

ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

*Аль-*

Циммерман Александр Игоревич

**ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ  
ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА И ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ  
ВЫСОКОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

2.4.4 – Электротехнология и электрофизика  
1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2024

Работа выполнена в Инженерной школе энергетики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

**Научный руководитель: Сивков Александр Анатольевич**

Доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, профессор Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики

**Научный консультант: Шаненков Иван Игоревич**

Кандидат технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, младший научный сотрудник Лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики

**Официальные оппоненты: Рыжков Сергей Витальевич**

Доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», г. Москва, профессор кафедры «Теплофизика»

**Михайлов Михаил Михайлович**

Доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», г. Томск, заведующий Лабораторией радиационного и космического материаловедения

Защита состоится 23 декабря 2024 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета МДС.ТПУ.11 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Усова, 7, ауд. 217.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru) при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МДС.ТПУ.11  
к.т.н.

A handwritten signature in blue ink, located to the right of the text 'Ивашутенко А.С.'.

Ивашутенко А.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Магнитные материалы (или магнетики) – это материалы, способные изменять свои характеристики под воздействием внешнего магнитного поля. Эта особенность обуславливает их применение в различных областях науки и техники. Одним из самых распространенных магнитных материалов является оксид железа (II, III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит), который встречается в природе в виде черного минерала в составе горных пород. В последнее время применению магнетита уделяется большое внимание в таких областях, как точечная доставка лекарств, магниторезонансная томография, каталитическая очистка воды в связи с проявлением им эффекта суперпарамагнетизма – перехода в однодоменное состояние при формировании наночастиц размерами менее 20 нм. Это привело к развитию таких методов синтеза как гидро- и сольвотермальный, золь-гель, атомно-слоевое осаждение и др., где возможно контролировать конечный размер частиц и добиваться перехода в суперпарамагнитное состояние.

Несмотря на достигнутые успехи в области контроля размеров магнитных частиц, их формы и дисперсности, стало ясно, что монокристаллические наночастицы имеют ограниченный магнитный отклик, пропорциональный их объему, что вызвано возникающими и усиливающимися поверхностными эффектами. Это ограничивает срок хранения и препятствует использованию в радиопоглощении, энергетике и микроэлектронике, где требуется сохранение высоких исходных магнитных характеристик, например, намагниченности насыщения. Обеспечить достижение таких требуемых свойств возможно за счет формирования микронных частиц размерами более 1 мкм. При этом отмечается положительное влияние получения полых сферических объектов, которые вследствие анизотропии формы характеризуются целым рядом полезных свойств и применений. В этой связи формирование микронных частиц магнетита, характеризующихся повышенным магнитным откликом остается актуальной задачей, требующей разработки новых, универсальных, ресурсоэффективных и экологичных методов синтеза.

Ранее показано, что такие задачи могут быть реализованы методом плазмодинамического синтеза (ПДС) в высокоскоростной струе электроэрозионной железной плазмы. Тем не менее в рассматриваемой системе требуется проведение оптимизационных исследований с целью повышения производительности метода, его надежности и выхода высокомагнитной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а также рассмотрения вопросов сохранения высоких магнитных свойств при компактировании продуктов плазмодинамического синтеза и формировании объемных образцов.

**Степень разработанности темы исследования.** Проблеме синтеза высокомагнитных дисперсных материалов на основе магнетита уделялось повышенное внимание в работах авторов: Ануват Сириват, Кришна Раджа, Джеймс Бейкер и др. В последние годы с развитием радиопоглощающих материалов особое внимание исследованиям, касающимся вопросам получения полых сферических частиц магнетита и ферритов уделяли внимание Ван Фэй, Пьер Гиллис, Сеймур Кениг и др. Большое вклад в развитие дуговых методов синтеза магнитных материалов внесли Масааки Нагацу, Руй Ху, Ноэми Агило Агуайо и др. Среди отечественных исследователей следует выделить работы Анатолия Васильевича Ушакова и Игоря Васильевича Карпова, которые также занимались вопросами развития дуговых методов синтеза магнитных материалов.

В области плазмодинамического синтеза оксидов железа свои работы вели Александр Анатольевич Сивков, Александр Сергеевич Ивашутенко, Иван Игоревич Шаненков и др. В их работах рассматриваются принципиальные вопросы генерации и ускорения струй железосодержащей электроразрядной плазмы, формирования редкой эpsilon-фазы оксида железа и способов повышения чистоты ее выхода, применения синтезируемых оксидов железа в качестве радиопоглощающих материалов. Однако в трудах этих

ученых не рассматриваются вопросы формирования высокомагнитных дисперсных материалов на основе магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с высокой чистотой выхода и объемных изделий на их основе.

**Цель диссертационной работы** заключается в оптимизации электрофизического метода плазмодинамического синтеза для получения высокомагнитных дисперсных оксидов железа и объемных изделий на их основе.

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

1. Оптимизация высоковольтной системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с железными электродами путем конструктивных решений и изменения режимных параметров для снижения электродинамических нагрузок в процессе плазмодинамического синтеза и повышения массы дисперсного продукта.

2. Исследование влияния условий газообразной среды в процессе плазмодинамического синтеза на получение высокомагнитных дисперсных материалов на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

3. Исследование влияния условий искрового плазменного спекания на формирование высокомагнитных объемных материалов при компактировании дисперсных продуктов плазмодинамического синтеза.

**Научная новизна работы:**

1. Разработан способ получения дисперсных оксидов железа с содержанием магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  более 70 мас. % в системе плазмодинамического синтеза.

2. Разработан способ плазмодинамического синтеза дисперсного феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

3. Определены геометрические параметры электродов коаксиального магнитоплазменного ускорителя, параметры газовой среды и импульсного электропитания ускорителя, обеспечивающие повышение массы синтезируемых дисперсных оксидов железа при одновременном снижении общих электродинамических нагрузок на основные узлы системы.

4. Определены условия и параметры искрового плазменного спекания, обеспечивающие формирование объемных образцов из дисперсных продуктов плазмодинамического синтеза с доминированием магнитной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и сохранением высокой удельной намагниченности насыщения.

**Практическая значимость работы:**

1. Разработана процедура седиментационного разделения порошков плазмодинамического синтеза в изопропиловом спирте, позволяющая выделять крупную фракцию размерами более 1 мкм, преимущественно представленную полыми сферическими частицами, содержание магнетита в которых может достигать до ~ 85 мас. % при использовании гелия в качестве инертного газа.

2. Определена предпочтительная конфигурация канала формирования плазменной структуры  $l_{\text{кфпс}} = 9,5$  мм, обеспечивающая высокую надежность инициирования дугового разряда, воспроизводимость процесса ПДС, КПД преобразования накопленной энергии в подведенную на уровне ~ 73 % и общее снижение электродинамических нагрузок системы на ~ 35 %.

3. Экспериментально определен оптимальный диаметр ускорительного канала электрода-ствола ( $d_{\text{ук}} = 12$  мм), использование которого приводит к снижению общих электродинамических нагрузок системы ПДС до ~ 80 % в зависимости от начальных условий в сравнении с  $d_{\text{ук}} = 16$  мм и  $d_{\text{ук}} = 22$  мм при сохранении высоких удельных значений электроэрозионной наработки и общей массы дисперсных оксидов железа.

4. Определены параметры газовой среды, обеспечивающие повышение коэффици-

ента использования эродированного железа до  $K_{\text{и}} = 0,84$  при плазмодинамическом синтезе оксидного продукта.

**Методология и методы исследования.** Получение дисперсных оксидов железа осуществлялось методом плазмодинамического синтеза. Анализ порошкообразных продуктов производился методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, динамического рассеяния света. Консолидация дисперсных продуктов синтеза осуществлялась методом искрового плазменного спекания. Основные магнитные характеристики определялись методом магнитометрии.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. При использовании сильноточного высоковольтного коаксиального магнито-плазменного ускорителя со стальными электродами, генерирующего высокоскоростную струю железосодержащей электроэрозионной плазмы, истекающую в смесевую газовую среду  $\text{He}/\text{O}_2$  при соотношении парциальных давлений не менее 80/20 и не более 90/10, обеспечивается получение дисперсных оксидов железа с содержанием магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  более 70 мас. % при сферической форме частиц размерами до порядка 100 мкм.

2. При использовании сильноточного высоковольтного коаксиального магнито-плазменного ускорителя со стальными электродами и соединяющей их плавкой перемычки из спрессованного порошкообразного кобальта, генерирующего высокоскоростную  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ -содержащую плазменную струю, истекающую в смесевую газовую среду  $\text{Ar}/\text{O}_2$  при соотношении парциальных давлений 90/10, реализуется прямой плазмодинамический синтез дисперсного феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со сферической формой частиц размерами до порядка 100 мкм.

3. При оптимизированных параметрах многоимпульсного режима электропитания ускорителя ( $U_3 = 2,5$  кВ и  $C_3 = 4 \times 7,2$  мФ), смесевой газовой среды (1 атм,  $\text{Ar}/\text{O}_2 = 30$  % / 70 %), длины канала формирования плазменной структуры  $l_{\text{кфпс}} = 9$  мм и диаметра ускорительного канала  $d_{\text{ук}} = 12$  мм обеспечивается повышение массы синтезируемого дисперсного оксида железа более, чем в 4 раза, и снижение на 50 % электродинамических нагрузок на основные узлы системы плазмодинамического синтеза по сравнению с одноимпульсным режимом электропитания ускорителя.

4. При использовании метода искрового плазменного спекания для компактирования и формирования объемных образцов из продуктов плазмодинамического синтеза при температуре  $T_c = 1100$  °С, давлении прессования  $P = 50$  МПа и времени изотермической выдержки  $t_b = 300$  с, обеспечивается сохранение высокомагнитной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с высокой удельной намагниченностью насыщения  $\sigma_s > 92$  А·м<sup>2</sup>/кг.

**Достоверность результатов диссертационной работы** подтверждается использованием современных методов исследования и достаточным количеством экспериментальных данных. Сравнительный анализ результатов проводился с привлечением результатов многочисленных работ по тематике диссертации. Получение, анализ и интерпретация результатов основаны на использовании традиционных методов обработки и анализа информации и методов статистического анализа.

**Апробация результатов.** По теме диссертационной работы опубликовано 17 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 5 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также 3 патента на изобретение. Основные результаты диссертационной работы представлены на 9 международных и всероссийских конференциях и симпозиумах.

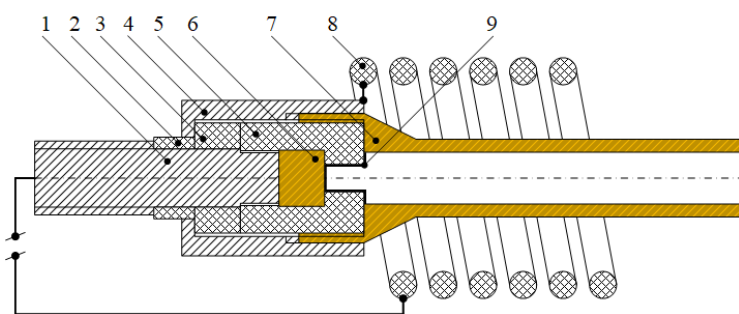
Диссертационные исследования выполнены при реализации работ по тематике Государственного задания № FEWZ-2024-0013.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, отражена практическая значимость и научная новизна полученных результатов, сформулированы защищаемые положения.

