

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Циммерман Александр Игоревич

Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа на основе магнетита и
получение объемных высокомагнитных материалов

2.4.4 – Электротехнология и электрофизика
1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Сивков Александр Анатольевич

Научный консультант
кандидат технических наук
Шаненков Иван Игоревич

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	11
1.1 Структурные особенности кристаллических фаз оксидов железа	11
1.2 Применение, свойства и методы синтеза оксидов железа.....	16
1.2.1 Гидро- и сольвотермальный синтез	18
1.2.2 Золь-гель метод	19
1.2.3 Метод соосаждения	21
1.2.4 Анодирование.....	22
1.2.5 Атомно-слоевое осаждение	23
1.2.6 Механосинтез	23
1.3 Получение объемных изделий из оксидов железа.....	25
1.4 Выводы по главе.....	28
Глава 2. Методика проведения экспериментальных и аналитических исследований	30
2.1 Экспериментальная установка и основные элементы системы плазмодинамического синтеза.....	30
2.1.1 Емкостной накопитель энергии.....	31
2.1.2 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель	33
2.1.3 Камера-реактор.....	35
2.2 Методика получения объемных керамических образцов методом искрового плазменного спекания	36
2.3 Методики аналитических исследований прекурсоров, дисперсных продуктов синтеза и объемных керамических образцов	39
2.4 Методика измерения основных магнитных характеристик дисперсных и керамических образцов	40
Глава 3. Оптимизационные исследования плазмодинамического синтеза оксидов железа	43
3.1 Исследование влияния конфигурации электродной системы коаксиального магнитоплазменного ускорителя на процесс плазмодинамического синтеза.....	43

3.1.1 Исследование влияния длины канала формирования плазменной структуры на энергетические параметры процесса синтеза	44
3.1.2 Определение оптимального диаметра ускорительного канала электрода-ствола.....	50
3.2 Исследование влияния параметров газовой среды камеры-реактора на характеристики синтезируемого продукта.....	58
3.2.1 Исследование влияния объема камеры-реактора	58
3.2.2 Исследование влияния давления в камере-реакторе.....	59
3.3 Исследование влияния параметров газовой среды в многоимпульсном режиме работы системы	64
3.3.1 Исследование влияния давления газовой среды в многоимпульсном режиме работы системы.....	64
3.3.2 Исследование влияния концентрации кислорода в составе газовой среды в многоимпульсном режиме работы системы	68
3.4 Выводы по главе.....	72
Глава 4. Получение высокомагнитных дисперсных материалов на основе магнетита	74
4.1 Исследование влияния типа инертного газа на продукт плазмодинамического синтеза оксидов железа	75
4.2 Исследование магнитных характеристик продуктов синтеза	89
4.3 Выводы по главе.....	92
Глава 5. Получение объемных керамических образцов на основе магнетита методом искрового плазменного спекания	94
5.1 Искровое плазменное спекание коммерческих порошков магнетита.....	95
5.2 Искровое плазменное спекание порошков плазмодинамического синтеза.	104
5.3 Измерение магнитных характеристик объемных образцов.....	109
5.4 Плазмодинамический синтез феррита кобальта CoFe_2O_4 и искровое плазменное спекание объемных образцов на его основе	111
5.4 Выводы по главе.....	117
Заключение.....	119
Список литературы.....	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Магнитные материалы (магнетики) – это материалы, способные изменять свои характеристики под воздействием внешнего магнитного поля. Эта особенность обуславливает их применение в различных областях науки и техники, включая медицину, электронику, энергетику, химию, физику и др. Одним из самых распространенных магнитных материалов, известных человечеству, является оксид железа (II, III) Fe_3O_4 (магнетит), который встречается в природе в виде черного минерала в составе горных пород. Большое распространение магнетит получил в последнее время в таких областях, как точечная доставка лекарств, магнитная гипертермия, магниторезонансная томография, каталитическая очистка воды, магнитная дефектоскопия в связи с проявлением 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, анодирование, атомно-слоевое осаждение и др., где возможно контролировать конечный размер частиц и добиваться перехода в суперпарамагнитное состояние.

Несмотря на достигнутые в последние десятилетия 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 не только ограничивает срок хранения таких материалов, но и препятствует использованию в некоторых областях, таких как радиопоглощение, энергетика, микроэлектроника, где требуется сохранение исходных высоких магнитных характеристик, например, намагниченности насыщения. Обеспечить достижение таких задач возможно за счет формирования микронных частиц размерами более 1 мкм. При этом отмечается положительное влияние поллой структуры 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, которые помимо контроля морфологии и размеров, должны обеспечивать регулирование фазового состава, возможность введение допантов и получение объемных материалов.

Ранее показано, что такие задачи могут быть реализованы методом плазмодинамического синтеза в высокоскоростной струе электроэрозионной железосодержащей плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем, истекающей в пространство камеры-реактора с кислородосодержащей атмосферой. Тем не менее в рассматриваемой системе требуется проведение оптимизационных исследований с целью повышения производительности метода, его надежности и выхода высокомагнитной фазы Fe_3O_4 , а также рассмотрения вопросов сохранения высоких магнитных свойств при компактировании продуктов плазмодинамического синтеза и формировании объемных образцов.

Степень разработанности исследования. Проблеме синтеза высокомагнитных дисперсных материалов на основе магнетита уделялось повышенное внимание в работах авторов: Ануват Сириват, Кришна Раджа, Джеймс Бейкер, Кай Сунь, Фэнхуа Чен, Цянь Гао 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, Роб Ван дер Ву, Майкл Гирсиг, Эгон Матиевич, Фрэнк Карузо и др. Большое вклад в развитие дуговых методов синтеза магнитных материалов внесли Масааки Нагацу, Руй Ху, Гурусами Шанмугавелаютам, 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 эпсилон-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 Fe_3O_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 Fe_3O_4 .

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

Научная новизна:

1. Разработан способ получения дисперсных оксидов железа с содержанием магнетита Fe_3O_4 более 70 мас. % в системе плазмодинамического синтеза.

2. Разработан способ плазмодинамического синтеза дисперсного феррита кобальта CoFe_2O_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 Fe_3O_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 дисперсного продукта синтеза.

4. Определены параметры газовой среды, обеспечивающие повышение коэффициента использования эродированного железа до $K_{\text{и}} = 0,84$ при плазмодинамическом синтезе оксидного продукта.

Методология и методы исследования. Получение дисперсного оксида железа осуществлялось методом плазмодинамического синтеза, основанного на работе коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Анализ порошкообразного продукта проводился следующими методами: рентгеновская дифрактометрия;

сканирующая электронная микроскопия; рентгенофлуоресцентная спектроскопия; динамическое рассеяние света. Консолидация порошкообразных продуктов проводилась методом искрового плазменного спекания. Основные магнитные характеристики определялись методом магнитометрии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При использовании сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя со стальными электродами, генерирующего высокоскоростную струю железосодержащей электроэрозионной плазмы, истекающую в смесевую газовую среду He/O_2 при соотношении парциальных давлений не менее 80/20 и не более 90/10, обеспечивается получение дисперсных оксидов железа с содержанием магнетита Fe_3O_4 более 70 мас. % при сферической форме частиц размерами до порядка 100 мкм.

2. При использовании сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя со стальными электродами и соединяющей их плавкой перемычки из спрессованного порошкообразного кобальта, генерирующего высокоскоростную Fe, Co-содержащую плазменную струю, истекающую в смесевую газовую среду Ar/O_2 при соотношении парциальных давлений 90/10, реализуется прямой плазмодинамический синтез дисперсного феррита кобальта CoFe_2O_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, $\text{Ar}/\text{O}_2 = 30 \text{ \%} / 70 \text{ \%}$), 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 дисперсных 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 Fe_3O_4 с высокой удельной намагниченностью насыщения $\sigma_s > 92$ А·м²/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.

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

Апробация работы: основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях и симпозиумах: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020), Международная научно-практическая конференция «Перспективные технологии и материалы» (Севастополь, 2021), IX Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2021), XXXVIII Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2022), III Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (Казань, 2022), XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023), XXI Молодежная научная конференция «Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение» (Санкт-Петербург, 2023) и др.

По теме диссертационной работы опубликовано 17 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК по научной специальности 2.4.4, 5

статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также 3 патента на изобретение.

Диссертационные исследования выполнены при реализации работ по тематике Государственного задания № FEWZ-2024-0013 (Научно-технические основы и прикладные решения ресурсоэффективной термической переработки органического сырья с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью для энергетической, металлургической и сельскохозяйственной отраслей) в части получения полифункциональных катализаторов СВЧ-пиролиза биомассы на основе высокомагнитных фаз оксидов железа, а также по гранту «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий по теме «Разработка материалов на основе дисперсных оксидов железа для использования в качестве активного компонента гемостатических средств».

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Структурные особенности кристаллических фаз оксидов железа

Железо является вторым после алюминия наиболее распространенным металлом на нашей планете и встречается в природе в форме оксида. Существует шесть наиболее известных модификаций оксидов железа (вюстит FeO , магнетит Fe_3O_4 , гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, бета-фаза $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и эпсилон-фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а также три малоизученные кристаллические фазы (дзета-фаза $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, дельта-фаза $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и мю-фаза $\mu\text{-Fe}_2\text{O}_3$), каждая из которых обладает своими особыми функциональными свойствами, обуславливающими их применение в различных сферах деятельности [1–7]. Физические свойства оксидов железа очень разные, например, магнетит и маггемит имеют высокую намагниченность насыщения [8], эпсилон-фаза обладает значительной коэрцитивной силой (до $2,2 \cdot 10^6$ А/м при комнатной температуре) среди других оксидов [9–11], гематит используется в фотокатализе [12–14]. На рисунке 1.1 приведена обобщенная схема, иллюстрирующая разнообразие известных соединений оксидов железа, в том числе стабильные, метастабильные, аморфные и атомные кластеры.

Для определения структуры и морфологии оксидов железа широко используются рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия и электронная микроскопия высокого разрешения в сочетании с электронной дифракцией [15]. Оксиды железа состоят из катионов железа со степенями окисления $2+$, $3+$ и $6+$ и анионов кислорода со степенью окисления $2-$, расположенных в узлах кристаллической решетки. Определяется кристаллическая структура оксидов железа расположением анионов, поскольку ионный радиус O^{2-} ($r = 0,140$ нм) больше, чем ионные радиусы катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} ($r = 0,082$ нм и $r = 0,065$ нм соответственно с координационным числом $k = 6$) [16–18]. Таким образом, степень упорядоченности ионов и размеры кристаллов варьируются в зависимости от условий, в которых они получены.

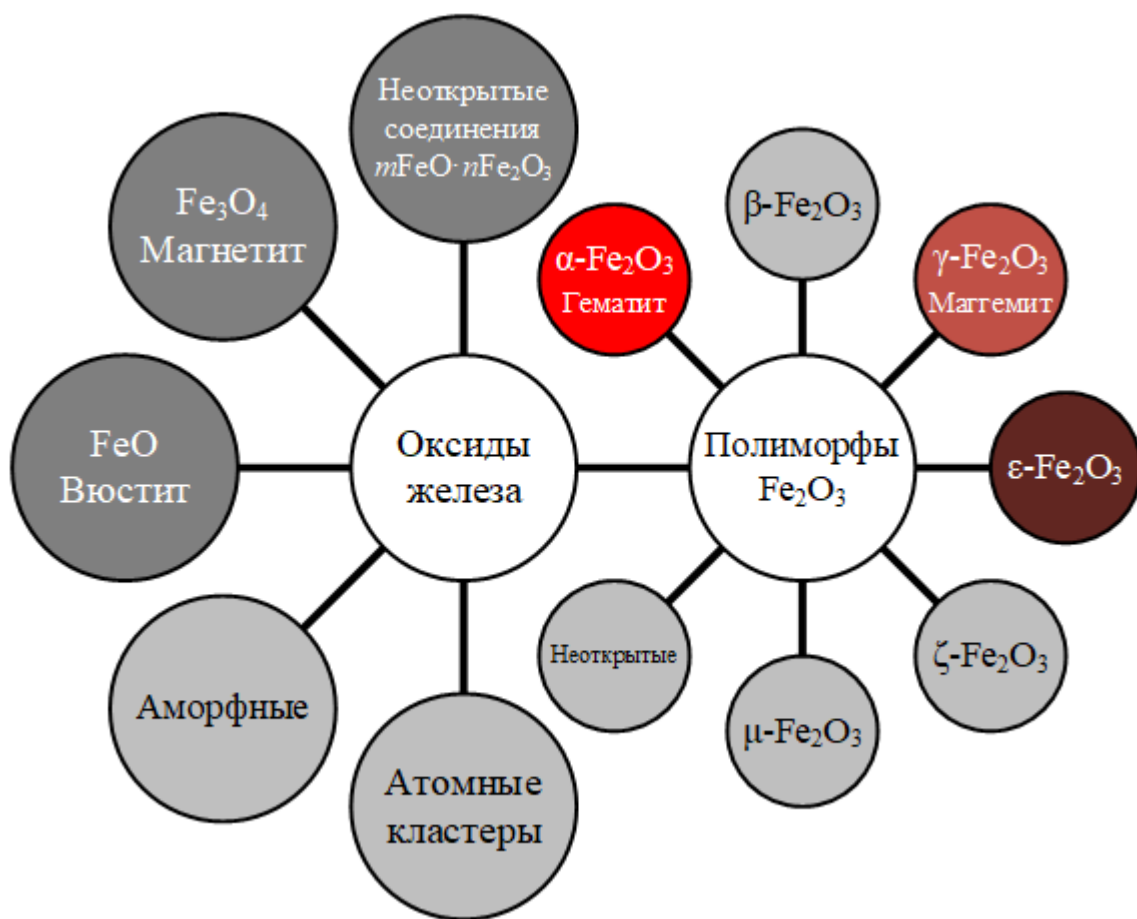


Рисунок 1.1 – Разнообразие стабильных (сплошная линия) и метастабильных (штриховая линия) оксидов железа

Помимо различных степеней окисления железа, Fe_2O_3 может быть стабильным или метастабильным в полиморфах, обозначаемых как α , β , γ , ϵ , ζ , δ и μ [3, 4, 7]. Полиморфизм в данном случае означает возможность существования соединения в двух или более твердых фазах, которые имеют разные кристаллические структуры и, следовательно, разные физические свойства.

