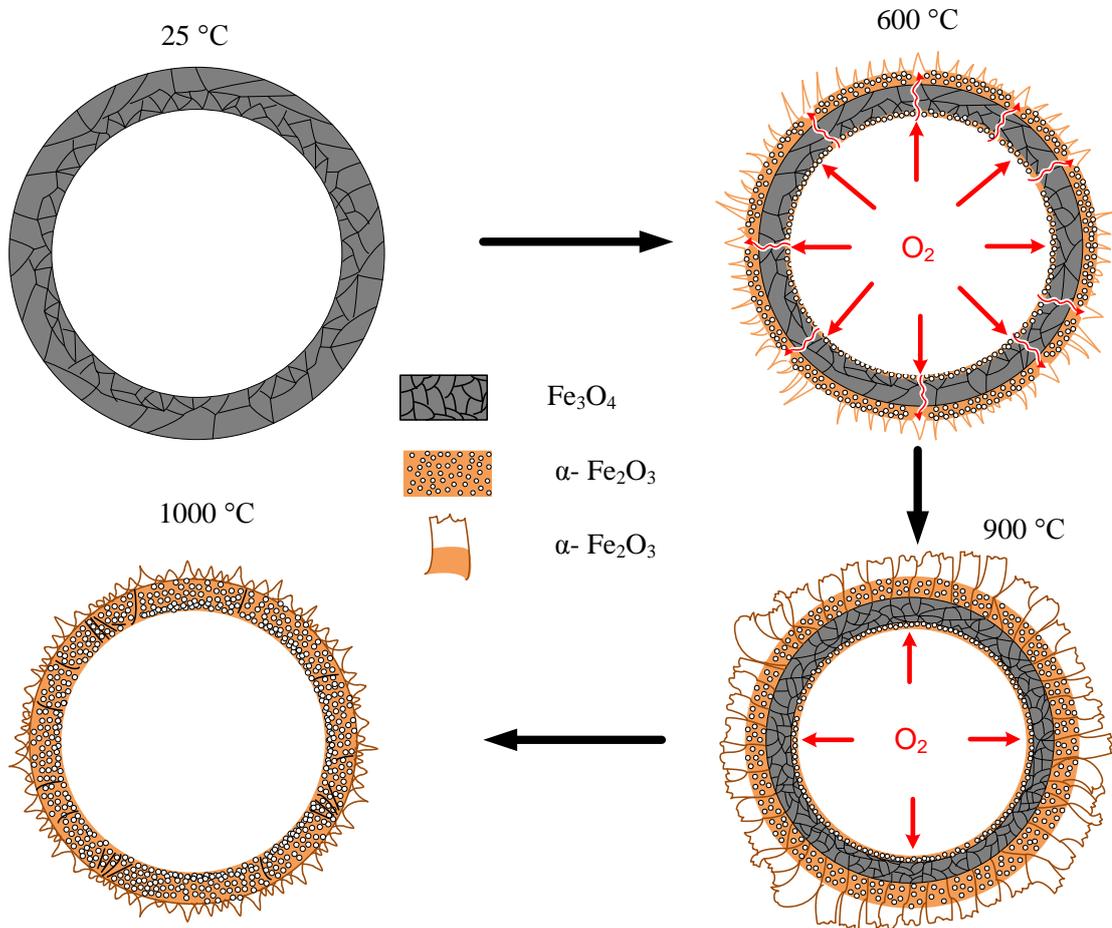


Рисунок 4.13 – Феноменологическая модель термической эволюции полых сфер  $Fe_3O_4$

Полученные результаты дают веские основания утверждать, что порошки рассматриваемого типа с преимущественным содержанием магнетита в виде полых сфер обладают магнитными свойствами при термическом воздействии с температурой менее точки Кюри магнетита  $\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При нагревании до более высоких температур вплоть до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующим охлаждением эти свойства должны сохраниться, так как сохраняется фаза  $Fe_3O_4$  в промежуточном слое стенки полых сфер. Также стоит отметить стабильность фазового состава в целом, который не претерпевает существенных изменений вплоть до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗИРУЕМЫМИ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

Важную роль в военных и гражданских приложениях выполняют электромагнитные поглощающие материалы. Ускоренная разработка и внедрение систем беспроводной связи и высокочастотных устройств гигагерцового диапазона и миллиметрового диапазона длин волн требует решения проблем электромагнитной совместимости различных элементов и узлов аппаратуры. Задачи защиты от электромагнитного излучения могут быть решены с помощью использования магнитных материалов, которые либо отражают, либо ослабляют электромагнитное излучение (ЭМИ). К таким материалам относятся оксиды железа, причем из них особо выделяются фаза эpsilon фаза  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которые в последнее время, благодаря своим магнитным особенностям, находят все более широкое применение в этом направлении.

### 5.1 Исследования абсорбционных свойств полых сферических частиц магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Магнетит в литературе рассматривается как один из наиболее перспективных материалов для изготовления радиопоглощающих покрытий, благодаря тому, что у него самое большое значение намагничиваемости насыщения  $M_s$  при комнатной температуре среди всех ферритов со структурой шпинели [120,121]. Принимая во внимание необходимость изготовления композитных материалов с малым удельным весом и высокой эффективностью поглощения ЭМИ, особое внимание уделяется получению полых нано- и микросфер магнетита, которые отвечают указанным

требованиям [122]. Обнаруженные особенности продуктов ПДС (формирование полых микросфер в процессе синтеза), позволяют рассмотреть принципиальную возможность использования данных порошков для изготовления композитных материалов для поглощения ЭМИ.

### 5.1.1 Получение и пробоподготовка образцов

На основании полученных данных ранее проведенных серий экспериментов определены энергетические параметры системы для получения порошкообразного продукта с максимальным содержанием полых сфер магнетита: зарядное напряжение  $U_{зар}=2,5$  кВ, емкость накопителя  $C=14,4$  мФ, концентрация кислорода  $\sim 100\%$  ( $P = 10^5$  Па.). Идентификация фазового состава образца (рисунок 5.1а) методом XRD позволила установить, что продукт, как и ранее, состоит из 3 фаз оксида железа, включая магнетит (ICDD No. 88-315), гематит (ICDD No. 72-469) и эpsilon оксид железа (ICDD No. 76-8881). С целью получения максимально высокого выхода фазы  $Fe_3O_4$  гетерофазные синтезированные продукты подвергнуты процедуре разделения, основанной на различиях в магнитных свойствах материалов. Как известно, магнетит обладает наибольшей величиной намагничиваемости среди синтезируемых методом ПДС фаз, поэтому предложено осуществить сепарацию этой фазы, учитывая эту особенность. Для отбора высокомагнитной фракции использовался постоянный магнит, выполненный в виде стержня, магнитное поле которого притягивало к себе частицы при размешивании изопропилового спирта, в котором диспергировался исходный продукт. Выделенная высокомагнитная фракция собиралась со стержня, после чего процедура повторялась вновь до момента полного прекращения оседания магнитных частиц на стенки стержня. Дифрактограмма разделенного таким образом порошка приведена на рисунке 5.1б), из которой видно, что фаза  $Fe_3O_4$  является преимущественной, что отражается в увеличении интенсивности основных ее рефлексов. Тем не менее, на XRD-

картине отмечается присутствие небольшого количества низкоинтенсивных максимумов, соответствующих «примесным» фазам, природу появления которых можно описать, основываясь на данных сканирующей микроскопии (рисунок 5.2).

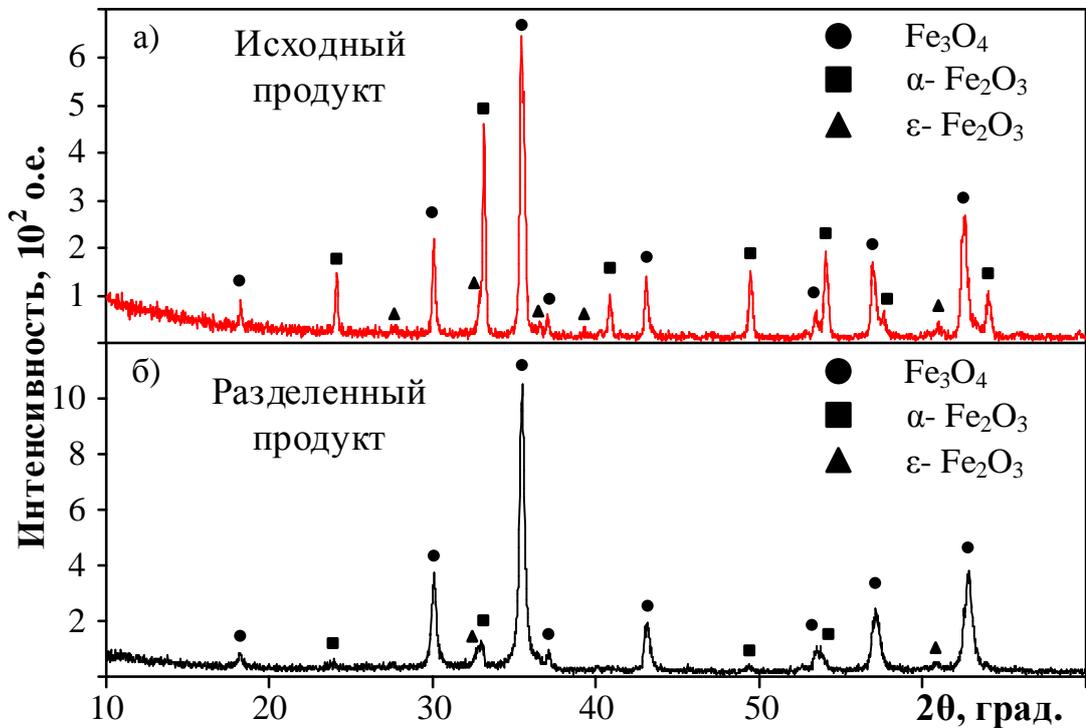


Рисунок 5.1 – XRD-картины синтезированного продукта ПДС (а) и продукта, разделенного при помощи магнитов (б)