В первой главе приведены результаты литературного обзора по проблеме синтеза оксидов железа. Отмечены сферы практического применения оксидов железа, обусловленные особенностями кристаллического строения и наблюдаемыми вследствие этого свойствами, и возрастающая роль магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , как самой высокомагнитной фазы системы Fe-O, в ключевых областях науки и технологий (медицина, энергетика, микроэлектроника). Приведены основные методы синтеза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в дисперсном виде, включая гидро- и сольвотермальный синтез, золь-гель метод, соосаждение, анодирование, атомно-слоевое осаждение, механический размол и др., и рассмотрены их основные преимущества и недостатки, к которым преимущественно относятся высокая стоимость прекурсоров, значительные временные и энергозатраты, обусловленные многостадийностью и применением сложных химических реакций. Обсуждаются наиболее перспективные варианты компактирования высокомагнитных объемных изделий на основе магнетита, среди которых выделен метод искрового плазменного спекания. Сформулировано заключение о необходимости разработки новых путей синтеза высокомагнитных дисперсных и объемных материалов на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Во второй главе описаны методики проведения экспериментальных и аналитических исследований. Рассмотрены особенности экспериментальной установки плазмохимического синтеза (ПДС) дисперсных оксидов железа и основное устройство для генерации высокоскоростных потоков эрозионной плазмы – коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) со стальными электродами (рис. 1). Основная идея метода заключается в том, что плазмохимическая реакция получения магнетита реализуется при высокоскоростном распылении железосодержащей плазменной струи в газообразную среду, представляющую смесь кислорода и инертного газа, с последующим формированием сферических частиц из жидкой фазы.



**Рисунок 1** – Принципиальная схема КМПУ (1 – хвостовик центрального электрода, 2 – проходной изолятор, 3 – опорный изолятор, 4 – металлическая обойма, 5 – изолятор наколечника, 6 – стальная вставка центрального электрода (ЦЭ), 7 – стальной электрод-ствол (ЭС), 8 – внешняя индукционная система, 9 – разрушаемая перемычка)

Электропитание КМПУ осуществляется от емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) с варьруемыми зарядными параметрами (суммарная емкость  $C$  – до 28,8 мФ, зарядное напряжение  $U_z$  – до 5,0 кВ, накапливаемой энергия  $W_z$  – до 360 кДж) и возможностью реализации частотного режима работы с последовательной подачей импульсов. Генерация дугового разряда, формирование и ускорение плазменной струи приводят к электроэрозионной наработке железа, его выносу в ионизированном состоянии в пространство камеры-реактора (КР), заполненной предварительно выбранной смесью рабочих газов. Параметры газовой смеси (общее давление, концентрация окислителя, вид инертного газа, объем рабочей камеры) напрямую влияют на формирование и развитие ударно-волновой структуры и конечные свойства получаемых материалов.

Рассмотрены особенности формирования объемных изделий на основе дисперсных продуктов ПДС методом искрового плазменного спекания, для реализации которого использовалась установка SPS 10-4 (GT Advances Technologies, США) и отмечено ключевое преимущество для предотвращения возможных фазовых превращений – одновременное приложение давления при протекании греющего тока.

Описаны методы определения энергетических параметров процесса ПДС, а также кристаллической структуры, фазового состава и морфологии дисперсных продуктов синтеза (рентгеновская дифрактометрия, растровая электронная микроскопия, динамическое рассеяние света). Для измерения основных магнитных характеристик использовалась стандартная методика измерения намагниченности в импульсном магнитном поле с помощью импульсного магнитометра.

В третьей главе представлены результаты оптимизационных исследований в системе ПДС, направленные на снижение общих электродинамических нагрузок и повышения производительности по получению конечных дисперсных продуктов. В первую очередь проанализировано влияние конфигурации электродной системы КМПУ: канала формирования плазменной структуры (КФПС) и диаметра ускорительного канала (УК) электрода-ствола (ЭС) на процесс ПДС. КФПС конструктивно задается геометрией (длиной и диаметром) вершины изолятора центрального электрода (рис. 2) и непосредственно влияет на генерацию дугового разряда и формирование плазменной структуры типа Z-пинч.

В идентичных условиях работы системы ПДС при неизменном диаметре КФПС ( $d_{\text{кфпс}} = 7$  мм), задаваемым параметрами оснастки при изготовлении наконечника ЦЭ, произведена оценка влияния длины  $l_{\text{кфпс}}$ , варьируемой от 5,5 мм до 11,5 мм, на электрические характеристики дугового разряда. Регистрация основных энергетических параметров процесса (тока дугового разряда  $i(t)$  и напряжения на электродах КМПУ  $u(t)$ ) в виде соответствующих осциллограмм (рис. 3) и их обработка позволила определить следующие характеристики (табл. 1):

$U_d$  – напряжение на электродах ускорителя в дуговой стадии разряда при максимальном значении тока;  $I_{\text{макс}}$  – амплитуда тока дугового разряда,  $P_{\text{макс}}$  – максимальная мощность;  $W$  – подведенная энергия;  $t_{\text{имп}}$  – длительность импульса электропитания;  $\eta$  – коэффициент полезного действия экспериментальной установки по преобразованию накопленной энергии в подведенную;  $t_{\text{зад}}$  – время задержки между подачей электропитания и пробоем межэлектродного промежутка;  $R_d$  – сопротивление в дуговой стадии. Установлено, что увеличение  $l_{\text{кфпс}}$  от 5,5 мм до 11,5 мм сказывается на уменьшении амплитуды тока дугового разряда и приводит к увеличению напряжения дуги. Главным условием ограничения  $I_{\text{макс}}$  дугового разряда является уменьшение разности напряжения источника питания  $U_3$  и противоположно направленного падения напряжения на дуге  $U_d$ , что отображено в выражении (1):

$$U_3 - U_d = \Delta U \rightarrow 0 \quad (1)$$

Прекращение нарастания рабочего тока происходит в момент времени, когда  $U_d = U_3$ . Поэтому рост  $l_{\text{кфпс}}$ , обеспечивающий повышение  $U_d$ , в котором определяющую долю составляет падение напряжения на участке КФПС, приводит к постоянному снижению

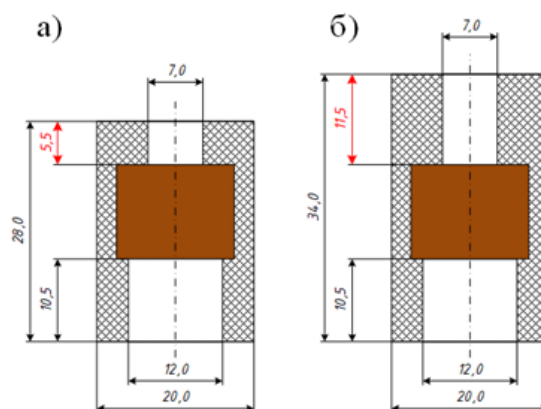
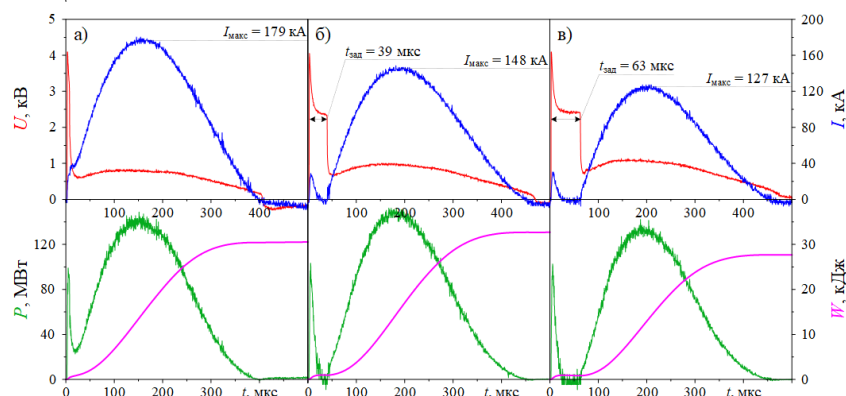


Рисунок 2 – Конфигурация изолятора центрального электрода с варьируемой длиной КФПС: а – 5,5 мм; б – 11,5 мм



$I_{\text{макс}}$ . Однако на фоне монотонно растущих  $R_{\text{д}}$ ,  $U_{\text{д}}$  и снижающегося  $I_{\text{макс}}$ , наблюдается появление максимума мощности разряда  $P_{\text{макс}}$  и выделившейся в УК энергии  $W$  при длине КФПС  $9,5 \div 10,5$  мм. Дальнейшее увеличение длины КФПС закономерно для данных условий сопровождается снижением мощности и энергии, выделяющейся в УК и переходом процесса в «коммутационный» режим, близкому к режиму работ токоограничивающего выключателя.



**Рисунок 3** – Осциллограммы тока дугового разряда  $i(t)$ , напряжения на электродах КМПУ  $u(t)$ , мощности  $p(t)$  и подведенной энергии  $w(t)$  процесса ПДС в серии экспериментов с различной длиной КФПС: а – 5,5 мм; б – 9,5 мм; в – 11,5 мм

**Таблица 1** – Энергетические параметры серии экспериментов по выбору оптимальной длины канала формирования плазменной структуры

| № | $l_{\text{кфпс}}$<br>мм | $U_3$<br>кВ | $C_3$<br>мФ | $W_3$<br>кДж | $U_{\text{д}}$<br>кВ | $I_{\text{макс}}$<br>кА | $P_{\text{макс}}$<br>МВт | $t_{\text{имп}}$<br>мкс | $W$<br>кДж | $\eta$<br>% | $t_{\text{зад}}$<br>мкс | $R_{\text{д}}$<br>МОм |
|---|-------------------------|-------------|-------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|-------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 5,5                     | 2,5         | 14,4        | 45,0         | 0,76                 | 179                     | 139                      | 384                     | 30,2       | 67,1        | 8                       | 4,4                   |
| 2 | 7,5                     |             |             |              | 0,90                 | 165                     | 148                      | 396                     | 31,7       | 70,4        | 13                      | 5,7                   |
| 3 | 8,5                     |             |             |              | 0,91                 | 156                     | 144                      | 404                     | 31,9       | 70,9        | 27                      | 6,0                   |
| 4 | 9,5                     |             |             |              | 0,97                 | 148                     | 144                      | 409                     | 32,6       | 72,4        | 39                      | 6,8                   |
| 5 | 10,5                    |             |             |              | 1,02                 | 143                     | 150                      | 414                     | 32,9       | 73,1        | 35                      | 7,7                   |
| 6 | 11,0                    |             |             |              | 1,09                 | 132                     | 146                      | 420                     | 31,4       | 69,7        | 31                      | 8,3                   |
| 7 | 11,5                    |             |             |              | 1,02                 | 127                     | 128                      | 383                     | 27,7       | 59,8        | 63                      | 9,0                   |

Наиболее очевидно это показывает зависимость КПД преобразования накопленной энергии в ЕНЭ  $W_3$  в подведенную энергию  $W$ , выделившуюся в УК, которая рассчитывалась по формуле (2):

$$\eta = \frac{W}{W_3} = \frac{W}{\frac{C_3 \cdot U_3^2}{2}} = \frac{2 \cdot W}{C_3 \cdot U_3^2}, \quad (2)$$

Из табл. 1 видно, что КПД растет при увеличении длины КФПС от 5,5 до 10,5 мм и достигает значения  $\eta \approx 73$  %. Это обеспечивает максимальную электроэрозионную наработку материала при минимально возможном уровне  $I_{\text{макс}}$ . Однако при используемой конструкции КМПУ применение изолятора с  $l_{\text{кфпс}} = 10,5$  мм часто приводит к разрушению КФПС, особенно при повторных использованиях наконечника ЦЭ. С целью исключения отказов или нестабильной работы выбрана  $l_{\text{кфпс}} = 9,5$  мм, дающая некоторое снижение  $\eta$  до  $\sim 72$  %, но обеспечивающая высокую надежность работы.