Гематит, магнетит и вюстит близки по структуре, различаются только соотношениями ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в тесном кубическом скоплении ионов O^{2-} . Магнетит образуется, когда соотношение ионов $2+$ и $3+$ составляет 1:2 соответственно. Таким образом, связь различных оксидов железа в системе железо-кислород можно выразить через отношение ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в виде фазовой диаграммы [19], которую можно разделить на шесть фазовых зон справа налево (рисунок 1.2). Стоит отметить, что приведенная фазовая диаграмма не учитывает полиморфизмы оксидов железа [19].

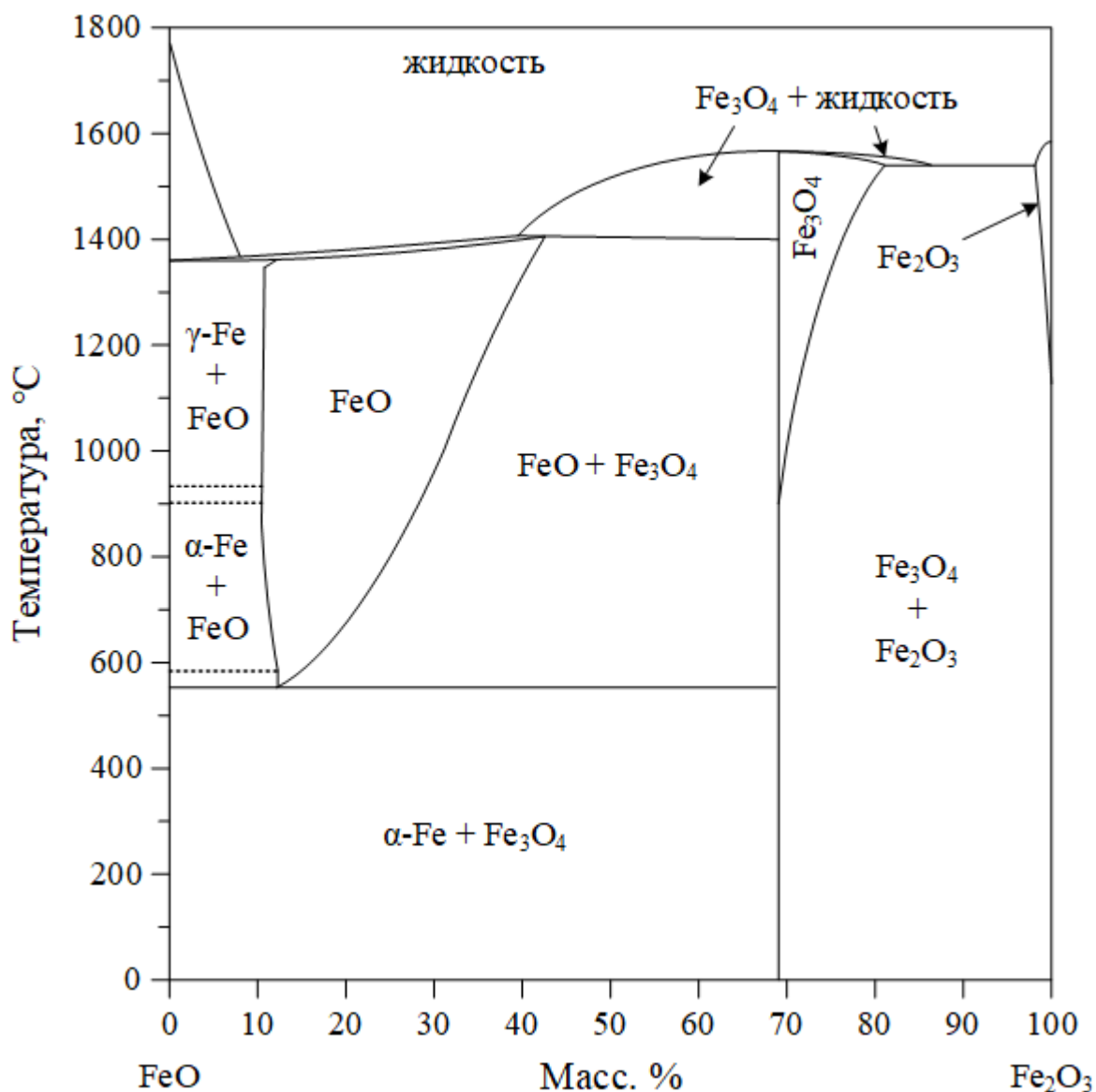


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы железо-кислород

Вюстит называют черным оксидом железа в связи с тем, что он является важным промежуточным продуктом при восстановлении железных руд. Известно, что FeO имеет кубическую структуру каменной соли с железом в степени окисления 2+ и может существовать в виде химически стабильной фазы только при низком давлении или давлениях выше 10 МПа. Вюстит имеет дефицит кислорода и является одним из трех чистых соединений железа, содержащих катионы Fe²⁺. В фазе FeO анионы O²⁻ находятся в плотноупакованной гранецентрированной кубической решетке вдоль направления [111] с поочередным расположением анионов и катионов. Вюстит принадлежит пространственной группе *Fm3m*

кубической сингонии с размерами элементарной кристаллической ячейки кристалла $a = 4,28 \div 4,31 \text{ \AA}$ [20].

Магнетит является железной рудой, представляющей собой черный ферримагнитный материал с кубической структурой шпинели и катионами железа со степенями окисления $2+$ и $3+$ и стехиометрическим соотношением $1:2$ [21]. Катионы Fe^{2+} и половина катионов Fe^{3+} занимают октаэдрические позиции, вторая половина катионов Fe^{3+} занимает тетраэдрические позиции [21], 32 аниона O^{2-} расположены вдоль направления $[111]$. Такое расположение ионов образует плотноупакованную гранецентрированную кубическую решетку ($a = 8,396 \text{ \AA}$), которая принадлежит к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ [22].

Оксид железа (III) представляет собой соединение, имеющее пять кристаллических модификаций: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Гематит и маггемит встречаются в природе в виде минералов, тогда как бета-, дзета- и эпсилон-фазы получают только искусственным путем [3, 23]. Слои анионов толщиной $0,23 \div 0,25 \text{ нм}$ располагаются в плотноупакованных структурах в определенном направлении, а катионы встраиваются в некоторые промежутки между анионными слоями, образуя различные кристаллические структуры [16–18].

Гематит является широко распространенным минералом кроваво-красного цвета и имеет ромбоэдрическую структуру типа корунда с железом в степени окисления $3+$ [24–26]. Для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характерны высокая термическая и химическая стабильность, а также слабое ферромагнитное или антиферромагнитное поведение при комнатной температуре и парамагнитное – при температурах выше 956 К (температура Нееля) [23]. Гематит имеет тригональную структуру с анионами O^{2-} , расположенными в плотноупакованной гексагональной кристаллографической системе вдоль направления $[001]$, а катионы Fe^{3+} регулярно занимают две трети октаэдрических междоузлий чередующимися слоями, образующими шестигранники [23, 24]. Каждый из анионов O^{2-} связан только с двумя катионами железа, что делает структуру электронно-нейтральной. Гематит относится к пространственной группе $R\bar{3}c$ ромбоэдрической сингонии с гексагональной решеткой, параметры ячейки которой равны $a = 5,0356 \text{ \AA}$ и $c = 13,7489 \text{ \AA}$ [21, 24].

Маггемит является магнитным материалом и встречается в природе в виде минерала красно-коричневого цвета, образованного в результате выветривания магнетита или после воздействия высокой температуры на другие оксиды железа в присутствии органического вещества [6]. Этот ферромагнитный материал легко намагничивается и легко реагирует на воздействие внешнего магнитного поля [23]. Наиболее распространенная процедура его синтеза включает дегидратацию гетита ($\alpha\text{-FeOH}$), что приводит к формированию гематита, который затем восстанавливают для получения магнетита (Fe_3O_4) и, наконец, окисляют до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При температурах выше 775 К данное соединение становится неустойчивым, превращаясь в гематит [23, 27]. Маггемит относится к пространственной группе $R\bar{4}_332$ кубической кристаллической решетки, параметр элементарной ячейки которой равен $a = 8,3474 \text{ \AA}$ [28].

Бета-фаза является редкой синтетической формой оксида железа, которая имеет объемноцентрированную кубическую структуру. В частности, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получают в процессе дегидроксилирования акаганеита ($\beta\text{-FeOOH}$) в высоком вакууме при температуре около 170 °С [23]. Эта фаза оксида железа является единственной, которая обладает парамагнитными свойствами при комнатной температуре. При температуре Нееля, ниже 119 К, она становится антиферромагнитной. Поскольку эта фаза оксида железа нестабильна, при нагревании она превращается в маггемит или в гематит [23].

Эпсилон-фаза оксида железа (III) представляет собой редкий полиморф и остается предметом активных исследований. Она является промежуточным звеном между $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [23] и существует только в наноразмерном виде. При изменении температуры демонстрирует различное магнитное поведение и магнитные свойства [23, 29, 30]. Основным вариантом получения является золь-гель метод, совмещенный с методом обратных мицелл. Известен также альтернативный способ, продемонстрированный в работе [31]. При температурном нагреве свыше 500 °С превращается в гематит в зависимости от начальных условий [32]. Эпсилон-фаза относится к пространственной группе $Pna2_1$ орторомбической сингонии с параметрами ячейки $a = 5,095 \text{ \AA}$, $b = 8,789 \text{ \AA}$ и $c = 9,437 \text{ \AA}$ [33].

Дзета-фаза, как и эILON, представляет собой еще не до конца изученную форму оксида железа. Тучек, Мачала и др. в работе [3] впервые показали возможность получения данной полиморфной модификации оксида железа (III) при обработке кубического β -Fe₂O₃ под давлением выше 30 ГПа. ζ -Fe₂O₃ способна выдерживать нагрузку до 70 ГПа без фазовых превращений и оставаться стабильной после сброса давления при комнатной температуре. Стабильность дзета-фазы непосредственно связана со свойствами прекурсора – наночастицами бета-фазы. ζ -Fe₂O₃ является антиферромагнетиком с температурой Нееля, равной 69 К, а также обладает электронными и оптическими свойствами. Дзета-фаза имеет моноклинную кристаллическую структуру с параметрами решетки $a = 9,683 \text{ \AA}$, $b = 10,000 \text{ \AA}$, $c = 8,949 \text{ \AA}$, $\beta = 101,10^\circ$.

1.2 Применение, свойства и методы синтеза оксидов железа

В настоящее время оксиды железа находят применение в основном в сталелитейной и пигментной промышленности [34]. Однако с развитием микро- и нанотехнологий появилось много других потенциальных применений, включая наноразмерную оптику и электронику, медицину и даже строительство [35–39]. В частности, наноразмерные оксиды железа могут являться каталитически активными материалами, абсорбентами для очистки сточных вод, покрытиями различного назначения [40], датчиками газа [41], смазками, устройствами магнитной записи [42] и хранения данных [43], тонерами и чернилами для ксерографии [44], контрастными агентами для магнитнорезонансной томографии, биосепараторами [45–47], катализаторами заживления ран, детекторами белков и др. [48, 49].

На сегодняшний день существует множество методов синтеза различных кристаллических фаз оксидов железа, которые позволяют управлять конечными свойствами, включая механические, химические, физические, оптические, электрические и магнитные [23]. Особое внимание уделяется способам получения наноматериалов, поскольку они демонстрируют улучшенные характеристики, отличные от материалов макроскопического масштаба, что, в основном, связано с поверхностными эффектами и квантовыми ограничениями [23]. Следует отметить,

что свойства и область применения наноматериалов зависят от метода и условия их получения.

В литературе упоминаются различные способы синтеза нано- и микроразмерных материалов, включая гидро- и сольвотермический, золь-гель, соосаждение, анодирование, атомно-слоевое осаждение, механический размол и др. [35], которые могут быть адаптированы и для получения оксидов железа разных размеров и морфологии. Однако, это требует проведения специализированной пробоподготовки и использования различных прекурсоров, стоимость которых может быть весьма существенной [36]. Таким образом, получение различных кристаллических фаз оксидов железа с требуемой дисперсностью и морфологией частиц, соответствующей конкретному практическому применению, по-прежнему остается сложной задачей [21].

Известно, что оксиды железа претерпевают разнообразные фазовые превращения при воздействии высоких температур и/или давлений [3], которые схематично показаны на рисунке 1.3. При нормальных атмосферных условиях гематит – наиболее стабильная модификация, поскольку является конечным продуктом преобразования других фаз оксидов или гидроксидов железа, следовательно, его легче всего синтезировать [23, 50]. Однако с развитием науки и техники растет интерес к области получения и применения магнитных наночастиц оксида железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [36].