Синтезированный при данных энергетических параметрах и сепарированный при помощи магнитов продукт отличается присутствием трех мод распределения по размерам: частицы с размерами менее 30 мкм (рисунок 5.2а); средние частицы от 30 до ~100 мкм (рисунок 5.2б); и наиболее крупные сферы с размерами более 100 мкм (рисунок 5.2в). Как видно, полученные частицы магнетита представляют собой идеально сформированные полые сферические объекты (рисунок 5.2г), толщина стенок которых варьируется в зависимости от конечных размеров. Отличительной особенностью наиболее мелкой фракции является то, что отдельные ее частицы либо объединяются в значительные по размерам кластеры, либо «притягиваются» к поверхности более крупных объектов (рисунок 5.2г).

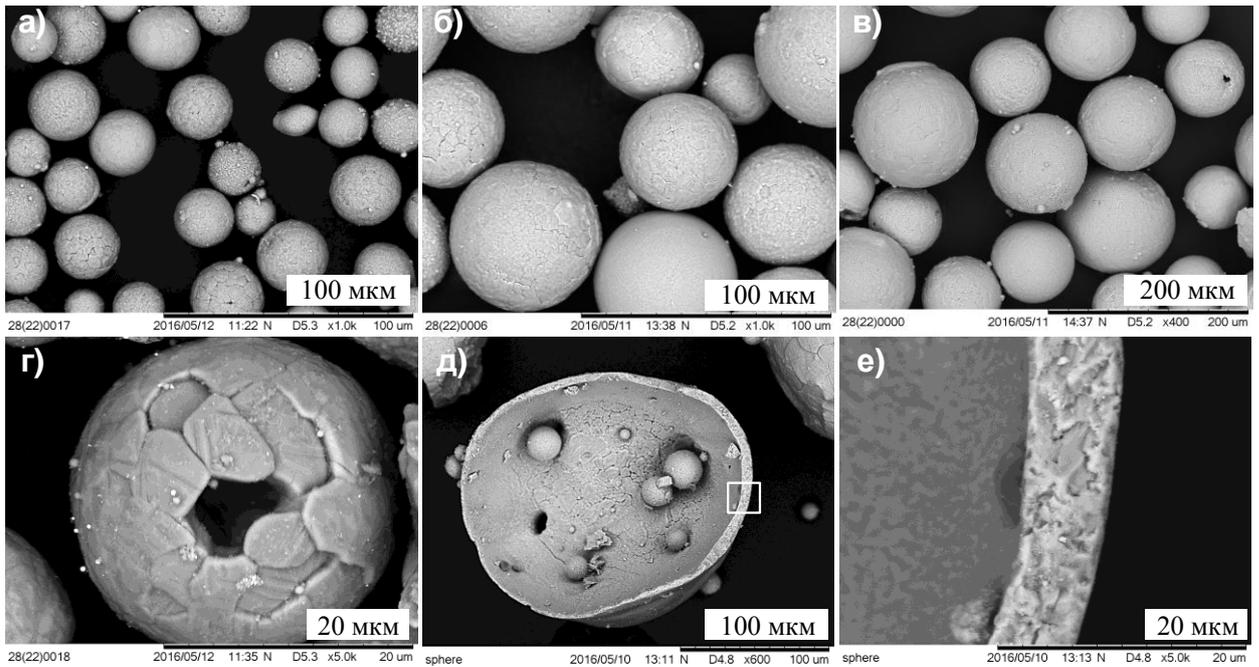


Рисунок 5.2 – SEM-снимки различных фракций порошка: а) менее 30 мкм; б) от 30 до ~100 мкм; в) более 100 мкм; г),д),е) микрофотографии полых сфер

Размол полых сфер, осуществленный с помощью шаровой мельницы, показал, что некоторые объекты меньших размеров могут присутствовать в составе более крупных (рисунок 5.2д). Предположительно причиной этому может быть «захват» уже сформированных наночастиц и микрочастиц хвостовой низкоскоростной частью плазменного потока содержащего жидкую фазу. В процессе кристаллизации эти частицы могут попадать в объем крупных полых сфер, находясь как внутри, так и на поверхности и даже в стенках (рисунок 5.2д,е). Таким образом, при XRD анализе они дают отражения своих кристаллических плоскостей и особенно тяжело поддаются сепарации.

Выделение отмеченных характерных фракций из состава полученного продукта осуществлялось при помощи металлических немагнитных сит с размерами 5000 меш и 500 меш. Используя колонну сит, удалось разделить продукт на 3 фракции: фракция №1 – частицы с размерами менее 30 мкм, фракция №2 – от 30 до 100 мкм, фракция №3 – более 100 мкм. Выделенные фракции заливались в эпоксидные компаунды с коэффициентом наполнения

~50 масс. %. На рисунке 5.3 представлены SEM-снимки шлифов эпоксидных компаундов, наполненных соответствующими фракциями магнетита и их гистограммы распределения частиц по размерам. Из представленных снимков видно, что удалось достаточно эффективно произвести сепарацию полых сфер и процент включений в образцах, соответствующих другим фракциям, достаточно незначителен и не вносит большую погрешность в измеряемые частотные характеристики.

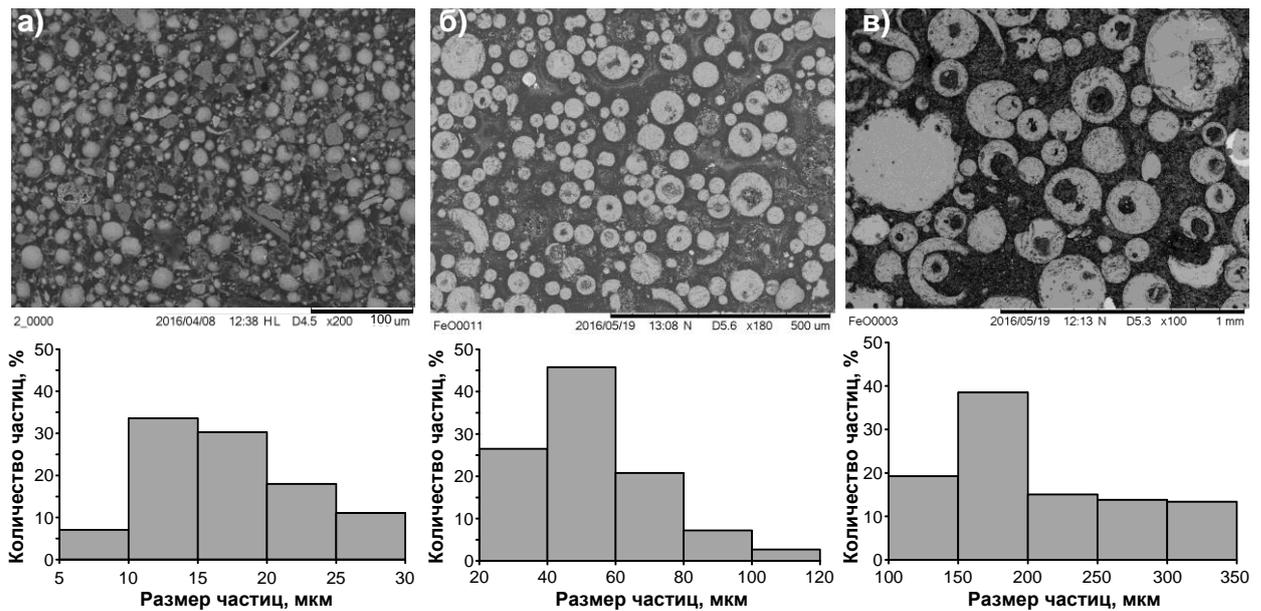


Рисунок 5.3 – SEM-снимки шлифов эпоксидных компаундов, заполненных полыми сферами и гистограммы распределения порошков в этих компаундах: а) менее 30 мкм; б) от 30 до ~100 мкм; в) более 100 мкм

### 5.1.2 Теоретические основы процессов поглощения ЭМИ

Взаимодействие электромагнитных волн (ЭМВ) с изотропным веществом описывается относительными комплексными магнитной (МП) ( $\mu = \mu' - i\mu''$ ) и диэлектрической (ДП) ( $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ ) проницаемостями. Действительные части проницаемостей  $\mu'$ ,  $\varepsilon'$  описывают дисперсию или укорочение длины ЭМВ в веществе. Мнимые части  $\mu''$ ,  $\varepsilon''$  характеризуют потери или затухание ЭМВ в веществе. Эти параметры являются частотно зависимыми.