Согласно закону Ампера, представленному в формуле (3), уменьшение тока приводит к снижению электродинамических усилий на все узлы системы, что, несомненно, является положительным моментом, поскольку позволяет продлить ресурс работы всех элементов конструкции. Сравнение полученных данных свидетельствует, что экспериментально определенная оптимальная длина КФПС ( $l_{\text{кфпс}} = 9,5$  мм) способствует общему снижению электродинамических нагрузок системы на  $\sim 32$  %.



$$F = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2 \cdot L}{r}, \quad (3)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная, Гн/м;  $I_1, I_2$  – величины токов в проводниках (шинах), А;  $L$  – длина шин, м;  $r$  – расстояние между шинами, м.

В процессе ПДС основным расходным элементом и главным прекурсором является материал поверхности УК. Во время генерации и ускорения дугового разряда железо, эродируемое с поверхности УК, вовлекается в движение плазменного потока, после чего распыляется в объеме КР со свободной границы плазменной струи, в результате чего происходит кристаллизация жидкофазного материала в кислородсодержащей атмосфере и образование микро- и наночастиц оксида железа. Масса синтезируемого материала  $m_{\text{пор}}$  в данном случае определяется параметрами газовой среды и, самое главное, количеством эродированного и вынесенного из ЭС материала  $m_{\text{ств}}$ , зависящим от энергетических параметров процесса и геометрии УК.

Экспериментально установлено, что применение диаметра УК ( $d_{\text{ук}} = 12$  мм) обеспечивает снижение общих электродинамических нагрузок системы ПДС на  $\sim 60\%$  и  $\sim 80\%$  в сравнении с другими коммерчески доступными и наиболее распространенными вариантами  $d_{\text{ук}} = 16$  мм и  $d_{\text{ук}} = 22$  мм (табл. 2). Ещё одним преимуществом использования  $d_{\text{ук}} = 12$  мм является достижение практически одинаковых величин удельной электроэрозии  $m_{\text{ств}}/W = 74,3 \pm 5,0$  мг/кДж и удельной подведенной энергии  $W/V_{\text{ук}} \approx 0,96 \pm 0,02$  кДж/см<sup>3</sup> (рис. 4, а) при гораздо меньшей величине  $U_3$  и соответственно  $W_3$ , которая снижается практически в 6 раз относительно  $d_{\text{ук}} = 22$  мм, что положительным образом сказывается на повышении срока службы используемых конденсаторов емкостного накопителя энергии и минимизирует возможность потенциальных аварийных режимов.

**Таблица 2** – Энергетические параметры и характеристики наработки материала в серии экспериментов по определению оптимального  $d_{\text{ук}}$

| №   | $d_{\text{ук}}$<br>мм | $V_{\text{ук}}$<br>см <sup>3</sup> | $U_3$<br>кВ | $C_3$<br>мФ | $W_3$<br>кДж | $I_{\text{макс}}$<br>кА | $W$<br>кДж | $m_{\text{ств}}$<br>г | $m_{\text{пор}}$<br>г | $K_{\text{и}}$<br>о.е. | $W/V_{\text{ук}}$<br>кДж/см <sup>3</sup> | $m_{\text{ств}}/W$<br>мг/кДж |
|-----|-----------------------|------------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| 1   | 22                    | 88,39                              | 4,5         | 14,4        | 145,8        | 228                     | 82,7       | 6,0                   | 3,76                  | 0,44                   | 0,94                                     | 72,6                         |
| 2   | 16                    | 44,01                              | 2,8         | 14,4        | 56,5         | 167                     | 43,0       | 3,0                   | 2,04                  | 0,43                   | 0,98                                     | 69,8                         |
| 3.1 | 12                    | 20,37                              | 1,9         | 14,4        | 26,0         | 106                     | 19,3       | 1,5                   | 1,30                  | 0,46                   | 0,95                                     | 79,3                         |
| 3.2 |                       | 20,36                              | 2,1         | 14,4        | 31,8         | 122                     | 23,5       | 2,5                   | 1,92                  | 0,55                   | 1,15                                     | 104,5                        |
| 3.3 |                       | 20,35                              | 2,3         | 14,4        | 38,1         | 142                     | 27,6       | 3,6                   | 3,50                  | 0,66                   | 1,36                                     | 130,1                        |
| 3.4 |                       | 20,36                              | 2,5         | 14,4        | 45,0         | 155                     | 31,9       | 4,5                   | 4,47                  | 0,70                   | 1,57                                     | 147,8                        |
| 3.5 |                       | 20,36                              | 2,7         | 14,4        | 52,5         | 167                     | 39,7       | 8,3                   | 6,50                  | 0,59                   | 2,05                                     | 219,3                        |
| 3.6 |                       | 20,35                              | 2,9         | 14,4        | 60,6         | 180                     | 44,8       | 9,9                   | 7,26                  | 0,52                   | 2,20                                     | 240,6                        |

Несмотря на преимущества уменьшения электродинамических нагрузок в случае  $d_{\text{ук}} = 12$  мм и  $W/V_{\text{ук}} = 0,95$  кДж/см<sup>3</sup> (эксп. № 3.1, табл. 2), работа системы при указанных энергетических параметрах представляется малоэффективной в связи с низкими значениями  $m_{\text{ств}}$  и  $m_{\text{пор}}$ . В ходе оптимизационных исследований установлен наиболее эффективный режим работы системы ( $U_3 = 2,5$  кВ и  $C_3 = 14,4$  мФ) с позиции конверсии  $m_{\text{ств}}$ , что подтверждается результатами оценки коэффициента использования  $K_{\text{и}}$  металлического материала для синтеза оксидного продукта, достигающего своего максимума в данном режиме (рис. 4, б). Расчет  $K_{\text{и}}$  осуществляется согласно формуле (4):

$$K_{\text{и}} = \frac{m_{\text{жел}}}{m_{\text{ств}}}, \quad (4)$$

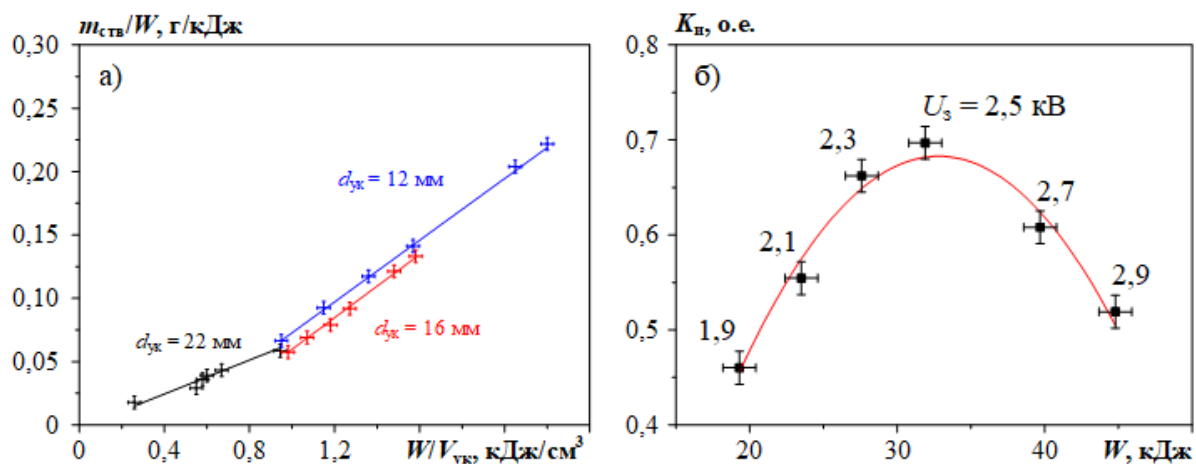
где  $m_{\text{жел}}$  – масса железа в дисперсном продукте;  $m_{\text{ств}}$  – масса эродированного материала.

Масса железа в дисперсном продукте ПДС определяется по формуле (5):

$$m_{\text{жел}} = m_{\text{пор}} \cdot (\omega(\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3) \cdot \psi(\text{Fe}_1) + \omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot \psi(\text{Fe}_2) + \omega(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) \cdot \psi(\text{Fe}_3)) =$$

$$= m_{\text{пор}} \cdot \left( \omega(\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \right), \quad (5)$$

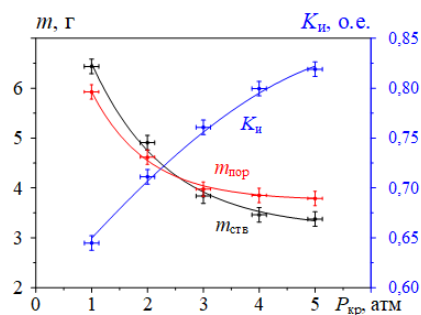
где  $\omega$  – массовое содержание кристаллических фаз оксида железа в синтезированном продукте;  $\psi$  – содержание железа в соответствующих кристаллических фазах.



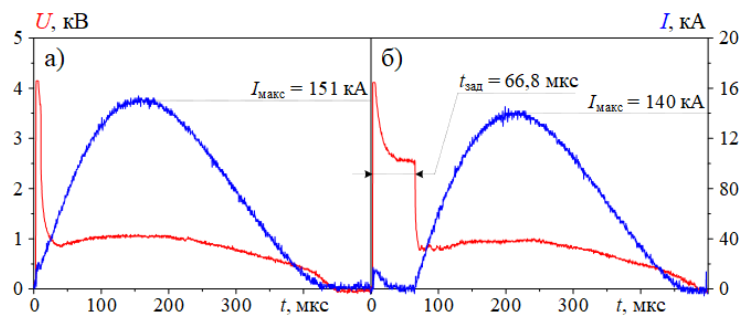
**Рисунок 4** – Зависимость удельной массы электроэрозии от удельной подведенной энергии при разных диаметрах УК электродов-стволов (а), зависимость коэффициента использования  $K_{\text{и}}$  от подведенной энергии в серии экспериментов при  $d_{\text{ук}} = 12$  мм (б)

Повысить величину коэффициента использования при синтезе оксидного продукта возможно за счёт изменения условий истечения плазменной струи в пространство КР. При недостаточном объеме КР эродированный материал, вовлеченный в движение высокоскоростной плазменной струи, способен достигать ее внутренних стенок, не участвуя в образовании дисперсного материала и оседая в виде спеков и «налипок» металлического железа. Это приводит к уменьшению  $K_{\text{и}}$  и общей эффективности процесса ПДС. Из этого следует, что наиболее простым решением является увеличение геометрических размеров КР. Однако сверхзвуковое истечение плазменной струи со скоростями более 1 км/с потребует применения нерационально большой длины КР, что не представляется эффективным.

Другим вариантом повышения  $K_{\text{и}}$  является увеличение плотности газовой среды, что должно способствовать более эффективному распылению эродированного и вынесенного материала за счет изменения конфигурации и параметров истечения плазменной струи. Результаты оценки полученных значений  $m_{\text{ств}}$  и  $m_{\text{пор}}$  в зависимости от общего давления  $P_{\text{кр}}$  смеси газовой среды  $\text{O}_2/\text{Ar}$  при соотношении парциальных давлений 70/30 представлены в виде графиков на **рис. 5**. Анализ данных демонстрирует практически двукратное снижение  $m_{\text{ств}}$  с ростом  $P_{\text{кр}}$  до 5 атм и соответствующее уменьшение  $m_{\text{пор}}$ , что, по всей видимости, обусловлено усилением теплоотвода в КФПС и УК и замедлением нагрева вследствие повышения плотности газа. Справедливость данных суждений подтверждается результатами оценки энергетических параметров процесса ПДС, представленных в виде соответствующих осциллограмм (**рис. 6, а, б**), где отчетливо видно возрастание времени разрушения углеродной перемычки и формирования дугового разряда, определяемое параметром  $t_{\text{зад}}$ , от 10,0 до 66,8 мкс. Такое изменение характера иницирования разряда сказывается на некотором снижении  $I_{\text{макс}}$  и находит выражение в уменьшении КПД преобразования энергии  $\eta$  с 71,1 до 62,2 %. В общем случае увеличением  $t_{\text{зад}}$  можно пренебречь, однако его следует учитывать при реализации режимов работы системы, требующих синхронизации нескольких КМПУ.