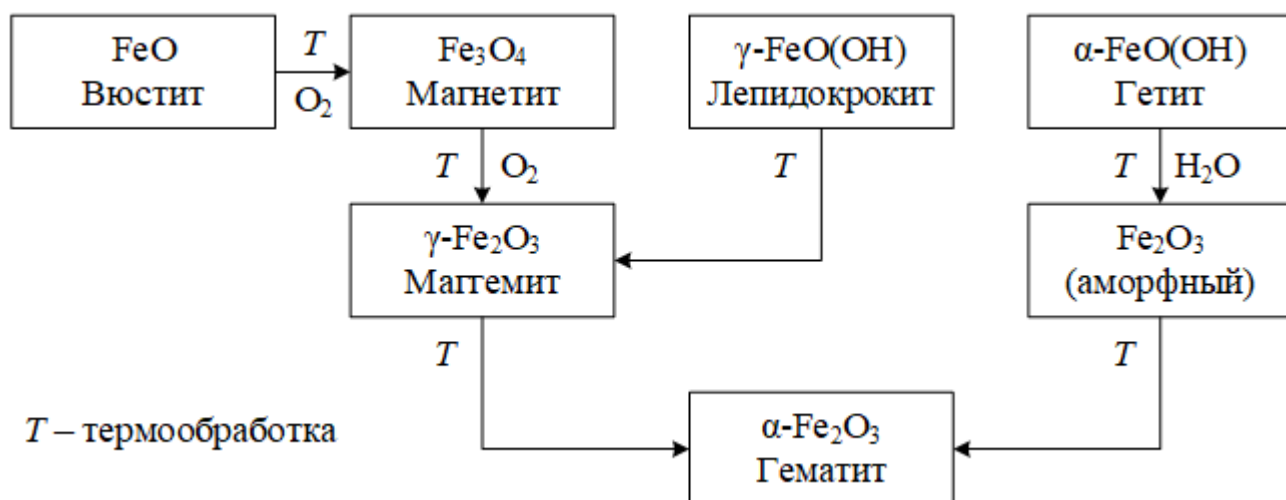


Рисунок 1.3 – Фазовые переходы оксида железа

В работе [36] Али, Зафар и др. отмечают, что из проанализированной ими литературы за последние несколько лет по синтезу магнитных наночастиц оксида железа около 90 % работ сообщают об использовании химических методов, 8 % – физических методов и 2 % – биологических. Далее будут описаны наиболее распространенные из них.

1.2.1 Гидро- и сольвотермальный синтез

Одними из наиболее популярных методов синтеза наночастиц с однородным размером кристаллитов являются гидротермальные реакции при относительно низких температурах. Это универсальный и экологически безопасный метод, который не требует использования органических растворителей или последующей обработки [35, 51].

Метод гидротермального синтеза определяется как любая гетерогенная реакция в присутствии водных растворителей или минерализаторов в условиях высокого давления и температуры [21]. Как правило, реакции проводят в обогреваемом реакторе или автоклаве при повышенном давлении до 15 МПа. При использовании воды в качестве растворителя этот метод известен как гидротермальный, а при использовании другого растворителя – как сольвотермический [35]. Метод основан на способности воды гидролизовать и дегидратировать соли металлов и образующихся при этом оксидов металлов низкой растворимости в водной фазе в условиях реакции, пересыщающих среду [36, 51]. Условия реакции благоприятствуют диффузии реагентов в воде и высокой скорости дегидратации, что приводит к быстрому зародышеобразованию и росту частиц [51].

Морфологию и размер частиц можно контролировать, изменяя условия синтеза и оптимизируя экспериментальные параметры за счет корректировки состава раствора и используемого растворителя или добавок, а также температуры, давления и времени реакции [35, 36, 52]. Высокие температуры приводят к более быстрому зародышеобразованию и росту метастабильных наночастиц [52]. Увеличение времени реакции и концентрации прекурсора приводят к увеличению размера частиц [36].

Гэ, Ши и др. в работе [53] показали возможность гидротермального синтеза высококристаллических наночастиц магнетита окислением $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в основном водном растворе при повышенных температуре и давлении. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали возможность регулирования среднего размера частиц от 15 до 31 нм в зависимости от условий реакции. Более мелкие наночастицы проявляют суперпарамагнитные свойства, а более крупные – ферромагнитные, что выражается в изменении величины удельной намагниченности насыщения от 53,3 до 97,4 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Чен, Гао и др. в работе [54] показали возможность синтеза додекаэдрических наноструктур магнетита из хлорида железа и этилендиаминтетрауксусной кислоты гидротермальным методом. Во время проведения эксперимента автоклав емкостью 50 мл выдерживали при 180 °C в течение 10 часов. По мере охлаждения автоклава до комнатной температуры осадок отделяли магнитом Nb-Fe-B и дважды промывали деионизированной водой и три раза этанолом. Затем собранные магнитные наночастицы высушивали при комнатной температуре в вакууме. Размер частиц при этом варьируется от 600 до 900 нм, а удельная намагниченность насыщения синтезированных частиц равна 44,1 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

1.2.2 Золь-гель метод

Золь-гель метод обычно применяется для синтеза оксидов посредством химических реакций с использованием алкоголятов металлов или их прекурсоров и последующей конденсацией, что приводит к диспергированию частиц оксидов металлов в коллоидном растворе, который затем высушивается путем удаления растворителя [35]. Как правило, в качестве растворителя используется вода, однако прекурсоры могут быть гидролизваны как кислотами, так и основаниями [55].

Преимуществами использования этого метода являются возможность масштабирования процесса изготовления сверхтонких порошков и контроля размера частиц и однородности продукта [35]. Тем не менее, метод имеет и недостатки, основными из которых являются необходимость последующей обработки продукта и загрязнение окружающей среды побочными продуктами реакций [55]. Влияние на размер и структуру частиц оксида железа в золь-гель

методе оказывают pH среды, природа и концентрация прекурсора, кинетика и температура реакции, процесс перемешивания [36, 55]. Известно, что более медленные и контролируемые скорости гидролиза способствуют образованию более мелких частиц [55]. Однако магнитные наночастицы железа имеют тенденцию к агломерации и образованию кластеров из-за их высокой поверхностной энергии. Стратегией предотвращения такой агломерации является нанесение различных покрытий, включая органические и неорганические материалы, такие как полимеры, биомолекулы, кремнезем, металлы и т. д. [23, 56].

Чанг, Чиуа и др. в работе [57] сообщили о получении тонких пленок Fe_3O_4 золь-гель методом. Для приготовления золя в течение 10 ч перемешивали соли железа (II) и (III), полидентатные лиганды и этанол, а затем осаждали с помощью центрифуги. Пленки ксерогеля получали вакуумной сушкой при температуре 40 °C в течение 1 ч, после чего спекали в атмосфере азота в течение 3 ч при 450 °C. Процесс осаждения и спекания повторяли для достижения многослойности. В результате получили пленки толщиной от 120 до 275 нм, причем более тонкие обладали лучшими магнитными свойствами.

Цуй, Лю и др. в работе [58] показали возможность синтеза монодисперсных нано- и микрочастиц гематита, маггемита и магнетита. За одну реакцию можно получить около 60 г образца с помощью низкотемпературной золь-гель процедуры. Путем изменения условий сушки получены различные фазы наночастиц оксида железа. Исходный раствор включал тетрагидрат хлорида железа (II) и оксид пропилен в этаноле. После зародышеобразования Fe_3O_4 наночастицы отделяли от раствора центрифугированием и высушивали при комнатной температуре. Наночастицы гематита изготовлены путем сушки на воздухе при 150 °C геля Fe_3O_4 , предварительно полученного выпариванием золя Fe_3O_4 . Наночастицы маггемита получали при сушке золя и спекании ксерогеля на воздухе при 100 и 150 °C соответственно.

Акбар, Имран и др. в работе [59] продемонстрировали синтез тонких пленок оксида железа золь-гель методом. В качестве прекурсора использовали нитрат железа, а в качестве растворителей воду и этиленгликоль. Приготовлены 3 разных

золя с $\text{pH} = 1$ (кислый), 7 (нейтральный) и 13 (основной). Показано, что при изменении водородного показателя золя возможен синтез тонких пленок магнетита, маггемита и гематита соответственно, что, в конечном итоге определяет магнитные свойства конечных продуктов.

1.2.3 Метод соосаждения

Метод соосаждения является одним из наиболее часто используемых, поскольку обладает такими преимуществами, как гомогенное перемешивание и контроль за стехиометрией, что позволяет получать материалы высокой чистоты [35, 36]. Основным недостатком метода является образование высокощелочных сточных вод, требующих последующей обработки и надлежащей утилизации [56]. Тип кристаллической фазы, размер и форма наночастиц оксида железа, синтезированных данным методом, зависят от различных параметров, таких как тип соли, ее концентрация, pH раствора, температура реакции и скорость перемешивания [23, 36, 56].

Наночастицы, полученные методом жидкофазного соосаждения, склонны к агрегированию. Для снижения поверхностной энергии в качестве диспергатора можно использовать анионные поверхностно-активные вещества [36, 55]. Также для стабилизации поверхность частиц может быть покрыта белками, крахмалами, неионогенными детергентами или полиэлектролитами [36].

Ким, Михайлова и др. в работе [60] изготовили суперпарамагнитные наночастицы магнетита методом соосаждения из водных растворов, содержащих ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , в атмосфере азота. Чтобы избежать нежелательного окисления синтезированного материала, наночастицы покрывали различными биосовместимыми защитными слоями из олеата натрия, крахмала и метоксиполиэтиленгликоля. Средний размер частиц составил $40 \div 50$ нм, а максимальная удельная намагниченность насыщения – не более $13,0 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

Ли, Чон и др. в работе [61] синтезировали наночастицы маггемита методом соосаждения ионов двух и трехвалентного железа в растворе щелочи капельным методом. Поскольку в естественном виде затруднительно контролировать размер наночастиц, который обычно зависит от геометрии исходных капель и времени

капания, авторы использовали пьезоэлектрическое сопло. В этом случае синтезированы частицы с узким распределением $3 \div 5$ нм, в то время как без использования сопла средний размер составил $5 \div 10$ нм. Максимальная удельная намагниченность насыщения таких материалов – $20,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при нормальных условиях.

1.2.4 Анодирование

Анодирование является методом электрохимического синтеза, используемым для обработки металлов. В нем, как правило, металл применяется в качестве анода электролизера, на который наносятся оксидные покрытия для улучшения характеристик поверхности. Структура и свойства образующихся оксидных слоев зависят от природы электролита, типа химической реакции и эксплуатационных параметров [62].

Рангараджу, Раджа и др. в работе [63] использовали анодирование фольги железа для синтеза вертикально ориентированных нанотрубок магнетита, маггемита и гематита. В экспериментальной методике использовали различные времена реакции (от 5 до 45 минут) и составы фторидных электролитов при постоянном потенциале (от 10 до 60 В). Показано, что увеличение рН приводит к образованию наноструктурированных гранулированных оксидных слоев, а снижение – к нанопористой структуре, которую можно в дальнейшем преобразовать в нанотрубки, регулируя величину приложенного потенциала и используя электролит на основе этиленгликоля. Последующая термическая обработка при 500°C приводит к образованию преимущественно гематита. Такие образцы с одним и двумя слоями нанотрубчатых оксидных структур были испытаны при моделировании солнечного освещения. При одном и том же значении потенциала двухслойная структура продемонстрировала в четыре раза более высокие значения фототока, чем однослойная структура.

Се, Гуо и др. в работе [64] получили ориентированные нанотрубки гематита и магнетита методом анодирования железной фольги при потенциалах $30 \div 50$ В. Синтезированные таким образом нанотрубки имели диаметр от 50 до 80 нм и длину от 2,7 до 3,6 мкм. Изменение условий реакции в процессе анодирования сильно

влияет на фазовый состав, морфологию и структуру образующегося слоя оксида железа. Обнаружено, что форма нанотрубок не изменилась после термической обработки в диапазоне температур от 300 до 600 °С, однако при более высоких температурах трубчатая структура переходит в пористую и при этом происходит фазовый переход магнетита в гематит.

1.2.5 Атомно-слоевое осаждение

Атомно-слоевое осаждение является широко используемым методом синтеза материалов в виде тонких пленок. Одной из главных причин развития данного метода стало применение для синтеза полупроводниковых материалов. Основным преимуществом является возможность регулирования осаждения в атомарном масштабе. Регулирование осуществляется за счет воздействия реагентов на подложку и самоограничивающихся поверхностных реакций, влияющих на формирование пленок [65].

Бахман, Цзин и др. в работе [66] показали возможность изготовления нанотрубок из оксида железа методом атомно-слоевого осаждения. Нанотрубки оксида железа с внешним диаметром от 50 до 150 нм и толщиной от 2 до 20 нм получают в виде упорядоченных массивов. Используя пористую мембрану из анодного оксида алюминия в качестве подложки, произведено осаждение слоев Fe_2O_3 со скоростью роста $0,26 (\pm 0,04) \text{ \AA}$ за цикл. Диапазон температур осаждения составлял от 130 до 170 °С. После осаждения нанотрубки обрабатывали в атмосфере H_2/Ar (5/95 %) при 400 °С и восстанавливали оксид железа (III) до магнетита Fe_3O_4 .

Шеффе, Аллендорф и др. [67] в работе показали возможность получения тонких пленок кристаллического маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ толщиной 2,5 нм на подложке из оксида циркония. Используя аналогичный цикл осаждения, Ян, Цинь и др. в работе [68] получили нанокомпозиты маггемита со средней толщиной слоя 3 нм на алюминиевой подложке из оксида графена.

1.2.6 Механосинтез

Механосинтез является технологическим процессом измельчения твердых тел, который прост в эксплуатации, но имеет целый ряд регулируемых параметров,

взаимосвязанных между собой [69, 70]. В ходе процесса температура может варьироваться от 30 до 600 °С [71–73], что очень перспективно для синтеза различных модификаций оксида железа.

Джай-Сун Ли, Чан-Су Ли и др. в работе [74] показали возможность получения маггемита методом механосинтеза. В качестве исходного материала использовали коммерческий порошок гематита чистотой 99,9 % со средним размером частиц 1 мкм. Размол проводили в атриторе из нержавеющей стали при скорости 300 об/мин в течение времени от 10 до 100 ч. Соотношение масс порошка и шарика составляло 1:50 при массе порошка 100 г. После измельчения в шаровой мельнице порошки помещали в сушильный шкаф на 24 ч при температуре 60 °С, а затем просеивали. Средний размер частиц, полученных таким методом, составил 15 нм при времени измельчения 100 ч. Синтез γ -Fe₂O₃ был подтвержден результатами мессбауэровской спектроскопии.