Частотная зависимость (спектр) ДП  $\varepsilon(\omega)$  в радиочастотном диапазоне определяется процессами электронной, ионной и дипольной поляризации. Спектры ДП, как правило, имеют релаксационный характер. Для ферромагнитных материалов в микроволновом диапазоне определяющими являются процессы поверхностной, ионной и электронной поляризации. Вклады этих процессов в диэлектрическую проницаемость слабо зависят от частоты в данном диапазоне.

Частотная зависимость магнитной проницаемости  $\mu(\omega)$  обусловлена двумя эффектами. Это: 1) процессы смещения и резонансы доменных границ ( $\mu_{ДГ}(\omega)$ ) и 2) естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР) во внутреннем эффективном поле магнитной анизотропии ( $\mu_{ЕФМР}(f)$ ). В низкочастотной части радиодиапазона (на частотах до нескольких ГГц) основную роль играют процессы смещения и резонансы доменных границ. Особенно это касается ферромагнетиков с кубической кристаллической структурой и малой величиной поля магнитокристаллической анизотропии. В работе [123] показано, что вид частотной зависимости мнимой части  $\mu''_{ДГ}(f)$  в таких материалах определяется функцией распределения резонансных частот доменных границ. Она зависит от многих параметров, однако определяющей является функция распределения размеров кристаллитов. Причем с уменьшением размеров зерен значение максимума кривой абсорбции  $\mu''_{ДГ}(f_{max})$  убывает пропорционально среднему размеру зёрен ( $\bar{D}$ ) [124]:

$$\mu''_{ДГ}(f_{max}) \sim \bar{D}, \quad (5.1)$$

а величина частоты максимума растет обратно пропорционально квадрату  $\bar{D}$ :

$$f_{max} \sim 1/\bar{D}^2. \quad (5.2)$$

Такие зависимости объясняются сложной структурой доменных границ вблизи неоднородного дефектного поверхностного слоя зерен. Влияние этого поверхностного слоя возрастает с уменьшением размеров частиц [123].

Спектр  $\mu_{EФМР}(f)$  существенно зависит от типа кристаллической решетки, морфологии частиц материала и их размеров [125]. Если размеры частиц меньше некоторого критического размера (так называемые однодоменные частицы), то их спектр, как правило, имеет резонансный характер. Резонансная частота определяется величиной эффективного поля анизотропии ( $H_{a\text{eff}}$ ), которое зависит от формы частицы и величины поля магнитокристаллической анизотропии ( $H_a$ ):

$$f_{\text{рез}} = \gamma H_{a\text{eff}} = \gamma [H_a + 4\pi M_S (N_{\perp} - N_{\parallel})]. \quad (5.3)$$

Здесь  $\gamma = 2.8$  ГГц/кЭ – гиромагнитное отношение, деленное на  $2\pi$ ;  $M_S$  – значение намагниченности насыщения частиц,  $N_{\perp}$  и  $N_{\parallel}$  – поперечный и продольный (вдоль оси легкого намагничивания) размагничивающие факторы, для эллипсоидальных частиц ( $2N_{\perp} + N_{\parallel} = 1$ ).

Частицы больших размеров имеют доменную структуру (ДС). При этом вместо одной резонансной частоты имеется целая полоса частот ЕФМР. Она обусловлена появлением размагничивающих полей на доменных границах [126]. Она простирается от частоты  $f_{\text{рез1}}$ :

$$f_{\text{рез1}} = \gamma \left[ H_a \cdot (H_a + 4\pi M_S N_{\perp}) \right]^{1/2} \quad (5.4)$$

до частоты  $f_{\text{рез2}}$ :

$$f_{\text{рез2}} = \gamma \left[ (H_a + 4\pi M_S) \cdot (H_a + 4\pi M_S N_{\perp}) \right]^{1/2}. \quad (5.5)$$

Формулы (5.4), (5.5) получены для частиц с плоскопараллельной доменной структурой и магнитокристаллической анизотропией типа ось легкого намагничивания.

### 5.1.3 Результаты измерений спектров потерь на отражение

На рисунке 5.4 показаны частотные зависимости потерь на отражение для композитных образцов, заполненных полыми сферами, размещенных на короткозамкнутую нагрузку. Толщина образцов равнялась  $t=2$  мм.

Проведенные измерения на образцах с разными толщинами показали, что при  $t=2$  мм обеспечивается максимально широкая полоса рабочих частот по уровню -10 дБ. Сравнение спектров потерь на отражение исходного продукта и размельченного в агатовой ступке показывает существенную разницу в эффективности поглощения (рисунок 5.4а). Исходный продукт (образец толщиной 2 мм с коэффициентом наполнения по массе 50%), основу которого составляют частицы сферической формы с полый структурой, проявляет абсорбционную способность поглощения ЭМИ с шириной эффективной полосы поглощения (область, где потери на отражение меньше или равны -10 дБ) почти в 12 ГГц от 3,7 до 15,6 ГГц.

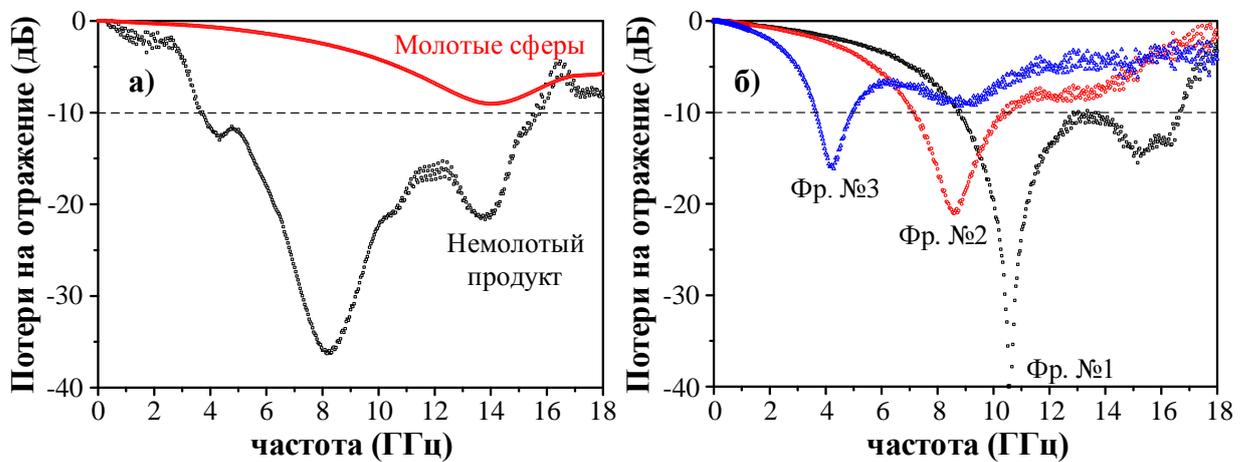


Рисунок 5.4 – Спектры потерь на отражение для неразделенного исходного и размолотого порошков (а) и спектры потерь выделенных фракций №1, №2, №3, соответственно

Основной причиной такой широкой полосы поглощения является наличие магнетитовых микросфер разного диаметра. Согласно формулам (5.1) и (5.2), затухание электромагнитного сигнала и положение максимума поглощения ЭМИ на частотной оси, зависят от размеров микросфер и, в частности, от размера зерен. Собственные частоты колебаний доменных границ определяются их подвижностью и эффективной массой. Эти параметры существенно зависят от структуры и свойств доменных границ, таких как размеры, толщина, степень закрепления их на неоднородностях и

относительной толщины дефектного поверхностного слоя частицы [123]. С уменьшением размеров микросфер и их оболочек влияние дефектного поверхностного слоя на собственные частоты существенно увеличивается.

Согласно работе [127], критический размер перехода частиц магнетита в однодоменное состояние составляет 128 нм. Поэтому практически все исследованные нами полые микросферы имеют доменную структуру. Доменные границы могут проходить как по поверхности микросфер, так и в объеме оболочки, поскольку ее толщина, согласно рисунку 5.2е), составляет, как минимум, несколько микрометров. Поэтому для интерпретации данных, представленных на рисунке 5.4а), можно использовать описанные в предыдущем разделе модели.