**Рис. 5** – Зависимости изменения  $m_{\text{ств}}$ ,  $m_{\text{пор}}$  и  $K_{\text{и}}$  от  $P_{\text{кр}}$



**Рис. 6** – Осциллограммы  $i(t)$  и  $u(t)$  в серии экспериментов с различным  $P_{\text{кр}}$ : а) 1 атм; б) 5 атм

Несмотря на негативную тенденцию уменьшения  $m_{\text{ств}}$  и  $m_{\text{пор}}$ , подход с увеличением давления демонстрирует перспективные результаты в части повышения  $K_{\text{и}}$ , что выражается практически линейным ростом (**рис. 5, а**) и превышением  $m_{\text{пор}}$  над  $m_{\text{ств}}$ , начиная со значений  $P_{\text{кр}} = 3$  атм. В системе ПДС увеличить  $m_{\text{ств}}$ , не прибегая к увеличению амплитуды тока дугового разряда, возможно за счёт реализации частотного режима работы емкостного накопителя с последовательной генерацией импульсов электропитания на нагрузку (КМПУ). Принимая во внимание обнаруженные преимущества использования  $d_{\text{ук}} = 12$  мм и  $l_{\text{кфпс}} = 9,5$  мм, проведена серия экспериментов по оценке влияния давления  $P_{\text{кр}}$  в многоимпульсном режиме работы ускорителя с отмеченной конфигурацией электродов (**табл. 3**). Величина зарядного напряжения выбрана с учетом наибольшего  $K_{\text{и}}$  ( $U_3 = 2,5$  кВ), количество секций и их емкость ограничены максимально допустимой конфигурацией системы (4 секции с  $C_3 = 7,2$  мФ).

**Таблица 3** – Энергетические параметры и характеристики наработки материала

| № | $P_{\text{кр}}$ | $U_3$ | $C_3$ | $W_3$ | $U_{\text{д}}$ | $I_{\text{макс}}$ | $P_{\text{макс}}$ | $W$  | $\eta$ | $t_{\text{имп}}$ | $m_{\text{ств}}$ | $m_{\text{пор}}$ | $K_{\text{и}}$ |
|---|-----------------|-------|-------|-------|----------------|-------------------|-------------------|------|--------|------------------|------------------|------------------|----------------|
|   | атм             | кВ    | мФ    | кДж   | кВ             | кА                | МВт               | кДж  | %      | мкс              | г                | г                | о.е.           |
| 1 | 1               | 2,5   | 4×7,2 | 90,0  | 0,83           | 106               | 89                | 58,0 | 64,4   | 308              | 18,155           | 16,243           | 0,63           |
|   |                 |       |       |       | 0,74           | 99                | 73                |      |        | 318              |                  |                  |                |
|   |                 |       |       |       | 0,81           | 108               | 88                |      |        | 294              |                  |                  |                |
|   |                 |       |       |       | 0,81           | 105               | 85                |      |        | 304              |                  |                  |                |
| 2 | 2               |       |       |       | 0,80           | 99                | 79                | 52,7 | 58,6   | 310              | 17,630           | 17,185           | 0,69           |
|   |                 |       |       |       | 0,76           | 92                | 69                |      |        | 314              |                  |                  |                |
|   |                 |       |       |       | 0,76           | 106               | 80                |      |        | 294              |                  |                  |                |
|   |                 |       |       |       | 0,78           | 99                | 77                |      |        | 306              |                  |                  |                |
| 3 | 3               |       |       |       | 0,80           | 101               | 81                | 54,8 | 60,9   | 300              | 17,155           | 17,319           | 0,71           |
|   |                 |       |       |       | 0,76           | 94                | 71                |      |        | 316              |                  |                  |                |
|   |                 |       |       |       | 0,80           | 106               | 85                |      |        | 290              |                  |                  |                |
|   |                 |       |       |       | 0,80           | 90                | 72                |      |        | 320              |                  |                  |                |
| 4 | 4               |       |       |       | 0,87           | 99                | 86                | 55,1 | 61,2   | 308              | 16,820           | 17,725           | 0,75           |
|   |                 |       |       |       | 0,80           | 95                | 77                |      |        | 314              |                  |                  |                |
|   |                 |       |       |       | 0,99           | 103               | 102               |      |        | 294              |                  |                  |                |
|   |                 |       |       |       | 0,92           | 90                | 83                |      |        | 330              |                  |                  |                |

Несомненным преимуществом реализации многоимпульсного режима является снижение амплитуды  $I_{\text{макс}}$  в единичном импульсе электропитания в  $\sim 1,5$  раза, что наглядно видно при сравнении величин экспериментов № 1 (**табл. 3**) и № 3.4 (**табл. 2**) и приводит к соответствующему изменению электродинамических нагрузок на 50 %. При этом электроэрозионная наработка  $m_{\text{ств}}$  и масса дисперсного продукта  $m_{\text{пор}}$  возрастают более, чем в 4 раза, что является вторым ключевым преимуществом использования такого режима работы системы. Тенденция изменения  $m_{\text{ств}}$  в сторону уменьшения при повышении давления  $P_{\text{кр}}$  в рассматриваемом режиме повторяет обнаруженную для одного

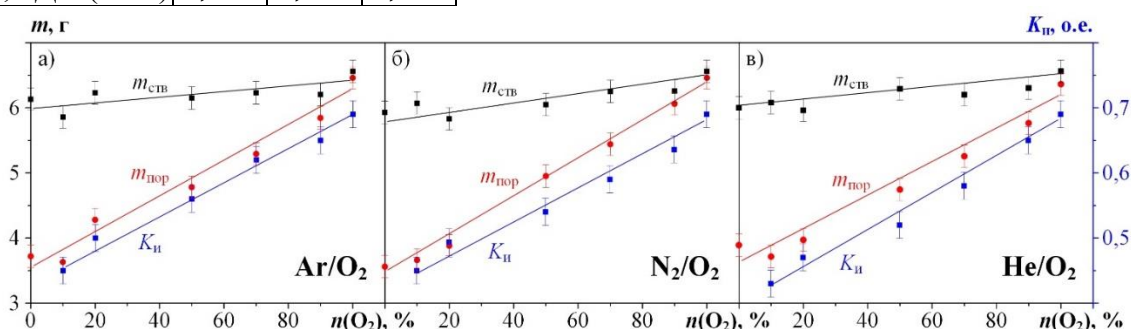
импульса электропитания (**рис. 5**) и также связана с изменением характеристик теплоотвода в процессе генерации и ускорения последовательных плазменных потоков. При этом повышение  $m_{\text{пор}}$  на 1,5 г, свидетельствующее о более эффективном окислении распыляемого материала в условиях повышенной плотности среды и находящее отражение в увеличении  $K_{\text{и}}$  не является существенным, что оставляет открытым вопрос о целесообразности использования повышенных давлений из-за усложнения процесса подготовки экспериментальной системы и потенциальных рисков.

В четвертой главе приведены результаты получения высокомагнитных дисперсных материалов на основе магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . С целью повышения выхода данной фазы в продуктах ПДС, реализована серия экспериментов по оценке влияния типа инертного газа (гелий He, азот  $\text{N}_2$  и аргон Ar) в составе смесевой среды с кислородом. Выбор данных газов обусловлен различиями их теплофизических характеристик (теплопроводность  $\kappa$  и удельная теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ ) и плотности  $\rho$  (**табл. 4**), что должно оказывать влияние на скорость плазменного потока, параметры охлаждения жидкофазного материала в процессе кристаллизации и, соответственно, средний размер частиц. Исходные параметры экспериментальной серии выбраны с учетом ранее проведенных оптимизационных исследований ( $U_3 = 2,5$  кВ,  $C_3 = 14,4$  мФ,  $d_{\text{ук}} = 12$  мм,  $l_{\text{ук}} = 180$  мм,  $l_{\text{кфпс}} = 9,5$  мм,  $V_{\text{кр}} = 76,9$  л и  $P_{\text{кр}} = 1$  атм).

**Таблица 4** – Физические свойства газов в нормальных условиях

| Свойства                   | Ar    | $\text{N}_2$ | He    |
|----------------------------|-------|--------------|-------|
| $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | 1,784 | 1,251        | 0,179 |
| $\kappa$ , Вт/(м·К)        | 0,018 | 0,026        | 0,152 |
| $C_V$ , кДж/(кг·К)         | 0,314 | 0,749        | 3,138 |

Соотношение парциальных давлений инертного газа и кислорода изменялось от 0 % / 100 % до 100 % / 0 % соответственно. Установлено, что  $m_{\text{ств}}$  практически не зависит от концентрации кислорода  $n(\text{O}_2)$  и состава смесевой газовой среды при выбранном атмосферном давлении (**рис. 7**).



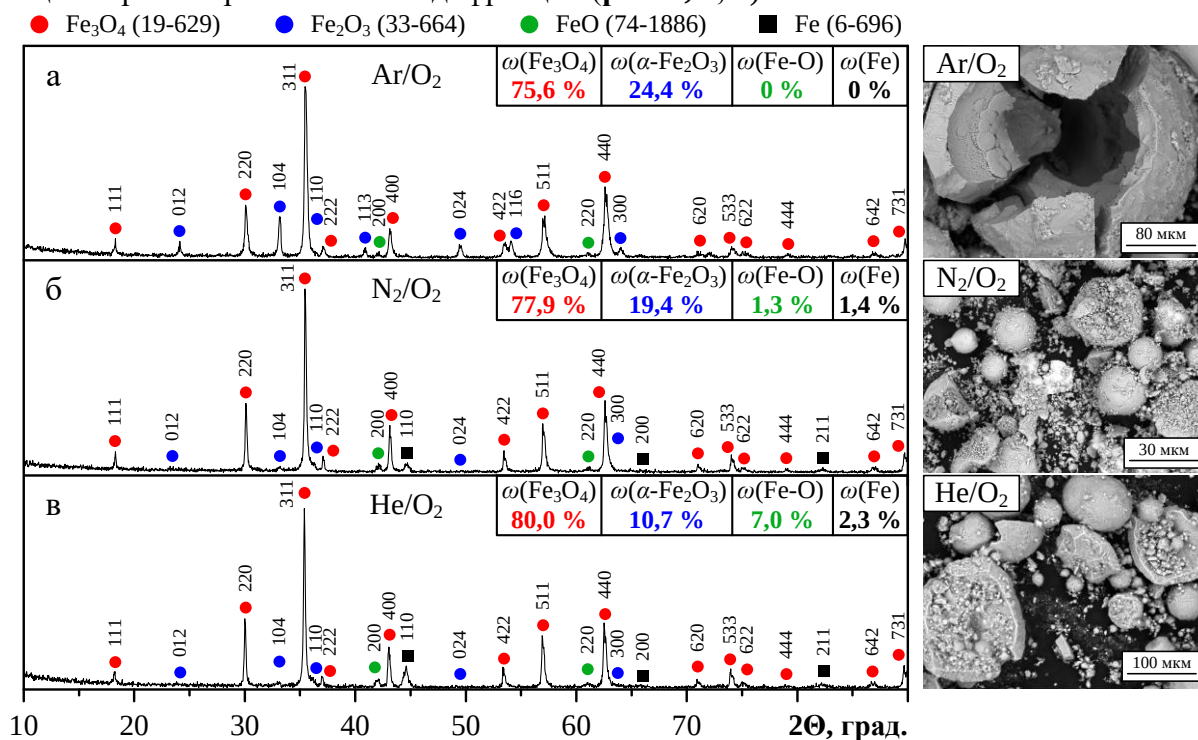
**Рис. 7** – Зависимости изменения  $m_{\text{ств}}$ ,  $m_{\text{пор}}$  и  $K_{\text{и}}$  от соотношения компонентов газовой смеси: а) Ar/ $\text{O}_2$ , б)  $\text{N}_2/\text{O}_2$ , в) He/ $\text{O}_2$