Чжао и Вэнь в работе [75] получили ϵ -Fe₂O₃ путем измельчения в шаровой мельнице наногидрата нитрата железа (III) Fe(NO₃)₃·9H₂O и гидрофильного нанокремнезема в паровой фазе с последующим отжигом. Утверждается, что метод прост и подходит для крупномасштабного производства ϵ -Fe₂O₃ в виде наночастиц, а также позволяет регулировать средний размер частиц и магнитные свойства наночастиц ϵ -Fe₂O₃ путем изменения концентрации нонагидрата нитрата железа (III). При большей концентрации последнего размер и коэрцитивная сила наночастиц ϵ -Fe₂O₃ увеличиваются. Максимальная удельная намагниченность насыщения таких материалов – не более 1,5 А·м²/кг.

Проведенный литературный обзор по вопросу синтеза магнетита, маггемита и эpsilon-фазы показал, что в настоящее время существует большое количество методов их получения, которые, конечно, имеют свои преимущества и недостатки. К недостаткам относятся высокая стоимость прекурсоров, энергозатратность технологии и многостадийность. Таким образом, поиск и развитие иных путей синтеза отмеченных кристаллических фаз является актуальной научно-технической задачей. Одним из возможных решений является применение плазмохимических методов, преимуществами которых являются низкая стоимость

прекурсоров, высокие температуры и скорости процесса синтеза, а также его одностадийность.

1.3 Получение объемных изделий из оксидов железа

Для дальнейшего применения синтезированных продуктов в промышленности, строительстве, искусстве, медицине и науке их преобразуют в объемные материалы. Традиционно это производят методом спекания. Однако высокотемпературное воздействие в процессе получения керамических образцов может привести к потере конечных свойств, например, из-за фазовых переходов или роста частиц. Поэтому проблема с выбором метода компактирования объемных материалов является актуальной в настоящее время.

При спекании оксидов железа основной проблемой являются относительно высокие значения удельной электропроводности (до 10000 См/м у магнетита и до 10 См/м у гематита), приводящие к недопустимому возрастанию потерь на вихревые токи при повышенных и высоких частотах (от десятков кГц) [76, 77]. Решением указанной проблемы может являться использование добавок с меньшей электропроводностью (например, оксиды кобальта, никеля, цинка и др.) [78–83].

Самым известным примером спекания является обжиг глиняной посуды, при котором глина приобретает новые свойства – прочность, жесткость и гидрофобность. Даже такой подход, как было обнаружено в археологических образцах, позволял древним людям синтезировать $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [84]. В настоящее время методы спекания подразделяют на традиционные и нетрадиционные. Традиционное спекание заключается в использовании простых атмосферных печей для доведения материала до определенной температуры посредством излучения и конвекции. К нетрадиционным методам относятся различные технологии, позволяющие сэкономить время за счет более высоких скоростей нагрева и энергию для ограничения экологического воздействия на окружающую среду. К таким методам относятся, например, микроволновое спекание, индукционное спекание, искровое плазменное спекание и др. [85, 86].

Наиболее перспективным из перечисленных нетрадиционных подходов является метод искрового плазменного спекания, который характеризуется

одновременным приложением давления к образцу и протеканием греющего импульсного тока через графитовую пресс-форму, а также через сам образец. Таким образом исходный порошок нагревается за счет внутреннего тепловыделения, обусловленного формированием искровых микрозарядов между частицами шихты, и внешнего температурного воздействия от протекания греющего импульсного тока через графитовую пресс-форму. Искровое плазменное спекание является эффективным методом получения мелкозернистых объемных ферритов при относительно низких температурах [87–91].

Мохаммед, Альбароди и др. в работе [92] показали возможность компактирования магнетита методом искрового плазменного спекания. Анализ образцов показал, что при постоянном токе увеличение толщины образца негативно влияет на намагниченность насыщения, коэрцитивную силу и максимальную относительную магнитную проницаемость. Измерения на переменном токе показали, что потери энергии из-за вихревых токов повышаются с увеличением толщины слоя магнетита и составляют существенную часть от общих потерь.

Следовательно, принципиально компактирование порошков магнетита методом искрового плазменного спекания возможно. Однако, несмотря на представленные результаты, в научной литературе встречается относительно мало работ по получению чистого Fe_3O_4 , что обусловлено известными трудностями, связанными с фазовыми превращениями при воздействии температуры [92–94]. Поэтому в основном применяется указанный выше подход, основанный на введении различных добавок и положительно влияющий на микроструктуру, магнитные свойства, плотность конечных изделий и их эксплуатационные характеристики.

Редди, Шакур и др. в работе [95] показали возможность получения объемных образцов феррита магния MgFe_2O_4 методом искрового плазменного спекания на установке Dr. Sinter SPS-1050 (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Япония). Наночастицы MgFe_2O_4 со средним размером 64 ± 3 нм, синтезированные золь-гель методом, спекались в различных режимах при давлениях до 50 МПа, температурах

до 900 °С, скорости нагрева 100 °С/мин и без изотермической выдержки. Полученный образец диаметром 10 мм и высотой 2 мм отжигали на воздухе 2 ч в диапазоне температур 500 ÷ 700 °С для удаления углеродных примесей. Установлено, что объемный материал, синтезированный при температуре 900 °С, характеризуется плотностью 4,539 г/см³, средним размером частиц 170 ± 13 нм и удельной намагниченностью насыщения 63,7 А·м²/кг.

Милло, Ле Галле и др. в работе [96] продемонстрировали возможность спекания на установке Dr. Sinter SPS-515S (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Япония) нанопорошка феррита кобальта, синтезированного методом соосаждения. После термообработки в течение 4 ч при температуре 600 °С наночастицы CoFe_2O_4 со средним размером 34 ± 1 нм спекались при давлении на образец 40 МПа, температурах до 800 °С, скорости нагрева 100 °С/мин и времени изотермической выдержки 5 мин. Наилучший из полученных образцов характеризуется средним размером частиц 133 нм и удельной намагниченностью насыщения 79,3 А·м²/кг.

Йенуш, Тополе и др. в работе [97] отметили возможность спекания композита на основе ферритов стронция и кобальта (90 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и 10 % CoFe_2O_4) при давлении 92 МПа и при температуре 900 °С с выдержкой 5 мин. В результате синтезированный образец имеет относительную плотность 93 % и удельную намагниченность насыщения 75,6 А·м²/кг.

Сун, Сонг и др. в работе [98] получили многокомпонентную ферритную керамику состава $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при давлении на образец 48 МПа и температурах спекания 850 ÷ 925 °С с изотермической выдержкой 5 мин. Наилучший образец, полученный при температуре 925 °С, характеризуется средним размером частиц 300 нм, относительной плотностью 95 % и удельной намагниченностью насыщения 84,4 А·м²/кг.

Как отмечалось ранее, метод искрового плазменного спекания позволяет получать объемные материалы при более низких температурах в сравнении с традиционным подходом. Так, например, в работе Вана, Гао и др. [99] показана возможность спекания традиционным методом порошков $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированных золь-гель методом, при температурах от 1150 до 1450 °С. В

результате полученные материалы имели удельную намагниченность насыщения не более $80 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Таким образом, на примере спекания порошков $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показаны преимущества искрового плазменного спекания над традиционным: применение более низкой температуры при спекании и более высокие значения удельной намагниченности насыщения получаемых объемных материалов.

Проведенный литературный обзор по вопросу искрового плазменного спекания оксидов железа показал, что получение чистого магнетита возможно, но весьма проблематично, вследствие чего основной стратегией является введение добавок ферромагнитных металлов с целью формирования структуры феррита. Это обуславливает выбор параметров спекания, которые в большинстве своем находятся в следующих диапазонах: температура спекания $700 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, давление прессования $40 \div 90 \text{ МПа}$ и время изотермической выдержки $0 \div 5 \text{ мин}$.

1.4 Выводы по главе

Особенности кристаллической структуры оксидов железа обуславливает их свойства и сферы практического применения. Большую актуальность приобретают высокомагнитные модификации оксида железа, а именно магнетит, маггемит и эпсилон-фаза. В настоящее время существует большое количество методов их синтеза, например, гидро- и сольвотермальный синтез, золь-гель метод, соосаждение, анодирование, атомно-слоевое осаждение, механический размол и др., которые, конечно, имеют свои преимущества и недостатки. К недостаткам относятся высокая стоимость прекурсоров, энергозатратность технологии и многостадийность. Поэтому поиск и развитие иных путей синтеза отмеченных кристаллических фаз является актуальной научно-технической задачей.

Ранее показана возможность получения ультрадисперсных оксидов железа альтернативным методом – плазмодинамическим синтезом в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы [100]. Данный метод позволяет в ходе одностадийного быстропротекающего процесса (менее 1 мс) реализовать получение различных кристаллических фаз оксидов железа с широким распределением по размерам. При этом отличительной особенностью являются низкие требования к прекурсoram. Стоит отметить, что исследовании [100] акцент

сделан на синтез ϵ -Fe₂O₃, несмотря на то, что приводятся доказательства получения, например, магнетита в массовом содержании не более 65 % при максимальной наработке дисперсного продукта не более 7 г.

Регулирование фазовым составом с позиции увеличения выхода Fe₃O₄ и массой конечного порошкообразного материала в рассматриваемой системе возможно за счет варьирования параметров газообразной среды и режимов генерации плазменной струи [101, 102]. Это должно оказывать влияние на конечные функциональные свойства продуктов синтеза, задача сохранения которых в объемном виде является актуальной с теоретической и практической точек зрения.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основные закономерности процесса плазмодинамического синтеза высокодисперсных оксидов железа с максимальным выходом фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы и конструктивное исполнение экспериментальной установки подробно рассмотрены в работе [100]. Главным отличием настоящего исследования является акцент на получение магнетита Fe_3O_4 в дисперсном и объемном виде, поскольку данная фаза обладает наибольшей намагниченностью насыщения среди существующих модификаций оксида железа и находит широкое применение в различных областях науки и техники. Решение поставленной задачи потребовало изменения режимов работы системы плазмодинамического синтеза и подбора оптимальных условий с позиции максимизации выхода Fe_3O_4 и минимизации электродинамических нагрузок при реализации наиболее критичных режимов с целью сохранения высоких эксплуатационных характеристик установки и ее ключевых компонентов.

2.1 Экспериментальная установка и основные элементы системы плазмодинамического синтеза

Исследования закономерностей процессов плазмодинамического синтеза (ПДС) ультрадисперсных материалов системы «железо-кислород» с максимальным содержанием Fe_3O_4 осуществлялось с использованием экспериментальной установки, принципиально состоящей из следующих основных узлов (рисунок 2.1): а) емкостной накопитель энергии (ЕНЭ) с пультом управления и контроля; б) коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) с железными электродами; в) герметичная рабочая камера-реактор (КР) с газовой системой, позволяющей варьировать параметры среды в части давления и компонентного состава. Зарядные характеристики ЕНЭ, конструкционные параметры КМПУ и условия газовой среды КР оказывают непосредственное влияние на процесс плазмодинамического синтеза и требуют проведения тщательных исследований.

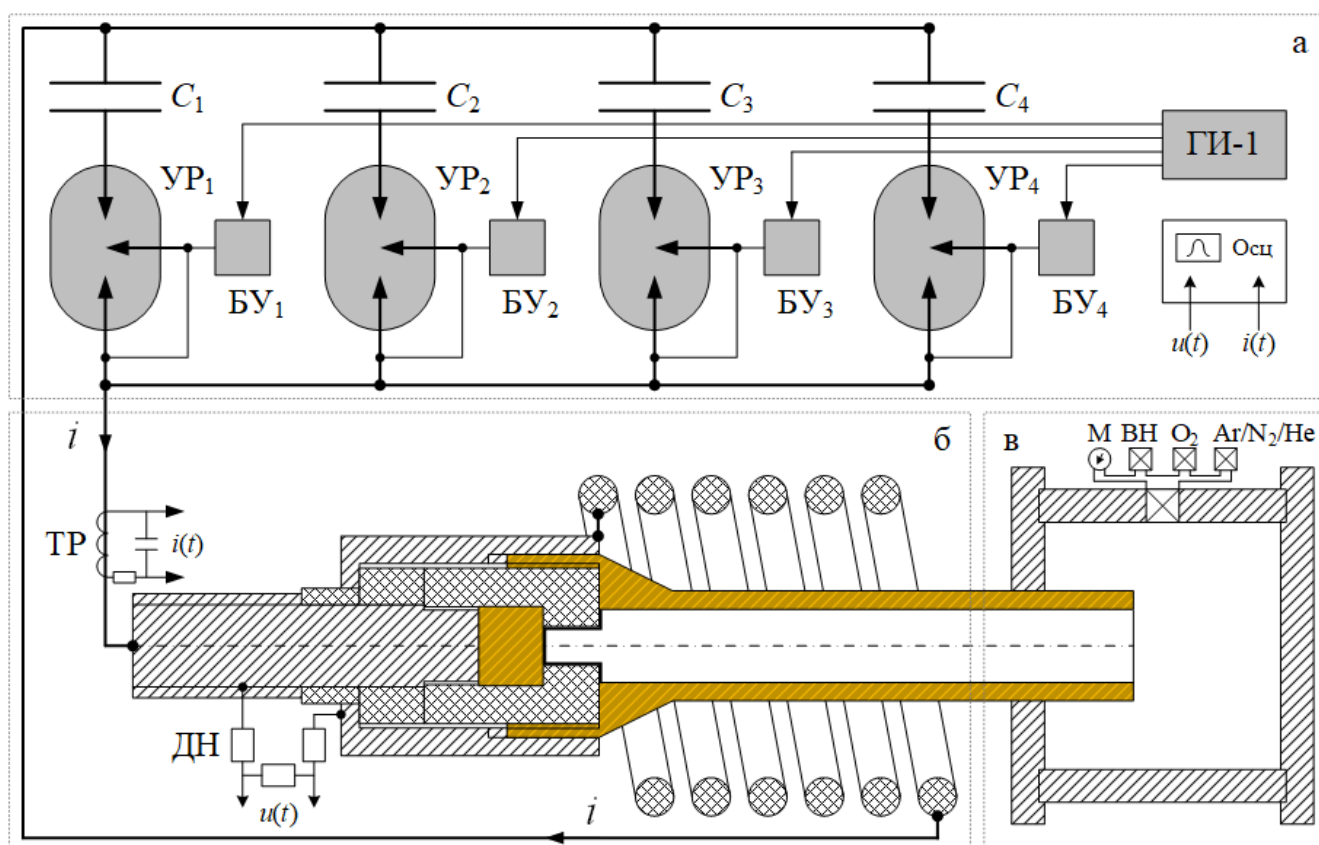


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема экспериментальной установки:
 а – емкостной накопитель энергии с системой управления и контроля (БУ – блоки управления, УР – игнитронные управляемые разрядники, ГИ-1 – генератор задержанных импульсов, C_1 - C_4 – секции конденсаторных батарей,),
 б – коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (ТР – трансформатор Роговского, ДН – омический делитель напряжения), в – камера-реактор с газовой системой (М – манометр, ВН – вакуумный насос, $O_2/Ar/N_2/He$ – рабочие газы)