Вклад от процессов вращения  $\mu_{\text{ЕФМР}}(f)$  в магнитную проницаемость не зависит от размеров частиц и определяется, согласно формулам (5.3) – (5.5), только их формой. Поэтому для частиц разных диаметров полоса частот ЕФМР и величина  $\mu_{\text{ЕФМР}}(f)$  будут одинаковыми, поскольку процентное содержание ферритовых сфер во фракциях №1, №2, №3 одно и то же. С увеличением размеров частиц вклад от доменных границ в магнитную проницаемость, в соответствии с формулами (5.1) и (5.2), существенно изменяется. Частота максимума кривой абсорбции  $f_{\text{max}}$  понижается, а величина  $\mu''_{\text{дг}}(f_{\text{max}})$  возрастает. Естественно, что при этом происходит увеличение действительной части магнитной проницаемости  $\mu'_{\text{дг}}(f)$ . Увеличение  $\mu$  и приводит к сдвигу частоты согласования и минимума потерь на отражение композитов в сторону низких частот. Таким образом, благодаря широкому распределению сфер по размерам, композит, наполненный неразделенным на фракции продуктам, имеет очень широкую полосу поглощения ЭМИ.

Спектр потерь на отражение для продукта, состоящего из размолотого порошка, на всем исследуемом частотном диапазоне не выходит за пределы значения -10 дБ. Деграцию радиопоглощающих свойств магнетитовых микросфер после измельчения можно объяснить совместным влиянием

обоих упомянутых механизмов формирования спектров  $\mu(f)$ . Размол сфер приводит к тому, что эти полые структуры распадаются на пластинки и фрагменты сферических оболочек, которые случайным образом распределены в общем объеме композита. При таких обстоятельствах, величина размагничивающего фактора может варьироваться от 0 (переменное магнитное поле, ориентированное в плоскости пластинки) до 1 (переменное магнитное поле, приложенное перпендикулярно плоскости пластинки). В данном случае пропускная способность ЕФМР резко возрастает, что приводит к уменьшению величины  $\mu_{ЕФМР}(f)$ . После размола также наблюдается уменьшение среднего размеров частиц. Это приводит к одновременному смещению максимума поглощения в диапазон более высоких частот и снижению величины  $\mu_{дГ}(f)$ . Отмеченные особенности позволяют сделать вывод, что именно полые сферические структуры частиц магнетита  $Fe_3O_4$  оказывают влияние на превосходные абсорбционные свойства получаемых на их основе композитов

Исследования разделенных на фракции композитов подтверждают высказанные предположения о влиянии размеров сфер на абсорбционные свойства. На рисунке 5.4б) видно, что полученные композиты обеспечивают разные коэффициенты эффективного отражения (область частот, где значение коэффициента отражения меньше, чем -10 дБ) в разных частотных диапазонах:  $8,8 \div \sim 16,2$  ГГц (фракция №1),  $7,4 \div \sim 11,3$  ГГц (фракция №2) и  $3,7 \div \sim 5,0$  ГГц (фракция №3). Видно, что полые сферы выделенной фракции №1 обеспечивают наибольшее ослабление сигнала до  $\sim -40,0$  дБ при частоте максимума поглощения, равной 10,6 ГГц. Стоит отметить, что полые сферы данной фракции характеризуются наличием двух различных пиков поглощения и имеют диапазон эффективного поглощения ЭМИ шириной почти в октаву ( $8,8 \div \sim 16,2$  ГГц). Также наглядно подтверждено, что при увеличении размера полых сфер резонансные максимумы поглощения смещаются в область более низких частот.

В таблице 5.1 показаны результаты, представленные в литературе для магнетита и других фаз оксидов железа, в сравнении с данными, полученными в рамках данной работы. Видно, что синтезируемые плазмодинамическим методом полые магнетитовые микросферы обеспечивают и сильные потери на отражение, сопоставимые с лучшими мировыми результатами, и широкие полосы поглощения, как для образцов, разделенных на фракции, так и, в особенности, для образцов с неразделенным порошком.

Таблица 5.1 – Литературные данные об абсорбционных свойствах композитов на основе оксидов железа

Образцы	V, %	d, мм	Мин. потеря, дБ	f ГГц	Частотный диапазон ( $R_L < -10$ дБ)	Ссылка
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> пористые микросферы	80	3	-25,3	16,5	16,0-16,7	128
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> нанокристаллы	30	3	-21,1	8,1	6,8-9,5	129
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> пористые наноструктуры	50	2	-28,3	13,2	11,6-15,4	130
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /γ-GO полые сферы	30	2	-24,0	12,9	11,0 – 15,8	131
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> \EDOT микросферы	50	2	-27,6	13,0	11,3-15,5	132
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30	2	-12,5	12,8	12,6-13,0	133
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3	-24,0	12,3	10,9-14,9	
γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @C @α-MnO <sub>2</sub>	20	2	-41,8	10,5	7,8-17,0	134
Полые микросферы Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50	2	36,1	8,1	3,7 – 15,6	Неразделенный продукт
		2	43,9	10,6	8,8 - 16,2	Фракция №1

Для того, чтобы оценить величину мнимой части магнитной проницаемости, которая характеризует поглощенную СВЧ мощность, использован образец, содержащий фракцию №2. Толщина образца составляла  $t=0,5$  мм. На рисунке 5.5 представлена частотная зависимость коэффициента отражения в относительных единицах для тестового образца, расположенного на короткозамкнутую нагрузку (рисунок 5.5а), и кривая

мнимой части магнитной проницаемости (рисунок 5.5б), рассчитанные с использованием формулы 5.6. Мнимая часть магнитной проницаемости, которая отвечает за поглощение электромагнитной энергии, рассчитана по формуле, представленной в ранее опубликованных работах [126,127] и полученной в приближении электрически тонкого слоя  $|\gamma d| \ll 1$ :

$$|R| = \sqrt{(1 - 2k_0 d \mu'') / (1 + 2k_0 d \mu'')}, \quad (5.6)$$

где  $\gamma = k_0 \sqrt{\varepsilon \mu}$  – постоянная распространения электромагнитной волны в магнитоэлектрическом слое,  $k_0 = \omega / c$  – волновое число в свободном пространстве,  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота электромагнитной волны,  $c$  – скорость света, а  $d$  – толщина магнитоэлектрического слоя, соответственно.

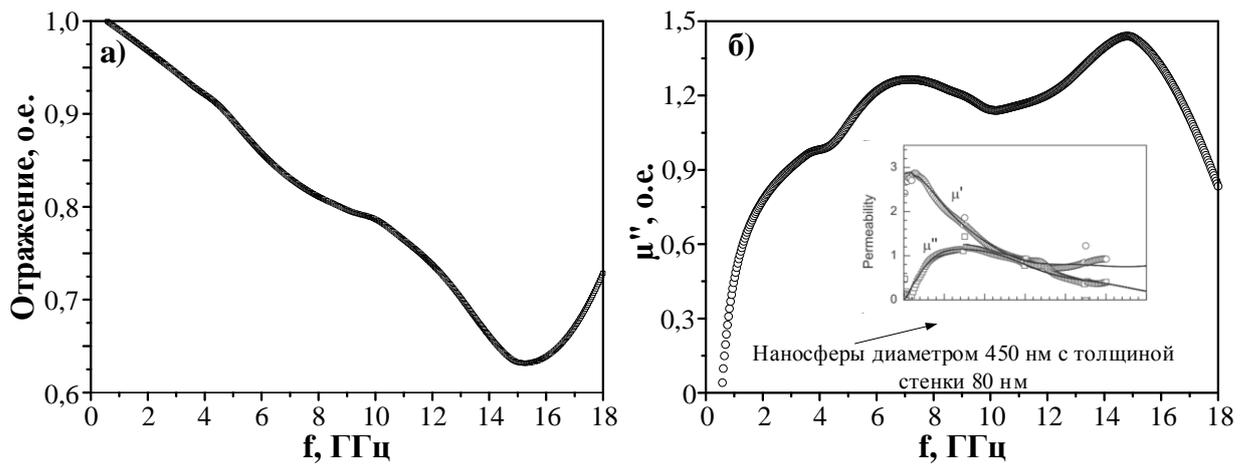


Рисунок 5.5 – Частотная зависимость коэффициента отражения для образца фракции №2, имеющего толщину 0,5 мм (а), и расчетная кривая мнимой части магнитной проницаемости для электрически тонкого слоя (б)

Стоит отметить, что магнитные потери имеют высокие значения в достаточно широкой полосе частот. Подобный спектр  $\mu''(f)$  был получен для наносфер магнетита со средним диаметром 450 нм и толщиной оболочки от 80 нм, как сообщается в работе [135]. Проведя сравнение между этими данными и полученными результатами, можно сделать вывод, что как наносферы магнетита, так и микросферы могут поглощать электромагнитную

энергию практически в одном и том же микроволновом диапазоне. Для частиц магнетита сферической формы ( $N_{\perp}=1/3$ ,  $H_a \approx 0,5$  кЭ,  $4\pi M_S \approx 6$  кГс) [123] диапазон частот ЕФМР в присутствии доменной структуры изменяется от  $f_{\text{res}1} \approx 3,1$  ГГц до  $f_{\text{res}2} \approx 11,3$  ГГц. Вычисленное значение частоты полосы пропускания (8,2 ГГц) недостаточно точно соответствует экспериментально измеренной величине  $\mu''(f)$  из-за наличия допущений, использованных в расчетах. Все вышесказанное позволяет утверждать, что вклад доменных границ синтезированных микросфер в магнитную проницаемость играет наиболее значимую роль в абсорбционные характеристики продукта в исследуемом частотном диапазоне.