При этом увеличение  $n(\text{O}_2)$  приводит к существенному (практически двукратному) повышению  $m_{\text{пор}}$ , вследствие повышения окислительной способности среды, и росту коэффициента использования  $K_{\text{и}}$  в  $\sim 1,5$  раза. Несмотря на большую эффективность режимов работы системы при  $n(\text{O}_2) > 90$  %, наибольший выход фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  характерен для  $n(\text{O}_2) = 10$  % согласно данным качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА). На **рис. 8** приведены картины рентгеновской дифракции порошков, полученных при соотношении парциальных давлений инертный газ/кислород 90 % / 10 %. Установлено, что в отмеченных условиях варьирование типа инертного газа в направлении  $\text{Ar} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{He}$  позволяет повысить содержание  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  от  $\sim 75$  до  $\sim 80$  %, что сопровождается двумя смежными тенденциями: ростом количества непрореагировавшего железа Fe и уменьшением доли  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Такой характер изменения состава, по всей видимости, зависит от параметров газовой среды, а именно теплопроводности и теплоемкости инертного газа. В случае ис-

пользования аргона теплоотвод значительно ниже, что приводит к фазовым превращениям  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  предварительно кристаллизовавшихся и находящихся во взвешенном состоянии или взаимодействующих со стенкой КР частиц вследствие остаточного теплового воздействия от плазменной струи с высокими  $p$ - $T$  параметрами и дополнительного нагрева от экзотермических реакций окисления железа. Ухудшение теплоотвода сказывается на формировании полой структуры, как видно по характерным микроснимкам размолотых типичных сферических частиц продукта синтеза (рис. 8), что обусловлено термическим расширением газа ( $\text{O}_2$ ) внутри жидкофазных капель железа в процессе их кристаллизации.

В случае использования инертных газов  $\text{N}_2$  и  $\text{He}$ , несмотря на локальное присутствие небольших пор, где могло происходить отмеченное расширение газа, частицы преимущественно представляют собой поликристаллические образования сфероподобной формы, формирующиеся при захвате жидкофазным металлом, распыляющимся на «хвосте» импульса, более мелких частиц, кристаллизовавшихся на начальном этапе процесса. В этом случае, низкая концентрация  $n(\text{O}_2)$  и увеличенный теплоотвод препятствуют полному окислению продукта, что выражается в присутствии фаз  $\text{Fe}$  и  $\text{FeO}$  на соответствующих картинах рентгеновской дифракции (рис. 8, б, в).

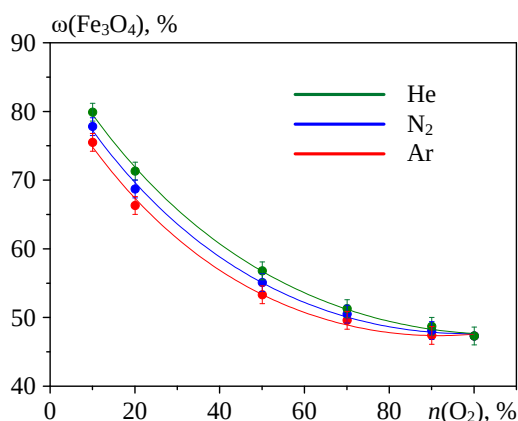


**Рис. 8** – Результаты РФА продуктов ПДС, полученных в газовых смесях  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (а),  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (б),  $\text{He}/\text{O}_2$  (в) при соотношении парциальных давлений 90 % / 10 % и соответствующие растровые электронные микроснимки типичных молотых частиц

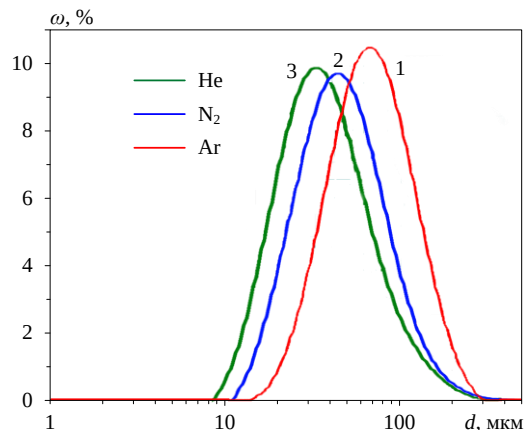
Результаты количественного РФА продуктов ПДС во всем диапазоне исследуемых соотношений компонентов смеси инертный газ/кислород, представленные в виде кривых зависимости выхода  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  от  $n(\text{O}_2)$  (рис. 9), позволяют определить наиболее предпочтительный режим для синтеза данной фазы. Максимальное содержание обеспечивается при  $n(\text{O}_2) = 10\%$  в случае использования  $\text{He}$ , как инертного газа, однако продукт характеризуется наличием неокисленных частиц. Полное окисление и некоторое снижение выхода фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до 72 % начинается с  $n(\text{O}_2) = 20\%$ , что позволяет определить данный рабочий диапазон соотношений компонентов газовой смеси как наиболее благоприятный для получения магнетита в процессе ПДС.



Поскольку целью исследования являлось получение высокомагнитной фракции, которая, в основном, представлена крупными сферическими частицами более 1 мкм, предложена процедура седиментационного разделения в изопропиловом спирте, позволяющая сепарировать высокодисперсную составляющую, что позволяет ещё несколько повысить содержанием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в составе конечных продуктов (табл. 5). Суть процедуры заключалась в ультразвуковой обработке спиртового раствора, содержащего порошок ПДС, что позволяло перевести во взвешенное состояние частицы менее 1 мкм и отделить их от крупной фракции, оседающей на дне за доли секунды. Кривые распределения частиц по размерам в составе крупной фракции (рис. 10) в зависимости от типа инертного газа демонстрируют влияние теплофизических характеристик на средний размер, который уменьшается в направлении  $\text{Ar} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{He}$  вследствие интенсификации процессов кристаллизации.



**Рис. 9** – Зависимость массового содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  от концентрации  $n(\text{O}_2)$  в смеси с различными инертными газами



**Рис. 10** – Распределение частиц по размерам в составе крупной фракции продуктов ПДС при  $n(\text{O}_2) = 10$  %

Результаты РФА сепарированных и подвергнутых механическому помолу продуктов свидетельствуют о том, что кристаллическая структура внутренних полостей сферических частиц преимущественно состоит из вюстита  $\text{FeO}$  и небольшого количества неокисленного железа  $\text{Fe}$ , о чем можно судить по увеличивающемуся выходу данных фаз (табл. 5). При этом, в случае использования газа с высокой теплопроводностью ( $\text{He}$ ) наблюдается более интенсивное формирование  $\text{FeO}$  в условиях недостатка кислорода, что видно по величине массового выхода  $\sim 10$  мас. %.

**Таблица 5** – Результаты количественного РФА продуктов ПДС, полученных в различных газовых средах при  $n(\text{O}_2) = 10$  %, и их магнитные характеристики

| Тип продукта   | Газовая среда           | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{Fe}$ | $\sigma_s$                            | $\sigma_r$                            | $H_c$          |
|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|
|                |                         | %                       | %                              | %            | %           | $\text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ | $\text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ | $\text{кА/м}$  |
| Исходный       | $\text{Ar/O}_2$         | 75,6                    | 24,4                           | -            | -           | $85,5 \pm 2,6$                        | $4,8 \pm 0,2$                         | $10,6 \pm 0,6$ |
|                | $\text{N}_2/\text{O}_2$ | 77,9                    | 19,4                           | 1,3          | 1,4         | $98,2 \pm 2,9$                        | $5,2 \pm 0,3$                         | $10,4 \pm 0,6$ |
|                | $\text{He/O}_2$         | 80,0                    | 10,7                           | 7,0          | 2,3         | $99,2 \pm 3,0$                        | $4,5 \pm 0,2$                         | $10,2 \pm 0,5$ |
| Сепарированный | $\text{Ar/O}_2$         | 75,7                    | 23,5                           | 0,8          | -           | $86,7 \pm 2,6$                        | $5,1 \pm 0,2$                         | $11,2 \pm 0,7$ |
|                | $\text{N}_2/\text{O}_2$ | 81,4                    | 15,8                           | 1,2          | 1,6         | $98,5 \pm 3,0$                        | $4,8 \pm 0,3$                         | $11,0 \pm 0,6$ |
|                | $\text{He/O}_2$         | 84,4                    | 4,8                            | 8,4          | 2,4         | $99,4 \pm 3,0$                        | $5,5 \pm 0,3$                         | $10,9 \pm 0,6$ |
| Молотый        | $\text{Ar/O}_2$         | 77,9                    | 14,9                           | 6,4          | 0,8         | $86,6 \pm 2,6$                        | $7,2 \pm 0,4$                         | $17,6 \pm 0,9$ |
|                | $\text{N}_2/\text{O}_2$ | 84,0                    | 9,0                            | 5,4          | 1,6         | $96,1 \pm 2,9$                        | $7,5 \pm 0,4$                         | $18,0 \pm 0,9$ |
|                | $\text{He/O}_2$         | 87,0                    | следы                          | 10,5         | 2,5         | $96,5 \pm 2,9$                        | $6,6 \pm 0,3$                         | $15,3 \pm 0,8$ |

Представленные данные демонстрируют возможность получения в процессе ПДС высокомагнитной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на уровне не менее  $\sim 85$  мас. %, формирование которой в

условиях недостатка кислорода наиболее эффективно происходит при использовании инертного газа с высокими теплофизическими характеристиками (He), обеспечивающим высокую скорость теплоотвода, что препятствует фазовым превращениям и дополнительно способствует уменьшению среднего размера частиц. Тем не менее, комплексная оценка продуктов ПДС и стоимости газов обуславливают дальнейшую перспективность применения азота, как условно инертного газа по отношению к компонентам системы Fe-O, применение которого также позволяет достигать высокого фазового выхода Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при минимальной себестоимости.

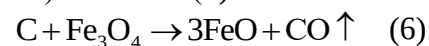
Данные магнитометрии и оценки магнитных характеристик (намагниченности насыщения  $\sigma_s$ , остаточной намагниченности  $\sigma_r$  и коэрцитивной силы  $H_c$ ) демонстрируют наличие корреляции между фазовым составом продуктов ПДС и полученными значениями. Порошки, синтезированные в смеси газов Ar/O<sub>2</sub>, отличаются значениями  $\sigma_s$  в диапазоне 85 ÷ 87 А·м<sup>2</sup>/кг, что обусловлено незначительными вариациями содержания Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при проведении процедур седиментационного разделения в изопропиловом спирте и помола. Результаты оценки продуктов, полученных в He и N<sub>2</sub>, практически идентичны в части значений  $\sigma_s$  из-за близости фазового состава и наличия металлического железа Fe в обоих случаях. При повышении дисперсности продуктов, обусловленном механическим помолом, наблюдаются рост значений остаточной намагниченности  $\sigma_r$  и коэрцитивной силы  $H_c$  относительно исходных сферических частиц, что соответствует имеющимся представлениям об увеличении  $H_c$  с уменьшением размера частиц. Также при помоле сферических частиц увеличивается анизотропия формы и магнитокристаллическая анизотропия, что приводит к возрастанию  $H_c$ . Совокупность полученных данных позволяет рассматривать продукты ПДС с высоким содержанием Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> как потенциально пригодный исходный дисперсный материал для дальнейшего компактирования и получения высокомагнитных объемных образцов.