2.1.1 Емкостной накопитель энергии

Емкостной накопитель энергии ЕНЭ (рисунок 2.1, а) представляет собой высоковольтную систему, состоящую из секций импульсных конденсаторов типа ИС5-200, общей суммарной электрической емкостью C_3 28,8 мФ с максимальной величиной зарядного напряжения U_3 , равной 5,0 кВ. Такое конструктивное исполнение позволяет варьировать в широких пределах величину накопленной энергии W_3 до 360 кДж и в зависимости от выбранных режимов и схемы электропитания коаксиального магнитоплазменного ускорителя регулировать не только энергетические параметры процесса, но и количество последовательных

импульсов электропитания (до четырех), что особенно важно для повышения наработки дисперсных материалов. Реализация многоимпульсного режима работы осуществляется путем подачи управляющих сигналов от многоканального генератора задержанных импульсов (ГИ-1) с некоторым предустановленным временем задержки $t_{\text{зад}}$ на блоки управления (БУ) игнитронных управляемых разрядников (УР), подключенных к соответствующим секциям конденсаторных батарей. Выбор необходимой длительности $t_{\text{зад}}$ ограничен минимальным временем восстановления электрической прочности УР с целью исключения перетоков мощности между последовательно коммутируемыми секциями конденсаторных батарей в обход нагрузки, которой является КМПУ.

Для регистрации основных энергетических параметров процесса, а именно, напряжения на электродах КМПУ $u(t)$ и протекающего тока $i(t)$, в цепи разряда ЕНЭ устанавливаются омический делитель напряжения (ДН) и трансформатор Роговского (ТР) соответственно, выводы которых подключаются к цифровому осциллографу Tektronix TDS2012. Регистрируемые сигналы с использованием математического аппарата в дальнейшем преобразуются в зависимости мощности разряда $p(t)$ и подведенной к ускорителю энергии $w(t)$, что позволяет в конечном итоге определять коэффициент полезного действия (КПД) системы по преобразованию энергии η .

Принцип работы накопителя состоит в следующем. ЕНЭ с выбранной конфигурацией подключения секций и соответствующей суммарной емкостью C_3 заряжается до необходимой величины U_3 . Далее осуществляется отключение зарядного контура и перевод системы на ручной запуск от генератора ГИ-1, который при запуске подает управляющие сигналы на блоки управления УР, что вызывает их срабатывание, сопровождающееся разрядом батареи конденсаторов ЕНЭ на нагрузку, появлением напряжения на электродах коаксиального магнитоплазменного ускорителя и протеканием по нему разрядного тока электропитания. Энергетические параметры дугового разряда оказывают непосредственное влияние на все протекающих процессы ПДС, включая наработку материала, формирование частиц, их фазовый и гранулометрический состав.

2.1.2 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель

В цепи протекания разрядного тока устанавливается уникальное устройство для генерации мощных импульсных потоков плазмы, разработанное в Томском политехническом университете, – коаксиальный магнитоплазменный ускоритель [103]. КМПУ (рисунок 2.2) является разновидностью рельсотрона, которым называют электромагнитный ускоритель масс, разгоняющий токопроводящий снаряд вдоль двух металлических направляющих за счет силы Ампера. Термин «рельсотрон» в русском языке пришел на замену «электродинамическому ускорителю масс» в середине прошлого века благодаря советскому физiku и академику Льву Андреевичу Арцимовичу. На данный момент их используют для обработки материалов, метания твердых тел, синтеза материалов различного фазового состава и др. [104–108].

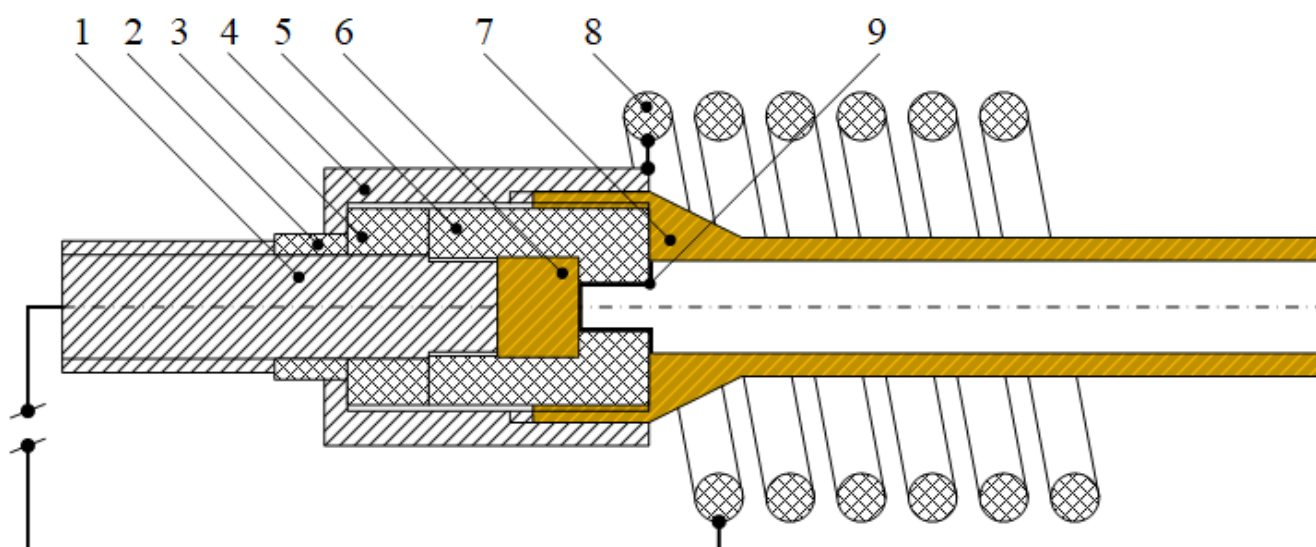


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема коаксиального магнитоплазменного ускорителя (1 – хвостовик центрального электрода, 2 – проходной изолятор, 3 – опорный изолятор, 4 – металлическая обойма, 5 – изолятор наконечника, 6 – стальная вставка - наконечник центрального электрода, 7 – стальной электрод, 8 – внешняя индукционная система, 9 – разрушаемая перемычка)

Также КМПУ можно отнести к устройству типа Z-пинч-ускоритель. Термин «пинч-эффект» означает сжатие плазмы магнитным полем протекающего по ней тока. Классический Z-пинч-ускоритель – это установка, в которой происходит сжатие плазменного проводника-жгута магнитным давлением азимутального поля

B_ϕ и протекающего по нему собственного тока I_z вдоль оси симметрии камеры z (рисунок 2.3) [109].

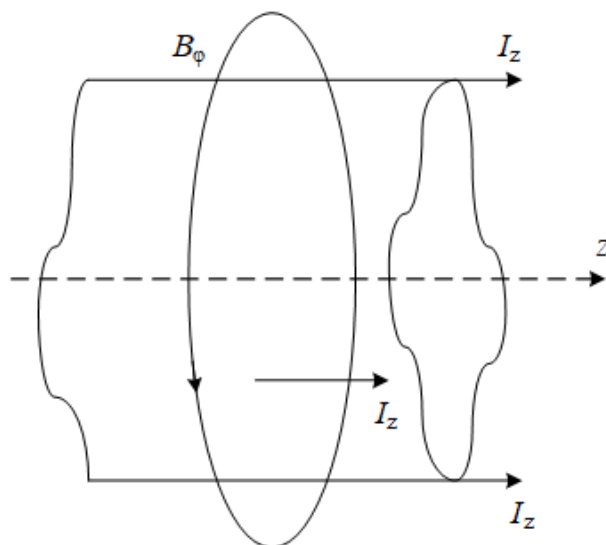


Рисунок 2.3 – Феноменологическая модель развития классического Z -пинча

Следовательно, КМПУ представляет собой рельсотрон с коаксиальным расположением электродов, в котором генерируемый дуговой разряд с плазменной перемычкой ускоряется вдоль центральной оси электрода-ствола (оси z) и создает вокруг себя собственное магнитное поле, азимутально сжимающее плазменную структуру. Протекание разрядного тока в цепи индуктора, электрически соединенного с электродом-стволом, приводит к образованию внешнего магнитного поля, которое дополнительно воздействует на формируемую плазменную структуру. В результате такого взаимодействия генерируемый дуговой разряд ускоряется в коаксиальной системе за счет индукционных и кондукционных электродинамических сил. Это сопровождается электроэрозионным износом материала с внутренней поверхности электрода-ствола, выносом эродированного материала из ускорительного канала, его распылением в объеме камеры-реактора и протеканием плазмохимических реакций с окислительной средой, приводящим к формированию оксидов железа.

Следует отметить, что внутренний объем электрода-ствола является ускорительный канал (УК), электроэрозионная выработка поверхности которого служит основным источником металлического прекурсора синтеза (железа) и определяет производительность системы по получению дисперсных продуктов.

Для предотвращения загрязнения конечных продуктов примесными фазами центральный электрод выполняется составным: основная токоведущая часть представляет собой хвостовик из немагнитного материала (латуни), у вершины которого располагается наконечник из стали той же марки, что и материал электрода-ствола (сталь Ст10). Наконечник центрального электрода помещается в специальный стеклопластиковый изолятор, выполняющий две ключевые функции: предотвращает электрический контакт с электродом-стволом и задает конфигурацию канала формирования плазменной структуры (КФПС). Для инициирования дугового разряда на внутреннюю поверхность КФПС наносится графитовый спрей, выполняющий функцию токопроводящей перемычки, которая разрушается за счет теплового воздействия разрядного тока ЕНЭ. Изменение конфигурации КФПС может оказывать существенное влияние на инициирование и развитие дугового разряда, а также энергетические характеристики процесса ПДС.

Для придания механической жесткости конструкции электроды дополнительно фиксируются металлической обоймой через опорный изолятор и изолятор наконечника центрального электрода. Для предотвращения пробоя по поверхности металлической обоймы, хвостовик центрального электрода также изолируется стеклопластиковым компаундом. В результате такая конфигурация КМПУ обеспечивает высокую надежность инициирования и развития дугового разряда, препятствуя возникновению аварийных режимов.

В собранном виде КМПУ с одной стороны электрически соединяется с выводами ЕНЭ через токоведущие шины, а с другой герметично монтируется в рабочую камеру-реактор, в которую происходит истечение формируемой импульсной металлосодержащей плазменной струи.

2.1.3 Камера-реактор

Генерация дугового разряда, формирование и ускорение плазменной струи приводят к наработке железа и его выносу в ионизированном состоянии в пространство рабочей камеры-реактора (КР), заполненной предварительно выбранной смесью рабочих газов при давлении от $\sim 10^5$ до $\sim 5 \cdot 10^5$ Па и комнатной температуре. Для этого КР снабжена газовой арматурой с выводами для манометра

(М), вакуумного насоса (ВН) и рабочих газов ($O_2/Ar/N_2/He$). Камера-реактор представляет собой цилиндр с фланцами из нержавеющей стали или несколько последовательно соединенных цилиндров, что позволяет варьировать их объем от 0,017 до 0,077 м³ в зависимости от выбранной конфигурации.

Перед проведением экспериментальных работ камеру предварительно вакуумируют при помощи вакуумного насоса (ВН) для удаления атмосферной влаги и предотвращения образования гидроксидов железа. После этого КР заполняют газообразной смесью из инертного газа (гелия или аргона) или условно инертного по отношению к компонентам системы Fe-O азота и кислорода при различных соотношениях парциальных давлений до требуемой величины общего давления, контролируемой манометром (М). Выбранные параметры оказывают непосредственное влияние на развитие ударно-волновой структуры высокоскоростной плазменной струи, истекающей в пространство КР. Подробно исследования по оценке этих параметров представлены в [110, 111].

Непосредственно плазмохимическая реакция происходит при прохождении плазменной массы через скачок уплотнения, в который встречно поступает и ионизируется кислород из окружающей атмосферы. Жидкая фаза синтезированного материала смывается и распыляется со свободной границы головной ударной волны. Высокая скорость распыления (более 1 км/с), а также охлаждения ($> 10^7$ К/с) и кристаллизации, обусловленные разностью температур плазменной струи (> 10000 К) и газовой среды, приводят к быстрой закалке и формированию нано- и микрочастиц оксидов железа. Таким образом, изменение параметров газовой среды может оказывать существенное влияние на характеристики синтезируемых дисперсных продуктов.