## **5.2 Исследования абсорбционных свойств ультрадисперсной фракции с преимущественным содержанием частиц эpsilon фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

С целью получения и демонстрации конечного результата по поглощению электромагнитного излучения в миллиметровом диапазоне длин волн продуктами ПДС с преимущественным содержанием эpsilon фазы оксида железа проведены экспериментальные исследования с использованием анализатора спектра Agilen PNA-X5247A (2...18 ГГц) и интерферометра Маха-Цендера СТД-21 (6...180 ГГц). Образцы толщиной ~1 мм изготовлены на основе эпоксидного компаунда с 50%-ным наполнением исходным продуктом, синтезированным при следующих экспериментальных параметрах: давление в основном объеме КР –  $10^5$  Па (100%  $\text{O}_2$ ), давление в буферном объеме КР –  $10^4$  Па (100% Ar); зарядное напряжение  $U_{\text{зар}}=3,0$  кВ; зарядная емкость  $C=7,2$  мФ; режим работы – «частотный»; количество рабочих импульсов электропитания  $n=4$  импульса. Отбор ультрадисперсной фракции для проведения исследований осуществлялся из буферного объема КР после реализации дифференциально-барической сепарации.

На SEM-снимках шлифованной поверхности компаунда (рисунок 5.6а) на основе эпоксидной смолы, наполненного ультрадисперсным порошком оксида железа с преимущественным содержанием эпсилон фазы, хорошо видны крупные ярко светящиеся включения, по всей видимости, относящиеся к фазе гематита в виду их размеров (~500 нм) и очень мелкие частицы, морфология которых трудно различима. На рисунке 5.6б) приведены экспериментальные данные коэффициента поглощения электромагнитного излучения в миллиметровом диапазоне длин волн (от 80 ГГц до 180 ГГц). Видно, что ширина данного диапазона с поглощением ЭМИ свыше 90% лежит в пределах от 110,0 до 180,0 ГГц с максимумом около 130,0 ГГц.

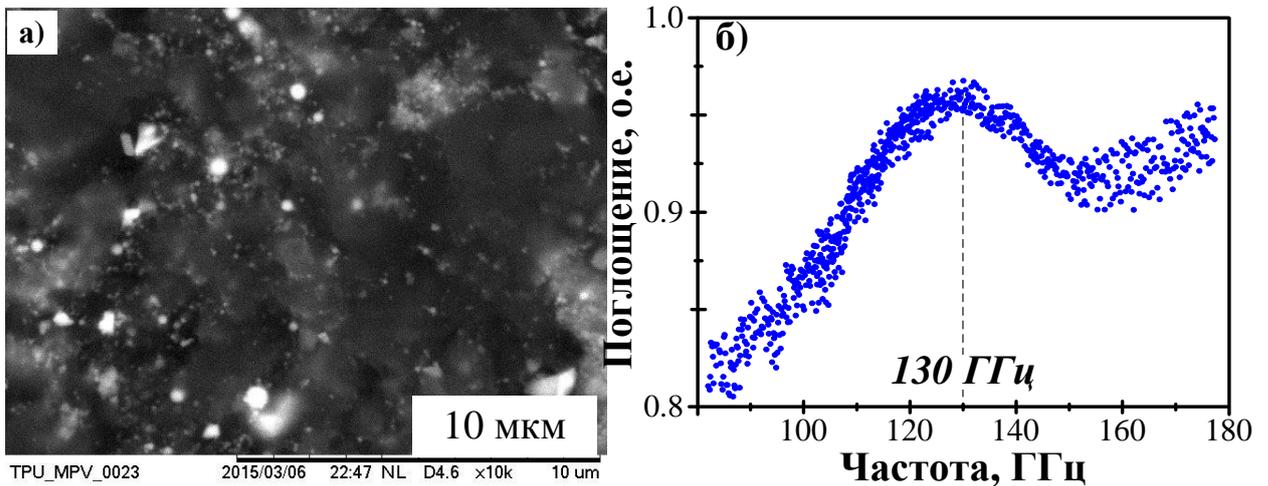


Рисунок 5.6 – SEM-снимки шлифованной поверхности образца поглотителя электромагнитного излучения (а) и частотный спектр поглощения ЭМИ (б)

Поглощение ЭМИ в данном диапазоне, безусловно, обеспечивается присутствием нанодисперсной фазы  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$ . Известно, что чистая  $\epsilon$ -фаза оксида железа в нанодисперсном состоянии со средним размером частиц до 50 нм обладает естественным резонансом на частоте около 180,0 ГГц [72]. Снижение резонансной частоты обеспечивается путем замещения атомов железа по формуле  $M_xFe_{2-x}O_3$  атомами других металлов, в частности Ga, In, Al [72,73]. При этом резонанс возникает примерно в том же частотном

интервале, что и в рассматриваемом случае – около 130,0 ГГц, если при использовании Ga и In переменная  $X$  в стехиометрическом соотношении принимает значения в пределах  $0,1 \leq X \leq 0,15$ , а при использовании Al в пределах  $0,21 \leq X \leq 0,3$ .

Определенная в настоящей работе резонансная частота 130,0 ГГц может быть обусловлена той же причиной, так как прекурсором ПДС является сталь марки Ст3, в состав которой на уровне десятых долей процента входят: Si, Mn, Cu. Эти элементы в принципе могут замещать атомы железа при протекании плазмодинамических реакций. Вторым возможным фактором, влияющим на снижение резонансной частоты поглощения относительно теоретической, является присутствие в составе продукта, отобранного для исследований, фазы гематита, которая согласно имеющимся представлениям может вносить существенную погрешность в измерения свойств эpsilon фазы [32]. Избавиться от данной фазы в продукте ПДС полностью в настоящее время не представляется возможным ввиду особенностей протекающих реакций. Тем не менее, поглощение ЭМИ в указанном диапазоне, несомненно, обеспечивается только присутствием  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью и задачами диссертационной работы проведены экспериментальные исследования и разработаны научно-технические основы метода синтеза и получения дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon фазы в сверхзвуковой струе железосодержащей электроразрядной плазмы, генерируемой высоковольтным сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. В ходе выполнения работы получены следующие результаты:

1. Разработана система на основе импульсного высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с железными электродами, обеспечивающая реализацию прямого плазмодинамического синтеза и получение гетерофазного продукта, состоящего из уникальной нанокристаллической фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

2. Разработаны схемные решения и установлены основные закономерности влияния режимных и энергетических параметров импульсного электропитания КМПУ на фазовый и гранулометрический состав продукта синтеза.

3. Определены граничные условия и параметры системы (зарядная энергия – не менее 60 кДж, емкость накопителя – не менее 14,4 мФ, концентрация кислорода – не менее 80% при давлении  $10^5$  Па), обеспечивающие получение порошкообразных продуктов с преимущественным содержанием эpsilon фазы оксида железа (более 50 масс. %). Выход фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  более 90 масс. % обеспечивается применением метода дифференциально-барической сепарации либо при введении в цепь разряда дополнительной индуктивности, либо при реализации «частотного» режима работы КМПУ.

4. Продукты плазмодинамического синтеза в виде полых сферических объектов могут быть использованы при изготовлении радиопоглощающих покрытий. Установлено, что гранулометрический состав частиц синтезированного порошка непосредственно влияет на положение максимума поглощения электромагнитного излучения. Полые сферические частицы с широким распределением по размерам, характеризуется зоной эффективного поглощения (менее -10 дБ), шириной около 12 ГГц. Ультрадисперсная фракция с преобладанием  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеет максимум поглощения на частоте 130 ГГц.

5. Установлено, что фазовый состав продуктов плазмодинамического синтеза стабилен в температурном ходе до 500 °С, после чего начинаются фазовые превращения магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и при 700 °С фазы  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Благодаря уникальному полному сферическому строению частиц в структуре оболочки удается сохранять магнетит до 900 °С.

Автор выражает признательность и благодарность своему научному руководителю проф. ОЭЭ ИШЭ ТПУ, д.т.н. **Александру Анатольевичу Сивкову**.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Teja A. S., Koh P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2009. – Т. 55. – №. 1. – С. 22-45.
2. Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies // Nanoscale Research Letters. – 2008. – Т. 3. – №. 11. – С. 397.
3. Lu A. H., Salabas E. L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Т. 46. – №. 8. – С. 1222-1244.
4. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. – John Wiley & Sons, 2003.
5. Gonzalez J., Chubykalo O., Gonzalez J. M. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. - American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, 2004.
6. Pankhurst Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of physics D: Applied physics. – 2003. – Т. 36. – №. 13. – С. R167.
7. Tartaj P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – Т. 36. – №. 13. – С. R182.
8. Berry C. C., Curtis A. S. G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // Journal of physics D: Applied physics. – 2003. – Т. 36. – №. 13. – С. R198.
9. Mornet S. et al. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy // Journal of Materials Chemistry. – 2004. – Т. 14. – №. 14. – С. 2161-2175.