В пятой главе продемонстрированы результаты получения объемных изделий из порошков ПДС с высоким содержанием Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> методом искрового плазменного спекания (ИПС), который выбран в качестве основного способа компактирования из-за своих преимуществ в части одновременного приложения давления при протекании греющего тока, что позволяет получать высокоплотные образцы, минимизировав процессы рекристаллизации и возможные фазовые превращения. С использованием рекомендованных и наиболее часто встречающихся в литературе данных о процессе ИПС магнетита, а также результатов оценки фазового состава и физико-механических свойств керамики на основе коммерческого порошка Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, характеризующегося схожим строением частиц, выбран базовый рабочий режим: температура  $T_c = 1100$  °С, давление прессования  $P = 50$  МПа, время изотермической выдержки  $t_b = 600$  с, масса порошка  $m_n = 2,00 \pm 0,01$  г (табл. 5). Исходным материалом являлись порошки с содержанием Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не менее 85 мас. % (рис. 11), отличительной особенностью которых помимо широкого распределения по размерам (от единиц до 100 мкм) и полого строения является возможность присутствия высокодисперсных частиц (менее 1 мкм) в структуре поликристаллических объектов и/или на их поверхности из-за магнитных взаимодействий, что не позволяет полностью отделить их от основной массы продукта.

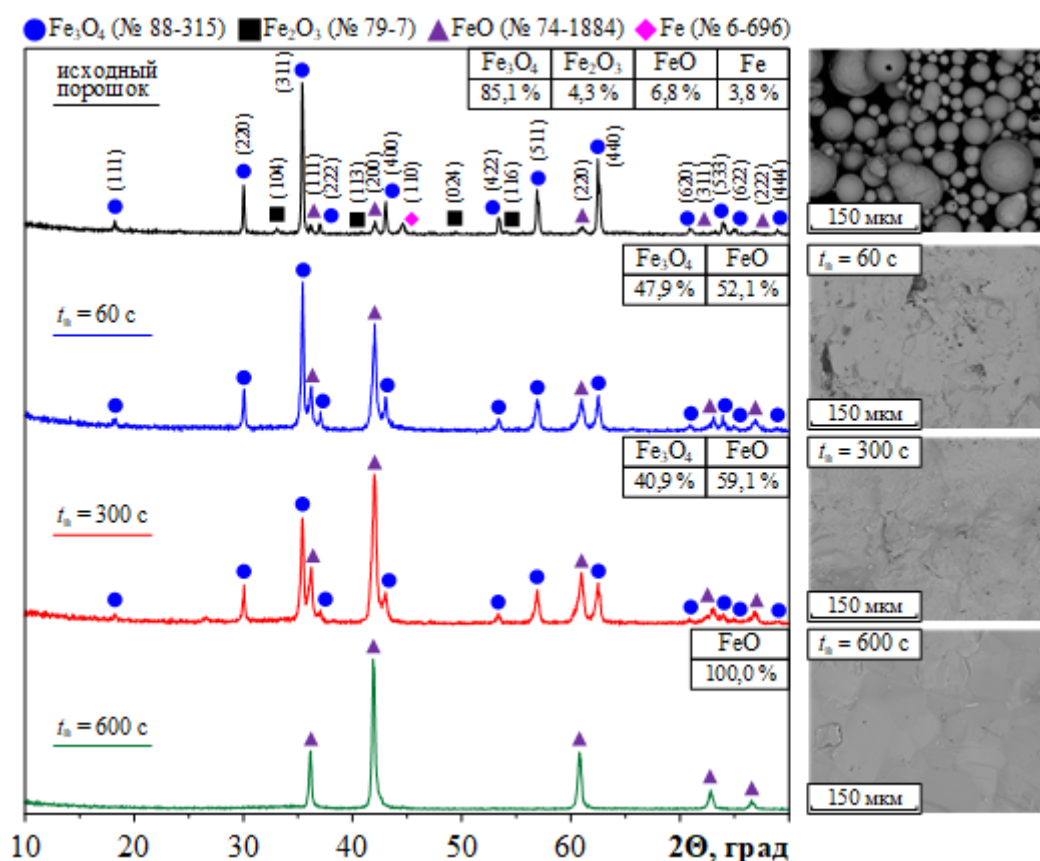
**Таблица 5** – Данные серии экспериментов по искровому плазменному спеканию продуктов ПДС при изменении времени изотермической выдержки  $t_b$

| № | $T_c$ , °С | $P$ , МПа | $t_b$ , с | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_o$ , % |
|---|------------|-----------|-----------|----------------------------|--------------|
| 1 | 1100       | 50        | 60        | 5,054                      | 92,5         |
| 2 |            |           | 300       | 5,383                      | 97,6         |
| 3 |            |           | 600       | 5,544                      | 95,6         |

Установлено, что спекание продуктов ПДС при отмеченных параметрах приводит к восстановлению магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до вюстита FeO (рис. 11) согласно (6):







**Рис. 11** – Рентгеновские дифрактограммы исходного продукта ПДС и объемных материалов на его основе, полученных при разных временах  $t_b$ , с результатами РФА и соответствующие растровые электронные микроснимки характерной структуры

Такой характер протекания реакций обусловлен присутствием избыточного количества углерода, входящего в состав пресс-формы, пуансонов и графитовой бумаги. В условиях относительно высокой температуры спекания  $T_c$ , длительной выдержки  $t_b$  и низкого давления (форвакуум) активируются процессы взаимодействия свободного углерода с частицами  $Fe_3O_4$ , что и приводит к образованию  $FeO$ . Формирование высокоплотного образца (табл. 5) подтверждается визуальной оценкой микроструктуры (рис. 11,  $t_b = 600$  с), которая характеризуется отсутствием пор и четко оформленными зернами, что свидетельствует о возможном частичном плавлении исходного материала и происходящих при это процессах рекристаллизации.

Такие особенности фазового превращения порошков ПДС в сравнении с литературными данными и коммерческим образцом, по всей видимости, обусловлены изменением скорости протекающих химических реакций. Это может быть обусловлено наличием примесных элементов, присутствие которых в конечном продукте возможно из-за электроэрозии электрода-ствола, выполненного из отрезка стальной трубы марки Ст10. Данная сталь согласно техническому регламенту и результатам рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии (XRF) характеризуется относительно высоким содержанием элементов Mn, Cu и Ni (табл. 6), которые, соответственно, могут попадать в конечный продукт ПДС и, как известно из литературных данных, интенсифицировать экзотермические реакции фазовых превращений  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$  при меньших температурных воздействиях.

**Таблица 6** – Результаты XRF спектроскопии материала электрода-ствола КМПУ

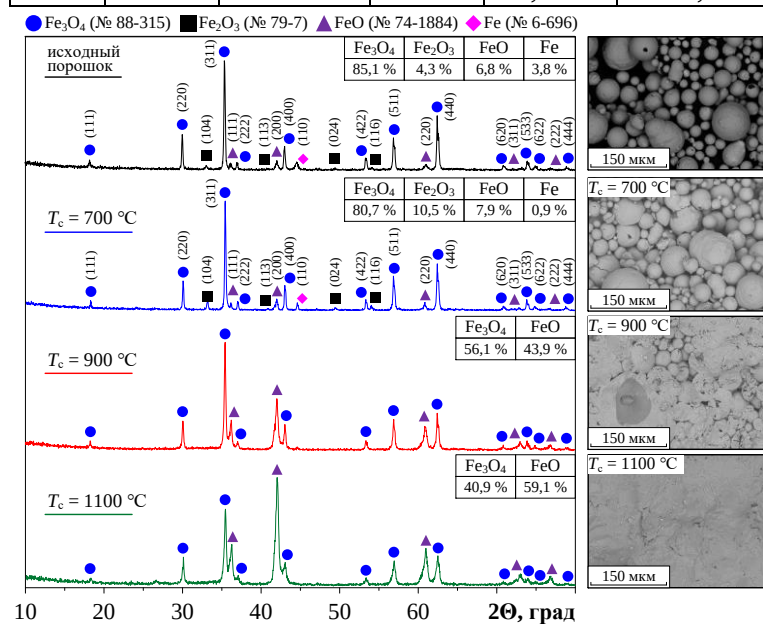
| Химический элемент | Fe    | Mn   | Si   | Cu   | Cr   | Ni   | др.  |
|--------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Содержание, мас. % | 98,52 | 0,51 | 0,38 | 0,23 | 0,18 | 0,11 | 0,07 |

Снижение  $t_b$  позволило уменьшить содержание FeO в объемных образцах (рис. 11), однако не избавляет от фазовых превращений полностью, о чем также можно судить по данным растровой электронной микроскопии (рис. 11,  $t_b = 300$  с,  $t_b = 60$  с), где видно формирование характерной для процессов плавления микроструктуры. Это свидетельствует о невозможности достижения высокой чистоты фазового состава при варьировании  $t_b$  и необходимости изменения температуры спекания ИПС.

Данные серии экспериментов (табл. 7) по ИПС продуктов ПДС при разных  $T_c$  и фиксированных параметрах  $m_n = 2,00 \pm 0,01$  г,  $P = 50$  МПа и  $t_b = 300$  с свидетельствуют, что отрицательным моментом уменьшения  $T_c$  является существенное снижение относительной плотности до  $\rho_o = 77,0$  %, вызванное изменениями микроструктуры получаемых объемных образцов (рис. 12). Если при  $T_c = 900$  °C еще наблюдаются области относительно плотной зеренной микроструктуры, то образец, полученный при  $T_c = 700$  °C, представляет собой высокопористый материал, в котором полностью сохраняется исходное строение микрочастиц, соединенных в локальных точках нагрева.

**Таблица 7** – Данные серии экспериментов по искровому плазменному спеканию продуктов ПДС при изменении температуры спекания  $T_c$

| № | $T_c$ , °C | $P$ , МПа | $t_b$ , с | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_o$ , % |
|---|------------|-----------|-----------|----------------------------|--------------|
| 1 | 700        | 50        | 300       | 3,982                      | 77,0         |
| 2 | 900        |           |           | 4,929                      | 91,1         |
| 3 | 1100       |           |           | 5,383                      | 97,6         |



**Рис. 12** – Рентгеновские дифрактограммы продукта ПДС и объемных материалов на его основе, полученных при разных  $T_c$ , с результатами РФА и соответствующие РЭМ характерной структуры

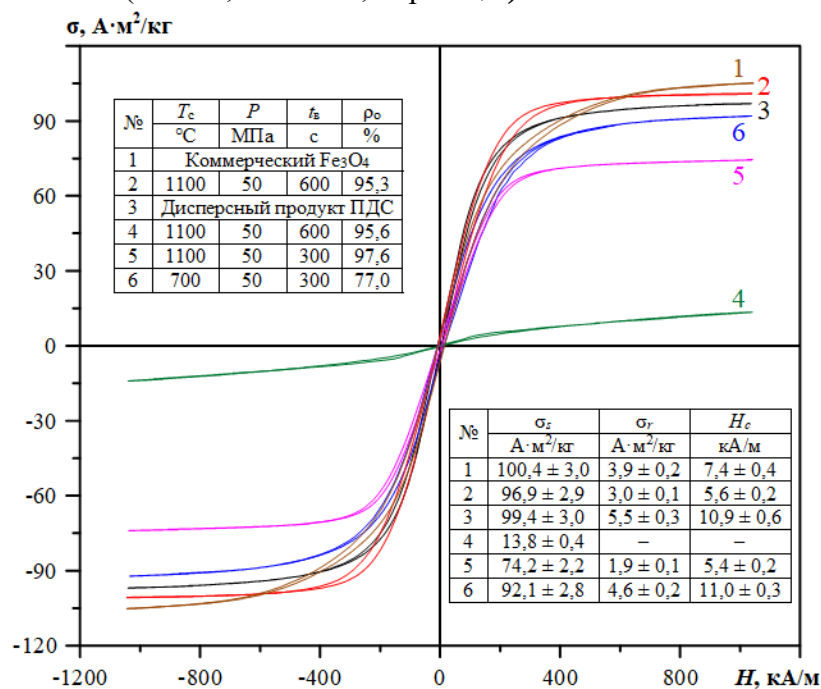
На рис. 13 приведены зависимости  $\sigma = f(H)$  для разных исследуемых образцов, включая: 1) коммерческий порошок  $Fe_3O_4$  со схожим морфологическим строением частиц; 2) объемный образец на его основе; 3) дисперсный продукт ПДС; 4-6) объемные образцы из продуктов ПДС, полученные при разных режимах спекания. Установлено что ИПС коммерческого  $Fe_3O_4$  со схожим кристаллическим строением частиц в отмеченных условиях приводит к формированию достаточно плотных образцов ( $\rho_o > 95,0$  %) с намагниченностью насыщения  $\sigma_s = 96,9$  А·м<sup>2</sup>/кг (образец 2), достигающей приблизительно

Сохранение исходной структуры позволяет минимизировать фазовые превращения и получить образец с практически идентичным содержанием фазы  $Fe_3O_4$  относительно продукта ПДС (рис. 12).