2.2 Методика получения объемных керамических образцов методом искрового плазменного спекания

Искровое плазменное спекание (ИПС) является передовым методом порошковой металлургии, позволяющим осуществлять одностадийное компактирование дисперсных материалов в объемные изделия за счет Джоулева нагрева вследствие протекания импульсного греющего электрического тока и

приложения внешнего давления к образцу. По сравнению с традиционными методами, например, спеканием без давления, горячим прессованием и спеканием горячим изостатическим прессованием, характеризующимися длительной и высокотемпературной термообработкой, компактирование методом ИПС происходит быстрее, поскольку тепло генерируется за счет электротермического эффекта и распределяется только между пуансонов, а не по всему объему камеры печи. Преимуществами этого метода по сравнению с традиционными являются более высокая скорость нагрева, более низкая температура спекания, а также более короткое время изотермической выдержки [112–114]. Большинство устройств ИПС могут обеспечивать скорости до 1000 °C/мин, в результате чего спекание становится эффективным способом проведения исследований в области дизайна материалов и геномной инженерии материалов [115]. Температура изотермической выдержки при использовании ИПС примерно на 200 ÷ 300 °C ниже, чем в большинстве традиционных методов спекания, что дает возможность консолидации тугоплавких и жаропрочных сыпучих материалов [116, 117]. В большинстве случаев достаточно 15 минут для получения объемных материалов желаемой плотности. Кроме того, относительно короткое время цикла, которое увеличивает производительность, также может предотвратить возникновение фазовых переходов. Поэтому появляется возможность изготовления различных керамических материалов, в том числе из трудно спекаемых порошков, новых углеродсодержащих материалов, объемных нанокристаллических металлов, функционально-градиентных материалов и материалов сложной формы, а также быстро синтезировать разнородные материалы со специфическими кристаллическими структурами [118–120].

Принципиальная схема процесса искрового плазменного спекания представлена на рисунке 2.4. В простейшем виде установка искрового плазменного спекания состоит из механической системы загрузки материала, генератора электрического тока, вакуумной камеры и системы водяного охлаждения. Необработанные порошки или смеси, независимо от того, являются ли они изоляционными или проводящими, перед спеканием помещаются в графитовую

пресс-форму и зажимаются между пуансонами. Затем система ИПС синхронно применяет одноосное давление и электрический ток для консолидации порошков или прессованных изделий холодной штамповки с желаемой конфигурацией и плотностью. Технология ИПС обеспечивает быстрое повышение температуры, вызванное джоулевым тепловыделением и самонагревом при незначительной зависимости от внешнего источника тепла.

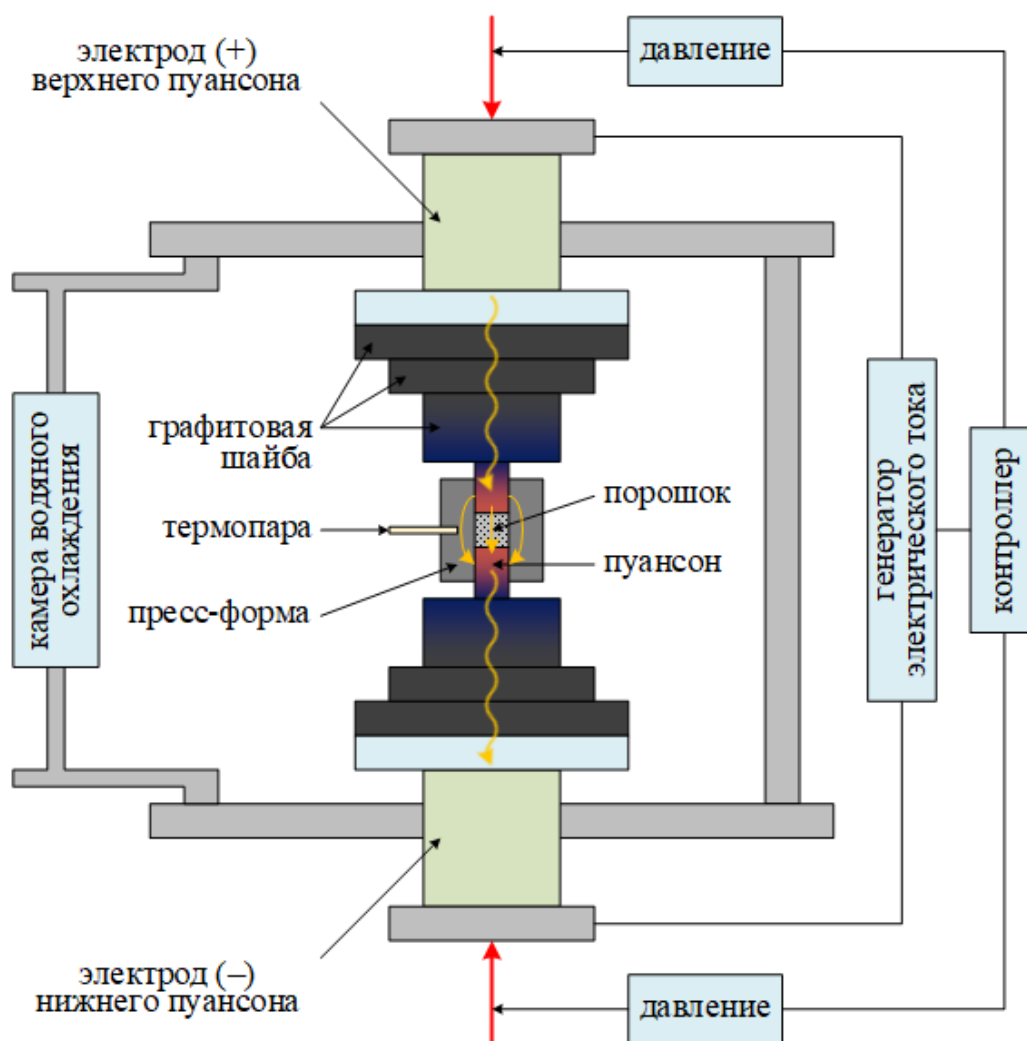


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема процесса искрового плазменного спекания

Это позволяет проводить процесс компактирования в пресс-форме без изменения первоначальных характеристик порошкообразного продукта. Кроме того, камера с водяным охлаждением и графитовые шайбы позволяют эффективно снизить температуру печи и повысить скорость охлаждения до 300 °С/мин. Эти характеристики ИПС приводят к быстрому сокращению общего времени цикла. Для поддержания фазовой стабильности и предотвращения окисления, особенно

для металлических и полимерных материалов, в процессе искрового плазменного спекания широко используются вакуум или защитная атмосфера в виде инертных или условно инертных газов (например, водород, азот и аргон).

С учетом описанных преимуществ метод ИПС был выбран для компактирования дисперсных продуктов ПДС на основе оксидов железа. Для этого использовалась система искрового плазменного спекания SPS 10-4 (GT Advances Technologies, США), позволяющая варьировать в широких пределах основные параметры процесса: температуру спекания – до 2200 °С, давление прессования – до 750 МПа при диаметре образца 12,7 мм, скорость нагрева – до 1000 °С/мин. Во всех экспериментах использовалось естественное охлаждение. Контроль температуры осуществлялся пирометром при наведении на технологическое отверстие, предварительно выполняемое в объеме пресс-формы по направлению от внешней стенки к центру, для минимизации возможной погрешности вследствие неравномерности прогрева по толщине пресс-формы.

Для проведения дальнейших аналитических исследований полученные объемные керамические материалы подвергались шлифовке на карбидокремниевой бумаге P240, P320, P600, P800 и P1200.

2.3 Методики аналитических исследований прекурсоров, дисперсных продуктов синтеза и объемных керамических образцов

Анализ элементного состава материала электрода-ствола осуществлялся методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF) с использованием сканирующего рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu XRF-1800.

Для определения кристаллической структуры материала частиц, а также фазового состава синтезированных материалов применялся метод рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (CuK α -излучение, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) со ступенчатым сканированием (скорость сканирования – 2°/мин) по геометрии Брэгга-Брента. Анализ фазовой принадлежности дифракционных пиков проводился с помощью базы данных PDF4+ и программного обеспечения Crystallographica Search-Match. Количественный рентгеноструктурный анализ (PCA) дифракционных картин

(XRD-картин) осуществлялся с использованием программного пакета Powder Cell 2.4 для Windows (PCW 2.4), в основе которого лежит метод Ритвельда.

Анализ морфологии частиц и гранулометрического состава проводился методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопов Hitachi TM-3000 и Quanta 200 3D с возможностью проведения энергодисперсионной спектроскопии (картирования).

Измерения размеров частиц, а также построение профилей распределения частиц по размерам проводились методом динамического рассеяния света с использованием анализатора Malvern Mastersizer 2000.

Измерение электроэрозии электродов-стволов, массы дисперсных продуктов синтеза и керамических образцов осуществлялось на лабораторных аналитических весах HR-250AZ (A&D, Япония) с дискретностью 0,1 мг. Плотность объемных материалов измерялась с помощью оснастки для определения плотности твердых веществ Mertech M-ER 123 ACFJR (Mercury, Южная Корея).

2.4 Методика измерения основных магнитных характеристик дисперсных и керамических образцов

Для измерения основных магнитных характеристик использовалась стандартная методика измерения намагниченности в импульсном магнитном поле, описанная в работе Монтгомери [121]. Для исследования характеристик петель магнитного гистерезиса был использован импульсный магнитометр (рисунок 2.5), содержащий блок формирования импульсов электрического тока (1), импульсный соленоид (2), систему измерительных катушек (3-5), контейнер для исследуемого материала (6), ключ переключения направления магнитного поля в соленоиде (7), блок преобразования и усиления сигнала (8). В качестве измерительной системы использовались три катушки из медной проволоки, расположенные коаксиально и соединенные последовательно. Катушки (3) и (5) были связаны с катушкой (4) одинаковой потоковвязью и расположены друг от друга на расстояние, достаточное для устранения явления взаимоиндукции. Импульсное намагничивающее поле напряженностью до 8000 кА/м создавалось при разряде конденсаторной батареи емкостью 22,5 мФ через соленоид. В качестве источника импульсного

намагничивающего поля использовался разряд конденсаторной батареи, позволяющий получить магнитное поле напряженностью до 8000 кА/м. Максимальное напряжение составляло 1000 В, запасенная энергия – 11,5 кДж.

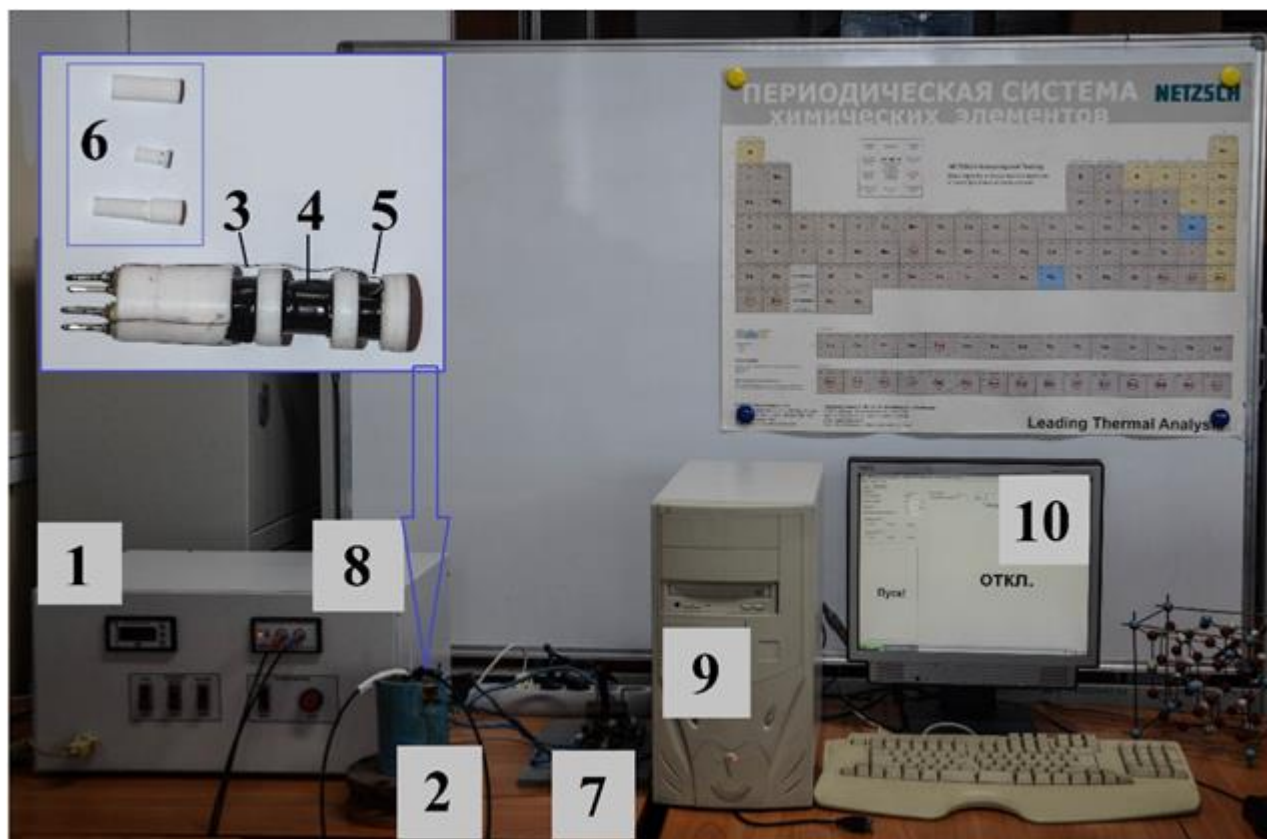


Рисунок 2.5 – Рабочее место измерения магнитных характеристик с использованием импульсного магнитометра:

1 – блок формирования импульсов электрического тока; 2 – импульсный соленоид; 3, 4, 5 – система измерительных катушек; 6 – контейнер для исследуемого материала (в разобранном виде); 7 – ключ переключения направления магнитного поля в соленоиде; 8 – блок преобразования и усиления сигнала; 9 – персональный компьютер; 10 – рабочее окно программы

Блок формирования импульсов электрического тока подключен к цепи переменного тока напряжением 220 В и частотой 50 Гц. Блок содержит 48 электролитических конденсаторов (Yageo, Тайвань) емкостью 470 мкФ каждый. Импульсный соленоид представляет собой обычную катушку, намотанную трехжильным медным проводом. Механический ключ необходим для изменения

направления магнитного поля в соленоиде для исследования полного цикла петли гистерезиса.