10. Bulte J. W. M., Kraitchman D. L. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging // *NMR in Biomedicine*. – 2004. – T. 17. – №. 7. – C. 484-499.
11. Gupta A. K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials*. – 2005. – T. 26. – №. 18. – C. 3995-4021.
12. Laurent S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // *Chemical reviews*. – 2008. – T. 108. – №. 6. – C. 2064-2110.
13. Thorek D. L. J. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging // *Annals of biomedical engineering*. – 2006. – T. 34. – №. 1. – C. 23-38.
14. Dormann J. L., Fiorani D., Tronc, E. *Advanced Chemistry Physics*. – John Wiley: New York, 1997.
15. Zboril R., Mashlan M., Petridis D. Iron (III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications // *Chemistry of Materials*. – 2002. – T. 14. – №. 3. – C. 969-982.
16. Tuček J. et al. Zeta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—A new stable polymorph in iron (III) oxide family // *Scientific reports*. – 2015. – T. 5. – C. 15091.
17. Danno T. et al. Crystal structure of  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and topotactic phase transformation to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – T. 13. – №. 2. – C. 770-774.
18. Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K. Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide // *Advanced Materials*. – 2004. – T. 16. – №. 1. – C. 48-51.
19. Gich M. et al. Magnetoelectric coupling in  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles // *Nanotechnology*. – 2006. – T. 17. – №. 3. – C. 687.
20. McClean R. G., Schofield M. A., Kean W. F., Sommer C. V., Robertson, D. P., Toth D., Gajdarziska-Josifovska M. Botanical iron minerals // *European Journal of Mineralogy*. – 2001. – T. 13. – №. 6. – C. 1235-1242.

21. Barcova K. et al. Thermal decomposition of almandine garnet: Mössbauer study // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 2001. – T. 51. – №. 7. – C. 749-754.
22. Petersen N. et al. Magnetization, mössbauer spectroscopy and structural studies of a ferrimagnetic Fe-Oxide formed by heating nontronite in air // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1987. – T. 14. – №. 2. – C. 118-121.
23. Van Wonterghem J. et al. Formation and stability of  $\gamma$ -iron in high-temperature treated nontronite // *Journal of materials science*. – 1987. – T. 22. – №. 2. – C. 438-442.
24. Chanéac C., Tronc E., Jolivet J. P. Thermal behavior of spinel iron oxide-silica composites // *Nanostructured Materials*. – 1995. – T. 6. – №. 5-8. – C. 715-718.
25. Chanéac C., Tronc E., Jolivet J. P. Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization // *Journal of Materials Chemistry*. – 1996. – T. 6. – №. 12. – C. 1905-1911.
26. Tronc E., Chanéac C., Jolivet J. P. Structural and Magnetic Characterization of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – T. 139. – №. 1. – C. 93-104.
27. Jolivet J. P., Tronc E., Chanéac C. Synthesis of iron oxide-and metal-based nanomaterials // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2000. – T. 10. – №. 3. – C. 167-172.
28. Zboril R. et al. Thermally induced solid-state syntheses of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their transformation to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Hyperfine Interactions*. – 2002. – T. 139. – №. 1. – C. 597-606.
29. Kelm K., Mader W. Synthesis and Structural Analysis of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2005. – T. 631. – №. 12. – C. 2383-2389.
30. Kurmoo M. et al. Formation of nanoparticles of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from yttrium iron garnet in a silica matrix: An unusually hard magnet with a Morin-like

- transition below 150 K // Chemistry of materials. – 2005. – T. 17. – №. 5. – C. 1106-1114.
31. Gich M. et al. High-and low-temperature crystal and magnetic structures of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their correlation to its magnetic properties // Chemistry of materials. – 2006. – T. 18. – №. 16. – C. 3889-3897.
  32. Schrader R., Büttner G. Eine neue Eisen (III)-oxidphase:  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1963. – T. 320. – №. 5-6. – C. 220-234.
  33. Trautmann J. M., Forestier H. Nouvelle préparation et étude de l'oxyde  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // CR Acad Sci Paris. – 1965. – T. 261. – C. 4423-4425.
  34. Derzi I., Coey J. Magnetic and thermal properties of Epsilon-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Physica Status Solidi A – Applied Materials. – 1973. – T. 15. – C. 681-685.
  35. Tronc E. et al. Spin collinearity and thermal disorder in  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of applied physics. – 2005. – T. 98. – №. 5. – C. 053901.
  36. Ohkoshi S., Namai A., Sakurai S. The Origin of Ferromagnetism in  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\epsilon$ -Ga<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub> Nanomagnets // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – T. 113. – №. 26. – C. 11235-11238.
  37. Rehspringer J. L. et al. A temperature and magnetic field dependence Mössbauer study of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Hyperfine interactions. – 2005. – T. 166. – №. 1. – C. 475-481.
  38. Gich M. et al. Stabilization of metastable phases in spatially restricted fields: the case of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs // Faraday discussions. – 2007. – T. 136. – C. 345-354.
  39. Taketomi S., Dai Z. R., Ohuchi F. S. Electron diffraction of yttrium iron oxide nanocrystals prepared by the alkoxide method // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2000. – T. 217. – №. 1. – C. 5-13.
  40. Taketomi S., Sorensen C. M., Klabunde K. J. Preparation of yttrium–iron-garnet nanocrystals dispersed in nanosize-pore glass // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2000. – T. 222. – №. 1. – C. 54-64.

41. Sugasawa M. et al. Magnetic properties of Y–Fe–O ultrafine particles containing  $\text{YFe}_{(3+x)}\text{O}_{1.5(4+x)}$  synthesized by RF thermal plasma // *Ceramics international*. – 2004. – T. 30. – №. 8. – C. 2191-2201.
42. Taketomi S., Shapiro A. J., Shull R. D. Structural effects on the magnetic character of yttrium–iron–garnet nanoparticles dispersed in glass composites // *Journal of applied physics*. – 2003. – T. 93. – №. 10. – C. 7199-7201.
43. Battisha I. K., Afify H. H., Hamada I. M. Structural and magnetic susceptibility studies of  $\text{SiO}_2\text{:Fe}_2\text{O}_3$  nano-composites prepared by sol–gel technique // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2005. – T. 292. – C. 440-446.
44. Forestier H., Guiot-Guillain G. New ferromagnetic variety of ferric oxide // *CR Acad. Sci.(Paris)*. – 1934. – T. 199. – C. 720.
45. Sakurai S. et al. Reorientation phenomenon in a magnetic phase of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystal // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2005. – T. 74. – №. 7. – C. 1946-1949.
46. Gich M. et al. Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles // *Journal of applied physics*. – 2005. – T. 98. – №. 4. – C. 044307.
47. Popovici M. et al. Optimized Synthesis of the Elusive  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Phase via Sol–Gel Chemistry // *Chemistry of materials*. – 2004. – T. 16. – №. 25. – C. 5542-5548.
48. Ohkoshi S. et al. The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals that exhibit a huge coercive field // *Journal of applied physics*. – 2005. – T. 97. – №. 10. – C. 10K312.
49. Jin J., Hashimoto K., Ohkoshi S. Formation of spherical and rod-shaped  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals with a large coercive field // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – T. 15. – №. 10. – C. 1067-1071.
50. Morber J. R. et al. PLD-assisted VLS growth of aligned ferrite nanorods, nanowires, and nanobelts-synthesis, and properties // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – T. 110. – №. 43. – C. 21672.

51. Ding Y. et al. Nanowire structural evolution from  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  // *Advanced Functional Materials* – 2007. – T. 17. – C. 1172-1178.
52. Kusano Y. et al. Epitaxial Growth of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  on Mullite Found through Studies on a Traditional Japanese Stoneware // *Chemistry of Materials*. – 2007. – T. 20. – №. 1. – C. 151-156.
53. Sakurai S. et al. Preparation of the Nanowire Form of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Single Crystal and a Study of the Formation Process // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112. – №. 51. – C. 20212-20216.
54. Mori K. et al. Formation of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals through segregation in mesoporous silica particles // *Chemistry letters*. – 2008. – T. 37. – №. 8. – C. 814-815.
55. Tadić M. et al. Formation of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase by the heat treatment of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposite // *Scripta Materialia*. – 2008. – T. 58. – №. 8. – C. 703-706.
56. Brázda P. et al. Novel sol–gel method for preparation of high concentration  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposite // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2009. – T. 51. – №. 1. – C. 78-83.
57. Taboada E., Gich M., Roig A. Nanospheres of silica with an  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  single crystal nucleus // *ACS nano*. – 2009. – T. 3. – №. 11. – C. 3377-3382.
58. Tseng Y. C. et al. Nonzero orbital moment in high coercivity  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and low-temperature collapse of the magnetocrystalline anisotropy // *Physical Review B*. – 2009. – T. 79. – №. 9. – C. 094404.
59. Sakurai S. et al. Large coercive field in magnetic-field oriented  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanorods // *Chemical Physics Letters*. – 2008. – T. 458. – №. 4. – C. 333-336.
60. Gich M. et al. Epitaxial stabilization of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (001) thin films on  $\text{SrTiO}_3$  (111) // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 96. – №. 11. – C. 112508.
61. Chikazumi S., Graham C. D. *Physics of Ferromagnetism 2e*. – Oxford University Press on Demand, 2009. – №. 94.