Увеличение  $T_c$  до 900 °C позволяет существенно повысить  $\rho_o$  до 91,1 % (табл. 7), но приводит к нежелательным фазовым превращениям магнетита в вюстит, по всей видимости, также вызванным наличием примесных элементов в составе исходных дисперсных продуктов ПДС.

Отмеченные особенности изменения фазового состава и структуры объемных образцов, наблюдаемые при изменении режимов ИПС продуктов ПДС, оказывают существенное влияние и на конечные магнитные характеристики.

97 % от  $\sigma_s$  исходного дисперсного материала (образец 1). Компактирование продуктов ПДС при схожих параметрах  $T_c$ ,  $P$  и  $t_b$  (образец 4) приводит к фазовым превращениям  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ , что сказывается на переходе материала в парамагнитное состояние, отсутствии насыщения, как такового, и потери материалом своих исходных магнитных свойств ( $\sigma_s = 99,4 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ , образец 3).



**Рис. 13** – Зависимости  $\sigma = f(H)$  для разных образцов, полученных в отмеченных условиях, с результатами оценки магнитных характеристик: 1) Коммерческий порошок  $Fe_3O_4$  2) Объемный образец на его основе; 3) Дисперсный продукт ПДС 4-6) Объемные образцы на его основе

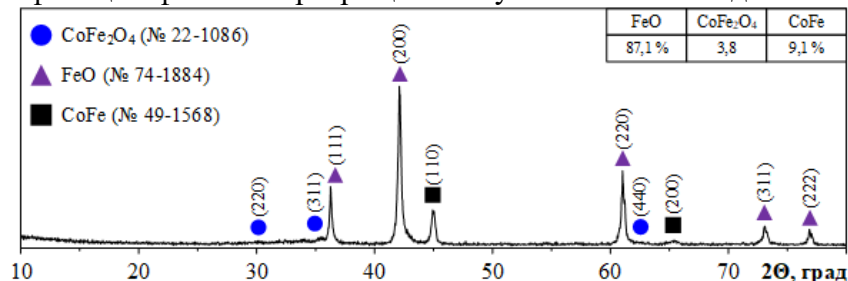
При этом намагниченность насыщения достигает величины  $\sigma_s = 92,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ , что составляет ~93 % от исходной намагниченности дисперсного продукта ПДС, но существенно уменьшается  $\rho_0$  до 77,0 %, что не позволяет рассматривать дальнейшие применения такого высокопористого материала, но свидетельствует о принципиальной возможности достижения высоких магнитных свойств при компактировании материалов, полученных разработанным способом. Совокупность представленных данных обуславливает необходимость введения спекающих добавок, чтобы сохранить высокие физико-механические свойства без существенной потери магнитных свойств.

Введение кобальта в кристаллическую решетку железа является известными способом сохранения высоких параметров удельной намагниченности насыщения и повышения коэрцитивной силы, что находит отражение при изготовлении из таких материалов, например, записывающих магнитных устройств. Согласно литературным данным формирование плотной керамики на основе феррита кобальта  $CoFe_2O_4$  становится возможным уже при температурах спекания 700-1100 °C. Отмеченные особенности послужили основанием для выбора кобальта в качестве спекающей добавки для получения высокоплотной керамики на основе продуктов ПДС с высоким содержанием  $Fe_3O_4$  и сохранением магнитных свойств.

Прямая добавка кобальта к порошку ПДС в количестве, обеспечивающем требуемое молярное соотношение  $Co:Fe = 1:2$ , без дополнительной активации и спекание такой смеси методом ИПС при параметрах при  $T_c = 1100 \text{ °C}$ ,  $P = 50 \text{ МПа}$ ,  $t_b = 300 \text{ с}$  позволило

Варьирование параметров спекания в части изменения времени изотермической выдержки до  $t_b = 300 \text{ с}$  позволяет снизить интенсивность фазовых превращений, но не предотвращает их полностью. Объемный образец с приблизительно одинаковым массовым содержанием  $Fe_3O_4$  и  $FeO$  характеризуется достаточно высокой относительной плотностью  $\rho_0 = 97,6 \text{ %}$ , но более низкими значениями  $\sigma_s = 74,2 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  (образец 5). Сохранить исходный фазовый состав и, соответственно, высокие магнитные характеристики возможно только в случае снижения температуры спекания  $T_c$  до 700 °C (образец 6).

получить образец с высокой относительной плотностью ( $\rho_0 = 95\%$ ). Однако результаты качественной и количественной оценки методом РФА (рис. 14) показали, что прямое введение Co не позволяет осуществить реакционное спекание и синтезировать материал ожидаемого состава  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Массовый выход данной фазы в отмеченных условиях не превысил 4 %. Более того, присутствие металлического кобальта способствовало интенсификации фазовых превращений и увеличению выхода  $\text{FeO}$ .



**Рис. 14** – Результаты РФА объемного образца, полученного в процессе ИПС продукта ПДС с прямой добавкой кобальта в реакцию зону

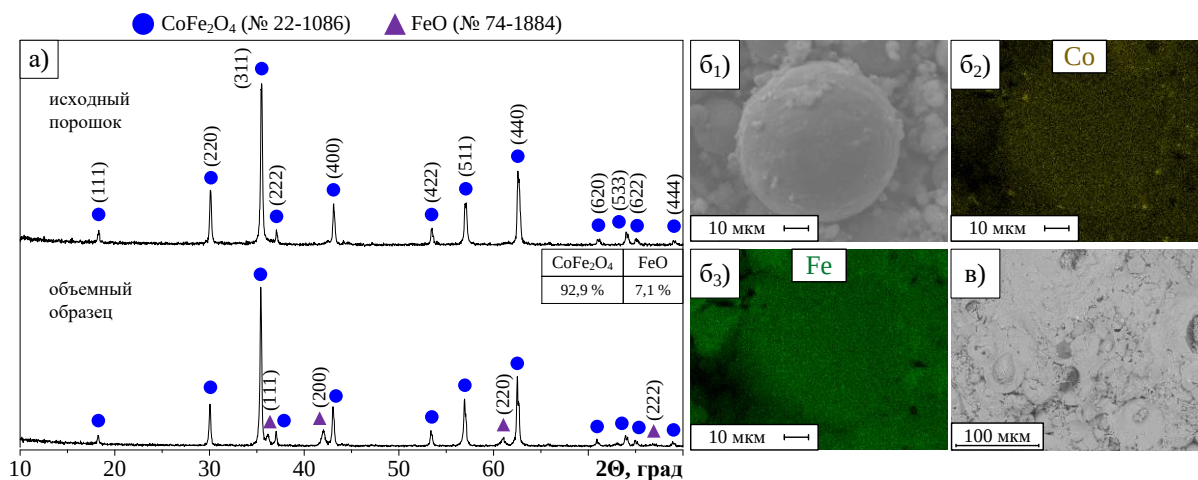
Принимая во внимание обнаруженные особенности, заключающиеся в невозможности формирования требуемого состава указанным способом, предложено осуществить пробоподготовку исходной шихты процесса ИПС путем высокоэнергетического воздействия в импульсной плазменной струе дугового разряда с использованием метода плазмосинтеза. Для этого металлический порошок кобальта размещался в канале формирования плазменной структуры КМПУ (рис. 1) поверх разрушаемой углеродной токопроводящей перемычки. Масса засыпки порошкообразного кобальта составила 0,8 г и была ограничена только геометрическими параметрами КФПС, принятыми за оптимальные. С учетом массы засыпки Co подобраны зарядные параметры накопителя ( $U_3 = 2,5$  кВ,  $C_3 = 14,4$  мФ и  $W_3 = 45$  кДж), обеспечивающие необходимую электроэрозионную наработку железа для формирования требуемой стехиометрии  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

В указанных условиях реализация процесса ПДС привела к формированию дисперсного материала, фазовый состав которого согласно данным РФА (рис. 15, а) характеризуется наличием только максимумов, соответствующих кристаллической фазе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (кубическая сингония, пространственная группа  $Fd3m$ ), что позволяет утверждать о полной возгонке плавкой перемычки и реализации плазмохимической реакции окисления железо- и кобальтсодержащей плазмы с образованием феррита кобальта. Синтезируемые микронные частицы также характеризуются сферической формой и согласно данным энергодисперсионного анализа с картированием по элементам содержат только металлы Co и Fe (рис. 15, б1-б3).

С учетом формирования необходимой кристаллической структуры уже на этапе ПДС искровое плазменное спекание такого продукта предложено осуществлять при более низкой температуре спекания  $T_c = 900$  °С, которая является наиболее распространенной в работах, посвященных проблеме компактирования объемных керамических материалов на основе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . В результате получен объемный образец с величиной относительной плотности  $\rho_0 = 92,3\%$ . Согласно данным растровой электронной микроскопии, в силу использования меньшей температуры спекания  $T_c$  не удалось достичь формирования высокоплотной структуры (рис. 15, в), поскольку идентифицируется присутствие исходных полых сферических микрочастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , границы которых четко прослеживаются на микроснимке. Такие особенности строения благоприятно влияют на сохранение исходного фазового состава, что может свидетельствовать об отсутствии фазовых превращений. Данное наблюдение подтверждается результатами РФА (рис. 15, а), где выход кристаллической фазы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в составе объемного образца достигает более

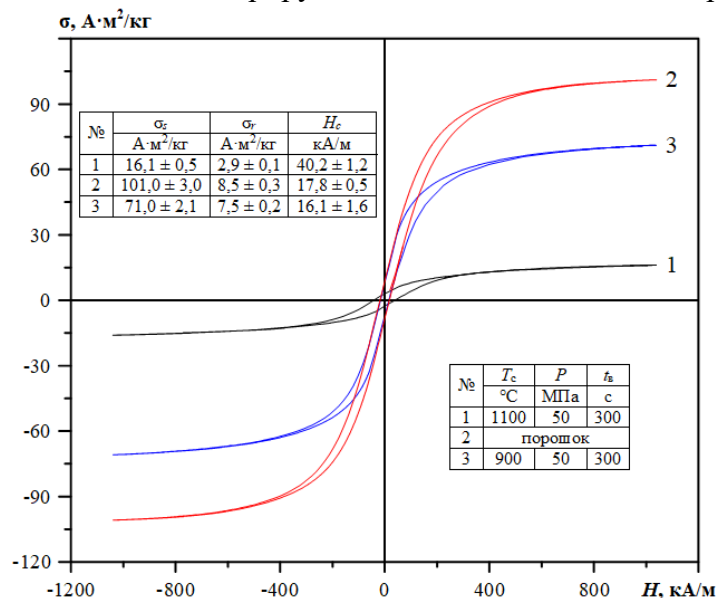


90 мас. %. Небольшое присутствие FeO, по всей видимости, обусловлено восстановлением материала частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ходе высокотемпературного нагрева, присутствие которых обнаружилось при проведении энергодисперсионного анализа методом картирования.