Аналого-цифровой преобразователь Л-154 (Л-Кард, Россия) предназначен для преобразования аналоговых сигналов в цифровую форму для персонального компьютера, а также для ввода/вывода цифровых линий ТТЛ (транзисторно-транзисторной логики) и управления одним аналоговым выходным каналом.

Образцы для измерений помещались в специальную цилиндрическую форму из фторопласта. Пресс-форма предназначена для измерения нано- и микроразмерных порошковых материалов, а также объемных материалов диаметром не более 4 мм и длиной не более 10 мм. Контейнер с образцом помещался внутри соленоида в системе из трех катушек, расположенных в области однородного магнитного поля. Калибровка импульсного магнитного поля осуществлялась с помощью портативного универсального миллитесламетра и индуктивного магнитного датчика. Магнитометр калибровали по магнитному моменту путем повторных измерений стандартных образцов Ni чистотой не менее 99,9 % и сравнивали полученные результаты с достоверными литературными данными [122]. Анализ ошибок измерений показал, что общая статистическая погрешность измерения удельной намагниченности составила 3 %, а погрешность определения величины намагничивающего поля – не более 2 %.

ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Ключевыми факторами, влияющими на процесс плазмодинамического синтеза и характеристики продуктов, включая общую электроэрозию и массу дисперсного материала, являются энергетические и режимные параметры работы емкостного накопителя энергии, величина удельной подведенной энергии, зависящая в том числе от геометрических параметров электродной системы коаксиального магнитоплазменного ускорителя, и параметры газовой среды, ее состав и плотность в рабочей камере-реакторе. В данной главе приведены результаты оптимизационных исследований процесса плазмодинамического синтеза оксидов железа с позиции увеличения их массового выхода при более низких значениях подведенной энергии и минимальных тепловых и электродинамических нагрузок на основные узлы системы, пропорциональных квадрату разрядного тока, и более низких значениях подведенной энергии.

3.1 Исследование влияния конфигурации электродной системы коаксиального магнитоплазменного ускорителя на процесс плазмодинамического синтеза

Геометрические параметры электродной системы КМПУ оказывают непосредственное влияние на формирование дугового разряда и его энергетические параметры, ускорение сформированной плазменной структуры типа Z-пинч с перемычкой и электроэрозионную наработку металла, являющегося основным прекурсором плазмохимической реакции. Электродная система КМПУ представляет собой жестко соединенные центральный электрод, в основании которого располагается стеклопластиковый изолятор со вставкой-наконечником из стали, и электрод-ствол, выполняемый из отрезка стальной трубы марки Ст10. Канал формирования плазменной структуры конструктивно задается геометрией (длиной $l_{\text{кфпс}}$ и диаметром $d_{\text{кфпс}}$) цилиндрического отверстия в изоляторе у вершины вставки-наконечника у центрального электрода (рисунок 3.1). Ускорительным каналом является внутренний объем электрода-ствола длиной $l_{\text{ук}}$ и диаметром $d_{\text{ук}}$.

Помимо того, что отмеченные элементы системы являются основными расходными материалами и прекурсорами реакции, они определяют эффективность процесса плазмодинамического синтеза и поэтому требуют проведения оптимизационных исследований.

3.1.1 Исследование влияния длины канала формирования плазменной структуры на энергетические параметры процесса синтеза

Геометрия канала формирования плазменной структуры играет важную роль в процессе генерации и развития дугового разряда, поскольку фактически задает конфигурацию плазменному течению. Инициирование дугового разряда может осуществляться двумя вариантами: 1) с использованием тонких стальных проводников; 2) за счет графитизации внутренней поверхности КФПС и создания токопроводящего слоя, соединяющего электроды. Ранее показано, что графитизация является более предпочтительным вариантом с позиции минимизации временных затрат, более проста в исполнении, надежна, и, соответственно, более технологична [102].

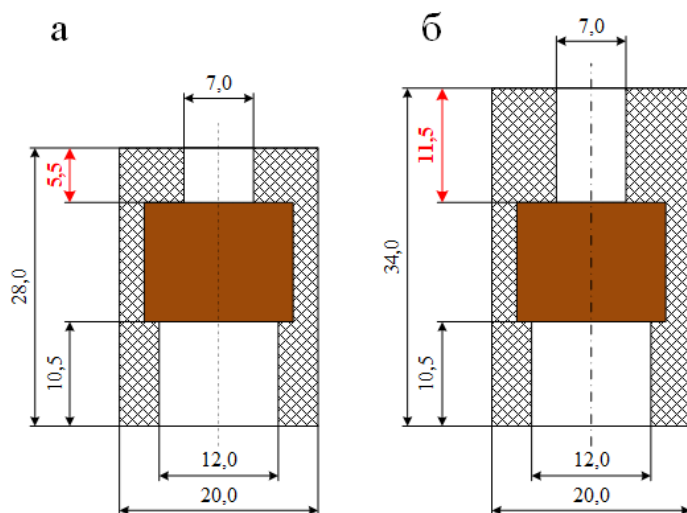


Рисунок 3.1 – Конфигурация изолятора центрального электрода с варьируемой длиной КФПС: а – 5,5 мм; б – 11,5 мм

Для оценки влияния геометрии КФПС на электрические характеристики дугового разряда проведена серия экспериментов с варьированием длины $l_{\text{кфпс}}$ от 5,5 мм до 11,5 мм при неизменных диаметрах КФПС $d_{\text{кфпс}} = 7$ мм и ускорительного канала $d_{\text{ук}} = 12$ мм и создании графитовой токопроводящей перемычки с общим

сопротивлением $R_{\text{КМПУ}}$ не более 300 Ом. Такие значения $R_{\text{КМПУ}}$ и $d_{\text{КФПС}}$ выбраны с учетом стабильной работы системы. Зарядное напряжение $U_3 = 2,5$ кВ, зарядная емкость $C_3 = 14,4$ мФ и, следовательно, накопленная энергии $W_3 = 45$ кДж также оставались постоянными во всей серии экспериментов. Регистрация основных энергетических параметров процесса с использованием катушки Роговского и омического делителя напряжения позволила получить данные об изменении тока дугового разряда $i(t)$ и напряжения на электродах $u(t)$ во времени. С использованием указанных данных, расчетным путем построены кривые мощности $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$. Результаты осциллографирования в наиболее характерных точках представлены на рисунке 3.2.

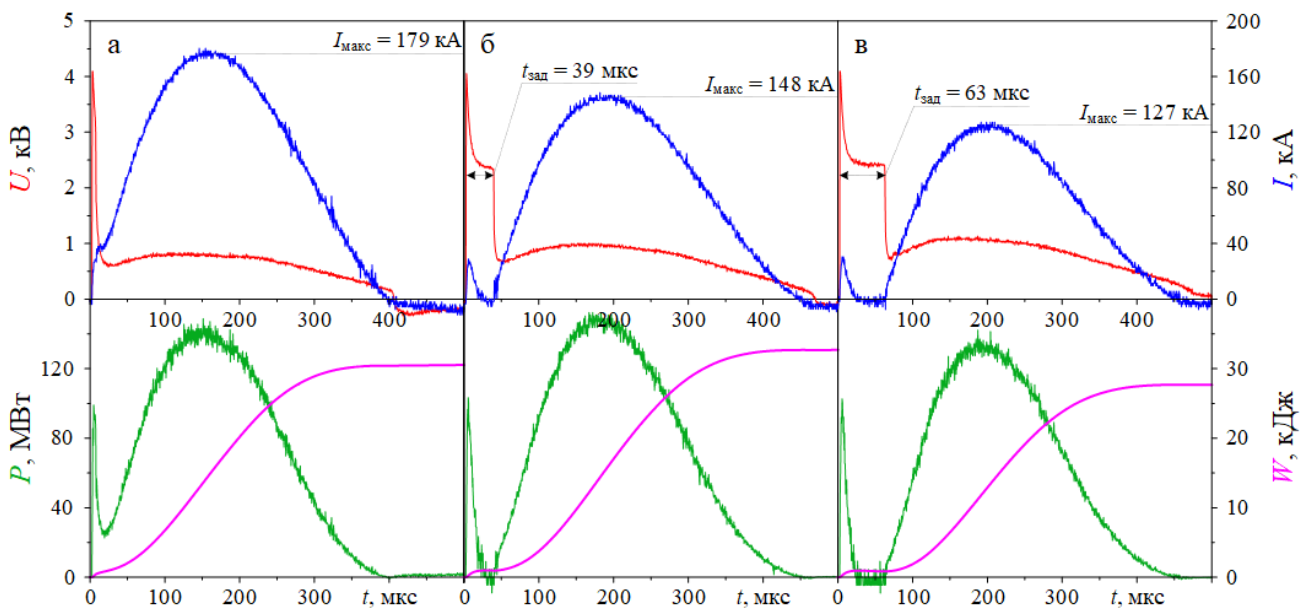


Рисунок 3.2 – Осциллограммы тока дугового разряда $i(t)$, напряжения на электродах КМПУ $u(t)$, мощности $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$ процесса плазмодинамического синтеза в серии экспериментов с различной длиной КФПС:

а – 5,5 мм; б – 9,5 мм; в – 11,5 мм

В таблице 3.1 представлены основные энергетические параметры серии экспериментов: 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; η – коэффициент полезного действия экспериментальной установки; $t_{\text{зад}}$ – время задержки между подачей

электропитания и началом дуговой стадии разряда; R_d – сопротивление дуговой стадии. Видно, что увеличение $l_{\text{кфпс}}$ от 5,5 мм до 11,5 мм и, соответственно, сопротивления дуги сказывается на уменьшении di/dt и 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):

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

Таблица 3.1 – Энергетические параметры серии экспериментов по выбору оптимальной длины канала формирования плазменной структуры

№	$l_{\text{кфпс}}$	U_3	C_3	W_3	U_d	$I_{\text{макс}}$	$P_{\text{макс}}$	$t_{\text{имп}}$	W	η	$t_{\text{зад}}$	R_d
	мм	кВ	мФ	кДж	кВ	кА	МВт	мкс	кДж	%	мкс	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

Прекращение нарастания рабочего тока происходит в момент времени, когда $U_d \approx U_3$. Поэтому рост $l_{\text{кфпс}}$, обеспечивающий повышение R_d и U_d , в котором определяющую долю составляет падение напряжения на участке КФПС, приводит к постоянному снижению $I_{\text{макс}}$. Однако на фоне монотонно растущих R_d , U_d и снижающегося $I_{\text{макс}}$, наблюдается появление максимума мощности разряда $P_{\text{макс}}$ и выделившейся в УК энергии W при длине КФПС 9,5 ÷ 10,5 мм. Дальнейшее увеличение длины КФПС и R_d закономерно для данных условий сопровождается снижением мощности и энергии, выделяющейся в УК и переходом процесса в «коммутационный» режим, близкому к режиму работ токоограничивающего выключателя. Поэтому часть накопленной энергии остается в ЕНЭ и не используется, о чем свидетельствует положительное значение остаточного напряжения (рисунок 3.2, в). Наиболее очевидно это иллюстрирует кривая

зависимости КПД преобразования накопленной энергии в ЕНЭ W_3 в подведенную энергию W , выделившуюся в УК (рисунок 3.3). Зависимость коэффициента полезного действия экспериментальной установки считалась по формуле (2):

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

где W_3 , C_3 , U_3 – зарядные энергия (накопленная), емкость накопителя энергии, напряжение соответственно.

Видно, что КПД практически линейно растет при увеличении длины КФПС от 5,5 до 10,5 мм и достигает значения $\eta \approx 73 \%$. Это обеспечивает максимальную электроэрозионную наработку материала, выносимого из УК с наибольшей скоростью плазменной струи 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 центрального электрода. Таким образом, с целью исключения отказов или нестабильной работы выбран наконечник с $l_{\text{кфпс}} = 9,5$ мм, дающим некоторое снижение η до $\sim 72 \%$, но обеспечивающим высокую надежность работы.

Ключевым преимуществом такого изменения конструкции наконечника центрального электрода является возможность уменьшения амплитуды разрядного тока, протекающего через основные узлы экспериментальной системы, на 29 %, как видно из данных таблицы 3.1. 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.

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

где μ_0 – магнитная постоянная, Гн/м; I_1 , I_2 – величины токов в проводниках (шинах), А; L – длина проводников, м; r – расстояние между проводниками (шинами), м.

Из этого выражения следует, что при снижении амплитуды тока на $\sim 30 \%$, электродинамические нагрузки будут снижаться на 50 %.