62. Sun S. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices // *Science*. – 2000. – T. 287. – №. 5460. – C. 1989-1992.
63. Dronskowski R. et al. The little maghemite story: A classic functional material // *Advanced Functional Materials*. – 2001. – T. 11. – №. 1. – C. 27-29.
64. Viswanathan B., Murthy V. R. K. *Ferrite Materials: Science and Technology*. – Springer-Verlag: Berlin, 1990.
65. Battle X., Labarta A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2002. – T. 35. – №. 6. – C. R15-R42.
66. Knobel M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2008. – T. 8. – №. 6. – C. 2836-2857.
67. Weller D., Doerner M. F. Extremely high-density longitudinal magnetic recording media // *Annual review of materials science*. – 2000. – T. 30. – №. 1. – C. 611-644.
68. Piramanayagam S. N. Perpendicular recording media for hard disk drives // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 102. – №. 1. – C. 2.
69. Bader S. D. Colloquium: Opportunities in nanomagnetism // *Reviews of modern physics*. – 2006. – T. 78. – №. 1. – C. 1.
70. Seemann K., Leiste H., Bekker V. A new generation of CMOS-compatible high frequency micro-inductors with ferromagnetic cores: Theory, fabrication and characterisation // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2006. – T. 302. – №. 2. – C. 321-326.
71. Ghasemi A. et al. Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – T. 302. – №. 2. – C. 429-435.

72. Ohkoshi S. et al. A Millimeter-Wave Absorber Based on Gallium-Substituted  $\epsilon$ -Iron Oxide Nanomagnets // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – T. 46. – №. 44. – C. 8392-8395.
73. Namai A. et al. Synthesis of an electromagnetic wave absorber for high-speed wireless communication // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 131. – №. 3. – C. 1170-1173.
74. Kresge C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. – 1992. – T. 359. – №. 6397. – C. 710-712.
75. Zhao D. et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – T. 120. – №. 24. – C. 6024-6036.
76. David B. et al.  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized in atmospheric-pressure microwave torch // *Materials Letters*. – 2014. – T. 116. – C. 370-373.
77. Doroshenko V. N. et al. radiation-induced transformations of iron (II) formate // *High Energy Chemistry*. – 2002. – T. 36. – №. 3. – C. 157-162.
78. Martelli S. et al. Production of iron-oxide nanoparticles by laser-induced pyrolysis of gaseous precursors // *Applied surface science*. – 2000. – T. 154. – C. 353-359.
79. Gich M. et al. Multiferroic iron oxide thin films at room temperature // *Advanced Materials*. – 2014. – T. 26. – №. 27. – C. 4645-4652.
80. Lancok A. et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> hybrid nanocomposites studied mainly by Mossbauer spectroscopy // *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*. – 2008. – T. 113. – №. 1. – C. 577-582.
81. Kohout J. et al. The magnetic transition in  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: Magnetic properties and hyperfine interactions from Mössbauer spectroscopy // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – T. 117. – №. 17. – C. 17D505.

82. Balaev D. A. et al. Dynamic magnetization of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in pulse field: Evidence of surface effect // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – T. 117. – №. 6. – C. 063908.
83. Balaev D. A. et al. Surface effects and magnetic ordering in few-nanometer-sized  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – T. 114. – №. 16. – C. 163911.
84. Yoshikiyo M. et al. High-frequency millimeter wave absorption of indium-substituted  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  spherical nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – T. 115. – №. 17. – C. 172613.
85. Dmitriev A. I. et al. Spin-reorientation transition in  $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  nanowires // *Physics of the Solid State*. – 2014. – T. 56. – №. 9. – C. 1795-1798.
86. Tucek J., Ohkoshi S., Zboril R. Room-temperature ground magnetic state of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : In-field Mössbauer spectroscopy evidence for collinear ferrimagnet // *Applied Physics Letters*. – 2011. – T. 99. – №. 25. – C. 253108.
87. Namai A. et al. Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation // *Nature communications*. – 2012. – T. 3. – C. 1035.
88. Viart N. Elaboration by the sol-gel process of silica/iron oxides magnetic nanocomposites. – Doctoral Thesis, France, 1996.
89. Hutlova A. Preparation of magnetic nanocomposites using sol-gel method and their characterization. – Doctoral Thesis, France, 2003.
90. Mathur P., Thakur A., Singh M. Low temperature processing of Mn–Zn nanoferrites // *Journal of materials science*. – 2007. – T. 42. – №. 19. – C. 8189-8192.
91. Thakur A. et al. Low-loss spinel nanoferrite with matching permeability and permittivity in the ultrahigh frequency range // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – T. 108. – №. 1. – C. 014301.

92. Syue M. R. et al. Magnetic, dielectric, and complex impedance properties of nanocrystalline Mn–Zn ferrites prepared by novel combustion method // *Thin Solid Films*. – 2011. – Т. 519. – №. 23. – С. 8303-8306.
93. Walter-levy L., Quemeneu E. Chimie minerale-sur la therolyse du sulfate ferrique basique  $6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NH}_2\text{O}$  // *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l academie des sciences*. – 1963. – Т. 257. – №. 22. – С. 3410.
94. Niznansky D., Rehspringer J. L., Drillon M. Preparation of magnetic nanoparticles ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) in the silica matrix // *IEEE transactions on magnetics*. – 1994. – Т. 30. – №. 2. – С. 821-823.
95. Tuček J., Zboril R., Petridis D. Maghemite nanoparticles by view of Mössbauer spectroscopy // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2006. – Т. 6. – №. 4. – С. 926-947.
96. Barick K. C., Varaprasad B. S. D. C. S., Bahadur D. Structural and magnetic properties of  $\gamma$ -and  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles dispersed in silica matrix // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – Т. 356. – №. 3. – С. 153-159.
97. Патент на изобретение №2431947 РФ. H05H 11/00 F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель. Сивков А.А., Пак А.Я.. Заявка №2010117466/07. Приор. 30.04.2010. Опубликовано 20.10.2011 г. Бюл. №29.
98. Сивков А.А., Найден Е.П., Пак А.Я. Динамический синтез ультрадисперсных кристаллических фаз системы C-N // *Сверхтвердые материалы*. – 2009. – №5. – С. 22-29.
99. Сивков А.А., Пак А.Я. О возможности синтеза и кристаллической структуре нанодисперсного нитрида углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$  // *Письма в ЖТФ*. – 2011. – №37. – С. 18-23.
100. Сивков А.А., Пак А.Я. Исследование ультрадисперсного продукта динамического синтеза в системе C-N методом электронной микроскопии высокого разрешения // *Журнал Технической Физики*. – 2013. – №83. – С 85-91.

101. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Т. 48. – С. 51-55.
102. Сивков А.А., Пак А.Я. // Патент РФ № 2431947. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель. Оpubл. 20.10.2011., Бюл. №29.
103. Герасимов Д.Ю., Сайгаш А.С., Сивков А.А. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель//Патент России № 61856.2007. Бюл. №7.
104. Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. // Термографические исследования продукта динамического синтеза в системе C-N. Сверхтвердые материалы. – 2011. – Т. 3. – С. 50-55.
105. Sivkov A. A., Pak A. Y. On the possibility of dynamic synthesis of ultradispersed crystalline phases of the BCN system in a hyperhigh-speed plasma jet //Journal of superhard materials. – 2010. – Т. 32. – №. 1. – С. 21-28.
106. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A., Zhuravlev V., Guo Q., Li L., Li G., Wei G., Han W. Magnetite hollow microspheres with a broad absorption bandwidth of 11.9 GHz: toward promising lightweight electromagnetic microwave absorption //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Т. 19. – №. 30. – С. 19975-19983.
107. Евдокимов, А.А., Плазмодинамический синтез ультрадисперсного нитрида титана и получение TiN-керамики методом искрового плазменного спекания : диссертация ... кандидата технических наук. Томский политехнический университет. 2013. – 216 с.
108. Li Z. W., Yang Z. H. Microwave absorption properties and mechanism for hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosphere composites //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Т. 387. – С. 131-138.