**Рис. 15** – Результаты РФА дисперсного продукта ПДС в системе Co-Fe-O и объемного образца на его основе (а), микроснимки характерных частиц порошка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с картированием по элементам (б<sub>1</sub>-б<sub>3</sub>) и РЭМ-снимок микроструктуры керамики (в)

Сравнение магнитных свойств путем построения зависимостей  $\sigma = f(H)$  (рис. 16) свидетельствует о том, что прямое реакционное спекание продукта ПДС на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с введением добавок кобальта (образец 1) приводит к формированию парамагнитного материала, что обусловлено фазовыми превращениями и доминированием FeO в составе конечного объемного образца. Данный материал характеризуется низкими значениями  $\sigma_s$ , хоть и демонстрирует повышенное значение коэрцитивной силы  $H_c$ .



**Рис. 16** – Зависимости  $\sigma = f(H)$  для исследуемых образцов, полученных в отмеченных условиях ИПС, с результатами оценки магнитных характеристик: 1) Объемный образец, полученный из смеси металлического кобальта и порошка ПДС на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2) Дисперсный порошок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , полученный методом ПДС; 3) Объемный образец из дисперсного продукта ПДС на основе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Отличительной особенностью дисперсного продукта ПДС, полученного при введении кобальта в канал формирования плазменной структуры в виде плавкой перемычки (образец 2), является достижение крайне высоких показателей по намагниченности насыщения  $\sigma_s = 101,0 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ , что не свойственно для ферритов кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , характеризующихся в литературе гораздо меньшими величинами до  $80 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ . Такое поведение материала в магнитном поле может быть обусловлено обнаруженным присутствием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с более высокими магнитными свойствами. Тем не менее, даже с учетом

присутствия небольшого количества магнетита в дисперсном материале, которое косвенно можно оценить по величине выхода FeO в объемном образце (из-за обнаруженных ранее особенностей фазовых превращений), полученное значение  $\sigma_s = 101,0 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  является близким к эталонному для феррита кобальта и может объясняться только особенностями строения частиц и анизотропией формы.

ИПС дисперсного  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , полученного методом ПДС, и сопутствующие структурные и фазовые изменения, приводящие к росту зерна и появлению парамагнитной фазы FeO, влияют на снижение  $\sigma_s$  итогового образца до уровня  $71,0 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  (образец 3). Полученные значения находятся на уровне лучших величин, представленных в литературе, посвященной вопросам получения феррита кобальта в виде объемных керамических изделий. Это свидетельствует о перспективности высокоэнергетической обработки и формирования в едином процессе плазмодинамического синтеза порошков феррита кобальта для их дальнейшего применения в качестве исходной шихты процесса искрового плазменного спекания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ получения дисперсных оксидов железа с преимущественным содержанием магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в системе плазмодинамического синтеза, основанной на использовании сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с железными электродами при истечении железосодержащей плазменной струи в газообразную среду  $\text{He}/\text{O}_2$ .

2. Разработан способ прямого плазмодинамического синтеза дисперсного феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при введении металлического кобальта в плазму дугового разряда путем формирования электрически плавкой перемычки между железными электродами сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозийного типа.

3. Разработана процедура седиментационного разделения порошков плазмодинамического синтеза в изопропиловом спирте, позволяющая выделять крупную фракцию размерами более 1 мкм, преимущественно представленную полыми сферическими частицами, содержание магнетита в которых может достигать до  $\sim 85 \text{ мас. \%}$  при использовании гелия в качестве инертного газа.

4. Определена предпочтительная конфигурация канала формирования плазменной структуры  $l_{\text{кфпс}} = 9,5 \text{ мм}$ , обеспечивающая высокую надежность инициирования дугового разряда, воспроизводимость процесса ПДС, КПД преобразования накопленной энергии в подведенную на уровне  $\sim 73 \%$  и общее снижение электродинамических нагрузок системы на  $\sim 35 \%$ .

5. Экспериментально определен оптимальный диаметр ускорительного канала электрода-ствола ( $d_{\text{ук}} = 12 \text{ мм}$ ), использование которого приводит к снижению общих электродинамических нагрузок системы ПДС до  $\sim 80 \%$  в зависимости от начальных условий в сравнении с  $d_{\text{ук}} = 16 \text{ мм}$  и  $d_{\text{ук}} = 22 \text{ мм}$  при сохранении высоких удельных значений электроэрозионной наработки и общей массы дисперсного продукта синтеза.

6. Многоимпульсный режим электропитания коаксиального магнитоплазменного ускорителя обеспечивает снижение общих электродинамических нагрузок на основные узлы системы в  $\sim 2$  раза при повышении электроэрозионной наработки и массы дисперсного продукта более чем в 4 раза.

7. Определены условия и параметры искрового плазменного спекания, обеспечивающие формирование объемных образцов из дисперсных продуктов плазмодинамического синтеза с доминированием магнитной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и сохранением высокой намагниченности насыщения  $\sigma_s > 92 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ .

## **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Статьи в журналах, рекомендованных ВАК**

1. Циммерман А.И., Шаненков И.И., Насырбаев А.Р., Никитин Д.С., Сивков А.А. Влияние конфигурации электродной системы коаксиального магнитоплазменного ускорителя на процесс формирования и развития дугового разряда // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 8. – С. 39-50.
2. Никитин Д.С., Насырбаев А., Циммерман А.И., Шаненков И.И., Сайгаш А.С., Сивков А.А. Формирование композитов с алюминиевой матрицей, армированных наночастицами карбида вольфрама // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 3. – С. 124-136.
3. Шаненков И.И., Никитин Д.С., Насырбаев А., Циммерман А.И., Шаненкова Ю.Л., Власов А.В., Пак А.Я., Сайгаш А.С. Искровое плазменное спекание объемных материалов на основе SiC из углеродистого остатка термической переработки рисовой шелухи // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 4. – С. 22-33.

### **Статьи в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus**

4. Tsimmerman A.I., Shanenkov I.I., Sivkov A.A., Ivashutenko A.S., Nassyrbayev A.R., Vlasov V.A. Effect of the Type of Inert Gas on the Plasma Dynamic Synthesis of Iron Oxides // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2022. – Т. 86. – № 10. – С. 1224-1229.
5. Shanenkov I.I., Sivkov A.A., Tsimmerman A.I., Nikitin D.S., Tabakaev R.B. Plasma Dynamic Synthesis of Metal Oxides in a Carbon Dioxide Medium in the Ti–O and Fe–O Systems // Inorganic Materials: Applied Research. – 2023. – Т. 14. – № 3. – С. 656–662
6. Shanenkov I.I., Ivashutenko A.S., Sivkov A.A., Vympina Y.N., Shanenkova Y.L., Tsimmerman A.I. Studying the Photocatalytic Activity of Iron Oxides Synthesized by Plasma Dynamic Method // 2020 7<sup>th</sup> International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – 2020. – С. 1314-1318.
7. Shanenkov I.I., Tsimmerman A.I., Nassyrbayev A.R., Nikitin D.S., Tabakaev R.B., Sivkov A.A. Plasma dynamic synthesis of dispersed metal oxide materials in CO<sub>2</sub> medium // Ceramics International. – 2023. – Т. 49. – № 21. – С. 34232-34247.
8. Shanenkov I., Nikitin D., Nassyrbayev A., Vympina Y., Tsimmerman A., Sivkov A. Plasma Dynamic Synthesis of Dispersed Cu/SiC Composites with a Controlled Phase Composition // Metals and Materials International. – 2024. – Т. 30. – № 3. – С. 814-831.

### **Авторские свидетельства и патенты**

9. Способ получения нанокристаллической эпсилон-фазы оксида железа: пат. 2752330 Рос. Федерация: МПК С 01 G 49/06, С 30 В 30/02 / Шаненков И.И., Сивков А.А., Циммерман А.И., Никитин Д.С., Ивашутенко А.С.; заявитель и патентообладатель Нац. исслед. политехн. ун-т. – № 2021101786; заявл. 27.01.21; опубл. 26.07.21, Бюл. № 21.
10. Устройство для получения нанокристаллической эпсилон-фазы оксида железа: пат. 2753182 Рос. Федерация: МПК С 01 G 49/06, С 30 В 30/02 / Шаненков И.И., Сивков А.А., Циммерман А.И., Никитин Д.С., Ивашутенко А.С.; заявитель и патентообладатель Нац. исслед. политехн. ун-т. – № 2021101846; заявл. 28.01.21; опубл. 12.08.21, Бюл. № 23.
11. Способ получения магнетита: пат. 2795776 Рос. Федерация: МПК С 01 G 49/08, С 01 В 13/28 / Шаненков И.И., Циммерман А.И., Насырбаев А.Р., Никитин Д.С., Сивков А.А.; заявитель и патентообладатель Нац. исслед. политехн. ун-т. – № 2022121728; заявл. 10.08.22; опубл. 11.05.23, Бюл. № 14.



### Материалы конференций

12. Циммерман А.И., Шаненков И.И., Щербаков Н.В. Исследование возможности управления характеристиками дисперсного материала системы Fe-O в процессе плазмодинамического синтеза // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов». – М.: МАКС Пресс, 2021. – № 38(4). – С. 61.

13. Циммерман А.И., Шаненков И.И. О влиянии геометрических параметров электродной системы коаксиального магнитоплазменного ускорителя на процесс плазмодинамического синтеза оксида железа // Материалы Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы». – Севастополь: Севастопольский государственный университет, 2021. – С. 60-62.

14. Циммерман А.И., Шаненков И.И. Влияние геометрии центрального электрода на процесс плазмодинамического синтеза оксида железа // Сборник тезисов IX Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». – М.: Университет науки и технологий МИСИС, 2021. – С. 185.

15. Циммерман А.И., Шаненков И.И. Влияние газовой атмосферы в камере-реакторе на продукт плазмодинамического синтеза в системе Fe-O // Сборник тезисов XXXVIII Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Сибирский теплофизический семинар». – Новосибирск: Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 2022. – С. 260.

16. Циммерман А.И., Шаненков И.И., Насырбаев А.Р. Особенности получения магнетита плазмодинамическим методом в среде различных газов // Сборник трудов III Международной конференции «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур». – Казань: Бук, 2022. – С. 304-306.

17. Циммерман А.И., Шаненков И.И., Насырбаев А.Р. Особенности получения эпсилон-фазы оксида железа плазмодинамическим методом // Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: Томский политехнический университет, 2023. – Т. 2. – С. 591-592.

18. Циммерман А.И., Шаненков И.И. Синтез дисперсных металлооксидных материалов в плазме дугового разряда в среде углекислого газа // Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2023. – С. 243.

19. Циммерман А.И., Шаненков И.И. Влияние концентрации кислорода в камере-реакторе на продукт плазмодинамического синтеза в системе Fe-O // Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2023. – С. 189.

20. Циммерман А.И., Шаненков И.И., Насырбаев А.Р. Оптимизация метода плазмодинамического синтеза оксидов железа // Тезисы докладов XXI Молодежной научной конференции «Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение». – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023. – С. 236.