109. Герасимов, Д.Ю. Электроэрозионный износ канала коаксиального магнитоплазменного ускорителя : диссертация ... кандидата технических наук. Томский политехнический университет, Томск, 2005. – 190 с.
110. Сивков, А.А. Математическое моделирование коаксиального магнитоплазменного ускорителя / А.А. Сивков, Ю.Н. Исаев, О.В. Васильева, А.М. Купцов // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – №. 4.
111. Герасимов, Д.Ю. Патент на полезную модель № 61856 РФ. 7F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Д.Ю. Герасимов, А.С. Сайгаш, А.А. Сивков // Заявка № 2006116407. Приор. 12.05.2006. Опубликовано. 10.03.2007.
112. Сайгаш А.С. Динамический синтез нанокристаллических высокотвердых материалов на основе титана в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы: диссертация ... кандидата технических наук. Томский политехнический университет, Томск, 2010. – 208 с.
113. Sivkov, A. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / A. Sivkov, E. Naiden, A. Ivashutenko, et al //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Т. 405. – С. 158-168.
114. Tucek, J.  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling / J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, et al //Chemistry of Materials. – 2010. – Т. 22. – №. 24. – С. 6483-6505.
115. Rebrov, A.K. Free jets in vacuum technologies / A.K. Rebrov //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2001. – Т. 19. – №. 4. – С. 1679-1687.
116. Hu, P. Fabrication of monodisperse magnetite hollow spheres / P. Hu, L. Yu, A. Zuo, et al // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Т. 113. – №. 3. – С. 900-906.

117. Qu, X.F. Formation of hollow magnetite microspheres and their evolution into durian-like architectures / X.F. Qu, Q.Z. Yao, G.T. Zhou, et al // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Т. 114. – №. 19. – С. 8734-8740.
118. Wang, W. Hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect / W. Wang, M. Dahl, Y. Yin // *Chemistry of Materials*. – 2012. – Т. 25. – №. 8. – С. 1179-1189.
119. Пак, А.Я. Получение ультрадисперсных кристаллических материалов в сверхзвуковой струе углеродной электроразрядной плазмы : диссертация ... кандидата технических наук: 05.14.12 / А.Я. Пак. – Томский политехнический университет, Томск, 2014. – 148 с.
120. Li, C. Tunable zero-field ferromagnetic resonance frequency from S to X band in oblique deposited CoFeB thin films / C. Li, G. Chai, C. Yang, et al // *Scientific reports*. – 2015. – Т. 5. – С. 17023.
121. Kader, S.S. Effect of temperature on the structural and magnetic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nano particle prepared by chemical co-precipitation method / S.S. Kader, D.P. Paul, S.M. Hoque // *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*. – 2014. – Т. 2. – №. 1. – С. 5-8.
122. Kim, S.S. Magnetic and microwave absorbing properties of Co–Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density / S.S. Kim, S.T. Kim, J.M. Ahn, et al // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Т. 271. – №. 1. – С. 39-45.
123. Ранкис, Г.Ж. Динамика намагничивания поликристаллических ферритов / Г.Ж. Ранкис. – Рига: Зинатне. – 1981. – Т. 230.
124. Gieraltowski, J. Domain wall size and magnetic losses in frequency spectra of ferrites and garnets / J. Gieraltowski, A. Globus // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1977. – Т. 13. – №. 5. – С. 1357-1359.
125. Smit, J. Ferrites / J. Smit, H.P.J. Wijn. – John Wiley (New York). – 1959. – С. 233.

126. Zhuravlev, V.A. Effect of the domain structure on ferromagnetic resonance in easy-axis ferromagnets / V.A. Zhuravlev, A.A. Oshlakov // *Physics of the Solid State*. – 2001. – T. 43. – №. 11. – C. 2110-2114.
127. Leslie-Pelecky, D.L. Magnetic properties of nanostructured materials / D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke // *Chemistry of materials*. – 1996. – T. 8. – №. 8. – C. 1770-1783.
128. Qing, X. Facile synthesis of size-tunable, multilevel nanoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres for application in electromagnetic wave absorption / X. Qing, X. Yue, B.Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – T. 595. – C. 131-137.
129. Ni, S. Hydrothermal synthesis and microwave absorption properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals / S. Ni, S. Lin, Q. Pan, et al // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – T. 42. – №. 5. – C. 055004.
130. Li, X. Morphology-controlled synthesis and electromagnetic properties of porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures from iron alkoxide precursors / X. Li, et al // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – T. 115. – №. 25. – C. 12350-12357.
131. Xu, H.L. Enhanced microwave absorption property of bowl-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres/reduced graphene oxide composites / H.L. Xu, H. Bi, R.B. Yang // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – T. 111. – №. 7. – C. 07A522.
132. Zhou, W. Synthesis and electromagnetic, microwave absorbing properties of core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) microspheres / W. Zhou, X. Hu, X. Bai, et al // *ACS applied materials & interfaces*. – 2011. – T. 3. – №. 10. – C. 3839-3845.
133. Wu, H. Peculiar porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres: facile synthesis and electromagnetic properties / H. Wu, G. Wu, L. Wang // *Powder Technology*. – 2015. – T. 269. – C. 443-451.
134. You, W. Dipolar-Distribution Cavity  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ C@  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanospindle with Broadened Microwave Absorption Bandwidth by Chemically Etching / W. You, H. Bi, W. She // *Small*. – 2017. – T. 13. – №. 5.

135. Li, Z.W. Microwave absorption properties and mechanism for hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanosphere composites / Z.W. Li, Z.H. Yang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – T. 387. – C. 131-138.
136. Lysenko, E. Microstructure and reactivity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$  ferrite system ball-milled in a planetary mill / E. Lysenko, E. Nikolaev, V. Vlasov, A. Surzhikov // *Thermochimica Acta*. – 2018. – T. 664. – C. 100-107.
137. Liu, T. Oxidation behaviour of  $\text{Fe}_3\text{Al}$  nanoparticles prepared by hydrogen plasma–metal reaction / T. Liu, H. Shao, X. Li // *Nanotechnology*. – 2003. – T. 14. – №. 5. – C. 542.
138. Kalska-Szostko, B. Thermal treatment of magnetite nanoparticles / B. Kalska-Szostko, U. Wykowska, D. Satula, P. Nordblad // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2015. – T. 6. – C. 1385.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

**УТВЕРЖДАЮ**

Генеральный директор  
ФГБУ «НМИЦ гематологии»  
Минздрава России,  
академик РАН



В.Г. Савченко  
2018 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

**экспериментальных образцов, полученных путем плазмодинамического синтеза дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon-фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы**

В соответствии с договором о сотрудничестве № 12/12/1 от 12 декабря 2017 года между федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г.Томск) и федеральным государственным бюджетным учреждением «Национальный медицинский исследовательский центр гематологии» Министерства здравоохранения Российской Федерации (ФГБУ «НМИЦ гематологии» Минздрава России, г. Москва) при выполнении научно-исследовательской работы по теме «Разработка новых гемостатических средств местного действия» с использованием нанопорошков различного фазового состава (материалы диссертационной работы Шаненкова И.И. «Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon-фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы») были поставлены 8 образцов нанопорошков для создания разных вариантов локальных гемостатических покрытий.

В лаборатории патологии и фармакологии гемостаза ФГБУ «НМИЦ гематологии» Минздрава России было проведено исследование гемостатической эффективности полученных образцов губок с иммобилизацией в их структуру полученных наночастиц, гемостатическая активность которых определена по методике, утвержденной Фармкомитетом МЗ РФ для доклинической оценки гемостатического действия потенциальных лекарственных средств и описанной в «Руководстве по проведению доклинических исследований лекарственных средств» Часть первая.-М.: Гриф иК, 2012, стр. 453-479. Установлено, что высокодисперсная фракция, синтезированная плазмодинамическим методом и преимущественно содержащая в своем составе эpsilon фазу оксида железа  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , обладает наилучшей гемостатической активностью.

В настоящее время в лаборатории патологии и фармакологии гемостаза продолжаются экспериментальные исследования с использованием высокодисперсных порошков оксидов железа плазмодинамического синтеза в направлении определения основных факторов повышения гемостатической активности, поиска оптимальных рецептур и разработки способов практического применения.

Зав. лабораторией, д.м.н.

Г.Г. Белозерская

**АКТ**

**об использовании материалов диссертационной работы Шаненкова И.И. «Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon-фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы»**

Материалы, синтезированные в рамках выполнения диссертационной работы Шаненкова И.И., использовались в Центре радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов (Центр радиоизмерений ТГУ) при выполнении исследований по изучению радиопоглощающих свойств различных магнитных материалов. Обнаружено, что продукты плазмодинамического синтеза с преимущественным содержанием высокодисперсной фазы оксида железа  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  поглощают электромагнитное излучение в субмиллиметровом диапазоне волн с максимумом поглощения на частоте 130 ГГц. Поглотители на основе сферических полых частиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  микронных размеров обладает шириной полосы эффективного поглощения  $\sim 12$  ГГц по уровню – 10 дБ в диапазоне частот от 4 до 16 ГГц. Полученные в рамках диссертационной работы Шаненкова И.И. материалы могут быть использованы при изготовлении радиопоглощающих покрытий для защиты от электромагнитного излучения.

Директор центра, доцент, к.ф.-м.н.

В.И. Суслев