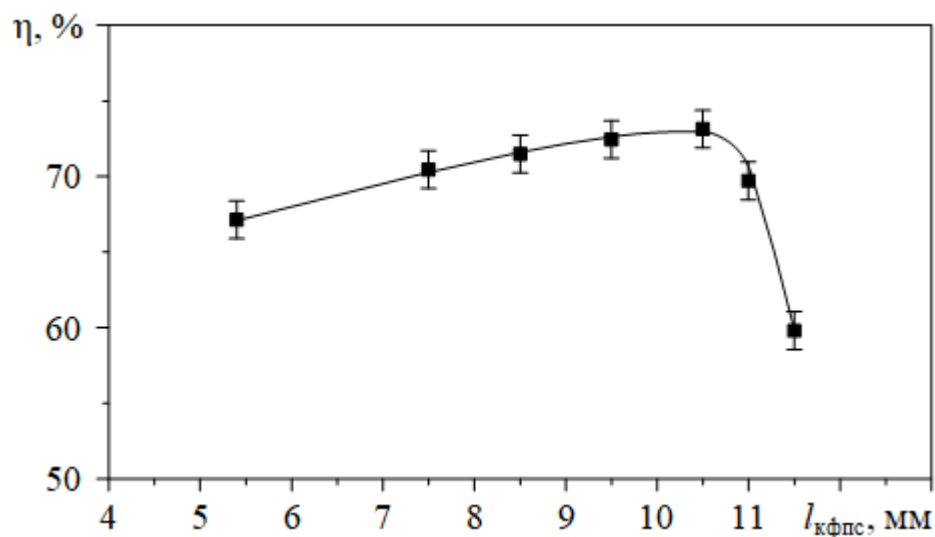


Рисунок 3.3 – Зависимость коэффициента полезного действия преобразования энергии в экспериментальной установке плазмодинамического синтеза от длины канала формирования плазменной структуры

Однако увеличение длины КФПС при использовании графитизации в качестве способа инициирования дугового разряда и варианта снижения амплитуды тока, приводит и к нежелательному возрастанию времени задержки $t_{\text{зад}}$, что в некоторых случаях недопустимо и может привести к закрытию игнитрона без разряда конденсаторной батареи. Помимо отмеченных конструкционных ограничений, целесообразным представляется режим работы с максимальным КПД преобразования накопленной энергии в подведенную. Таким образом, экспериментально определена оптимальная длина канала формирования плазменной структуры, которая равна 9,5 мм и способствует получению высокого КПД преобразования накопленной энергии в подведенную ($\sim 72\%$), обеспечивает надежную инициацию дугового разряда и работу системы, а также позволяет снизить общие электродинамические нагрузки на $\sim 35\%$.

Воспроизводимость энергетических параметров системы при выбранном конструкционном исполнении КФПС $l_{\text{кфпс}} = 9,5$ мм исследовалась в серии экспериментов с одинаковыми условиями ($U_3 = 2,5$ кВ и $C_3 = 14,4$ мФ). Осциллограммы тока дугового разряда $i(t)$, напряжения на электродах КМПУ $u(t)$, мощности $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$ представлены на рисунке 3.4, а результаты обработки приведены в таблице 3.2.

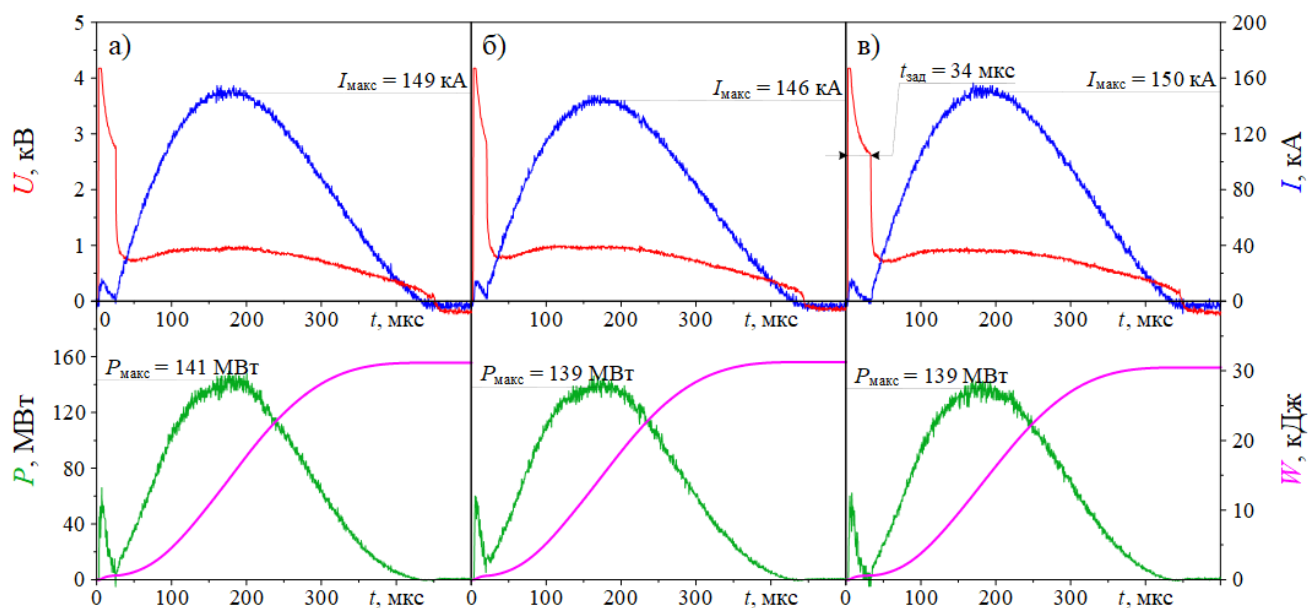


Рисунок 3.4 – Осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, $p(t)$ и $w(t)$ в серии экспериментов по оценке воспроизводимости энергетических параметров процесса при $l_{\text{кфпс}} = 9,5$ мм

Таблица 3.2 – Энергетические параметры серии экспериментов по оценке воспроизводимости процесса ПДС при $l_{\text{кфпс}} = 9,5$ мм

№	$l_{\text{кфпс}}$	$R_{\text{кмпу}}$	U_3	C_3	W_3	$U_{\text{д}}$	$I_{\text{макс}}$	$P_{\text{макс}}$	$t_{\text{имп}}$	W	η	$t_{\text{зад}}$
	мм	Ом	кВ	мФ	кДж	кВ	кА	МВт	мкс	кДж	%	мкс
1	9,5	220,8	2,5	14,4	45,0	0,93	149	141	401,2	31,2	69,3	26
2		143,2				0,94	146	139	400,4	31,3	69,6	21
3		154,8				0,92	150	139	394,0	30,7	68,2	34

Выбранное конструкционное исполнение КФПС при неизменных зарядных параметрах ЕНЭ и общем сопротивлении КМПУ $R_{\text{кмпу}}$ не более 300 Ом обеспечивает высокую воспроизводимость процесса плазмодинамического синтеза, что подтверждается малыми значениями (менее 1,5 %) относительных погрешностей отклонения основных энергетических характеристик ($U_{\text{д}}$, $I_{\text{макс}}$, $P_{\text{макс}}$ и W) от их средних значений. Представленные данные позволяют в дальнейшем исключать из оценки фактор некорректности работы системы плазмодинамического синтеза с позиции генерации дугового разряда с различными энергетическими характеристиками при проведении исследований по оценке влияния других конструктивных и режимных параметров на получаемые продукты.

3.1.2 Определение оптимального диаметра ускорительного канала электрода-ствола

При проведении плазмодинамического синтеза электрод-ствол является основным из расходных материалов. Во время генерации и ускорения дугового разряда железо, эродируемое с поверхности УК, вовлекается в движение плазменного потока, после чего распыляется в объеме камеры-реактора со свободной границы высокоскоростной плазменной струи, в результате чего происходит кристаллизация жидкофазного материала в кислородсодержащей атмосфере и образование микро- и наночастиц оксида железа. Масса синтезируемого материала в данном случае будет определяться параметрами газовой среды и, самое главное, количеством эродированного материала, зависящем от энергетических параметров процесса и геометрии УК.

Для оценки влияния энергетических параметров ЕНЭ на удельные величины подведенной энергии $W/V_{\text{ук}}$ и электроэрозии $m_{\text{ств}}/W$, массу синтезируемого дисперсного продукта $m_{\text{пор}}$ и его фазовый состав при различных диаметрах УК $d_{\text{ук}}$ (12 мм, 16 мм и 22 мм) проведены 3 экспериментальные серии, в которых варьировался параметр зарядного напряжения при неизменных величинах емкости конденсаторной батареи и параметрах газообразной среды ($P_{\text{ок}} = 10^5$ Па при 100 % концентрации O_2). Длина ускорительных каналов электродов-стволов $l_{\text{ук}}$ в серии экспериментов корректировалась соответственно изменению диаметра УК, что обусловлено конструкционными особенностями в зоне совмещения электрода-ствола и рабочей камеры, изменением размеров индуктора и соответствующей оснастки, необходимой для создания герметичности. В этой связи при $d_{\text{ук}} = 12$ мм средняя длина УК составляла $l_{\text{ук}} = 180,0 \pm 0,1$ мм, при $d_{\text{ук}} = 16$ мм – $l_{\text{ук}} = 211,0 \pm 5,3$ мм, при $d_{\text{ук}} = 22$ мм – $l_{\text{ук}} = 236,6 \pm 2,4$ мм. Такой разброс в длинах УК обусловлен технологическими особенностями предварительной обработки и изготовления электродов-стволов, который в дальнейшем нивелировался за счет определения объема УК и построения удельных характеристик, практически исключая указанные вариации длин УК.

В таблице 3.3 приведены исходные данные серии экспериментов, зарегистрированные энергетические параметры, массы эродированного и вынесенного из ствола материала $m_{\text{ств}}$, масса синтезированного порошка $m_{\text{пор}}$, а также удельные величины подведенной энергии $W/V_{\text{ук}}$ и электроэрозии $m_{\text{ств}}/W$. По аналогии с ранее опубликованной методикой [110] для всех исследуемых точек определялся коэффициент использования $K_{\text{и}}$ металлического материала для синтеза оксидного продукта:

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

где $m_{\text{жел}}$ – масса железа в дисперсном продукте; $m_{\text{ств}}$ – масса эродированного и вынесенного из ствола металла.

Данный коэффициент демонстрирует количество эродированного железа, перешедшего в дисперсный окисленный продукт относительно общей массы электроэрозии электрода-ствола. Как показано ранее [100], в случае использования стальных электродов фазовый состав синтезируемого продукта преимущественно состоит из трех кристаллических фаз оксида железа: орторомбическая эpsilon-фаза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (76-8881), кубический магнетит Fe_3O_4 (88-315) и ромбоэдрический гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (79-7) с различными количественными соотношениями, определяемыми методом рентгеновской дифрактометрии и рентгенофазового анализа методом Ритвельда. Изменение $d_{\text{ук}}$ не приводит к качественным изменениям в структуре синтезируемых материалов. Типичная картина рентгеновской дифракции с расшифровкой (рисунок 3.5) для полученного порошка из эксперимента № 3.6 (таблица 3.3) также подтверждает формирование трех отмеченных кристаллических фаз. Соответственно, в общем случае масса железа в дисперсном продукте ПДС определяется по формуле (5):

$$\begin{aligned} m_{\text{жел}} &= m_{\text{пор}} \cdot (\omega(\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3) \cdot \psi(\text{Fe}_1) + \omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot \psi(\text{Fe}_2) + \omega(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) \cdot \psi(\text{Fe}_3)) = \\ &= m_{\text{пор}} \cdot \left(\omega(\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

где ω – массовое содержание конкретных фаз оксида железа в синтезированном продукте; ψ – содержание железа в кристаллических фазах продукта.

Таблица 3.3 – Энергетические параметры и характеристики наработки материала в серии экспериментов по определению оптимального $d_{ук}$ при разных U_3

№	$d_{ук}$	$l_{ук}$	$V_{ук}$	U_3	C_3	W_3	$U_{д}$	$I_{макс}$	$P_{макс}$	W	$t_{имп}$	$m_{ств}$	$m_{пор}$	$K_{и}$	$W/V_{ук}$	$m_{ств}/W$
	мм	мм	см ³	кВ	мФ	кДж	кВ	кА	МВт	кДж	мкс	г	г	о.е.	кДж/см ³	мг/кДж
1.1	22	234,5	85,93	3,00	14,4	64,8	1,03	144	164	22,3	508	0,4	0,22	0,39	0,26	18,0
1.2		234,5	81,22	3,25	14,4	76,1	1,16	162	191	44,6	492	1,2	0,65	0,40	0,55	26,9
1.3		234,2	85,82	3,50	14,4	88,2	1,24	174	220	49,6	499	1,8	1,07	0,42	0,58	36,3
1.4		234,5	89,14	3,75	14,4	101,3	1,24	189	243	53,8	477	2,1	1,31	0,44	0,60	40,9
1.5		239,0	89,21	4,00	14,4	115,2	1,32	201	266	60,2	469	2,6	1,92	0,52	0,67	43,2
1.6		239,0	88,39	4,50	14,4	145,8	1,40	228	329	82,7	490	6,0	3,76	0,44	0,94	72,6
2.1	16	216,2	44,01	2,80	14,4	56,5	1,02	167	190	43,0	448	3,0	2,04	0,43	0,98	69,8
2.2		213,8	44,61	2,90	14,4	60,5	1,02	180	185	47,8	423	4,0	2,83	0,50	1,07	83,7
2.3		208,7	43,55	3,00	14,4	64,8	1,11	191	201	51,6	433	4,8	3,41	0,56	1,18	93,0
2.4		216,3	45,69	3,20	14,4	73,7	1,11	201	213	57,9	434	6,2	3,99	0,45	1,27	107,1
2.5		205,7	41,88	3,30	14,4	78,4	1,15	221	265	62,8	452	8,2	5,13	0,44	1,50	130,6
2.6		210,5	42,32	3,50	14,4	88,2	1,16	234	287	66,8	432	9,0	4,77	0,37	1,58	134,7
3.1	12	180,1	20,37	1,90	14,4	26,0	0,77	106	82	19,3	413	1,5	1,30	0,46	0,95	79,3
3.2		180,0	20,36	2,10	14,4	31,8	0,86	122	99	23,5	413	2,5	1,92	0,55	1,15	104,5
3.3		179,9	20,35	2,30	14,4	38,1	0,86	142	121	27,6	404	3,6	3,50	0,66	1,36	130,1
3.4		180,0	20,36	2,50	14,4	45,0	0,88	155	137	31,9	404	4,5	4,47	0,70	1,57	141,8
3.5		180,0	20,36	2,70	14,4	52,5	1,11	167	185	41,7	424	8,3	6,50	0,59	2,05	199,3
3.6		179,9	20,35	2,90	14,4	60,6	1,09	180	192	44,8	409	9,9	7,26	0,52	2,20	220,6

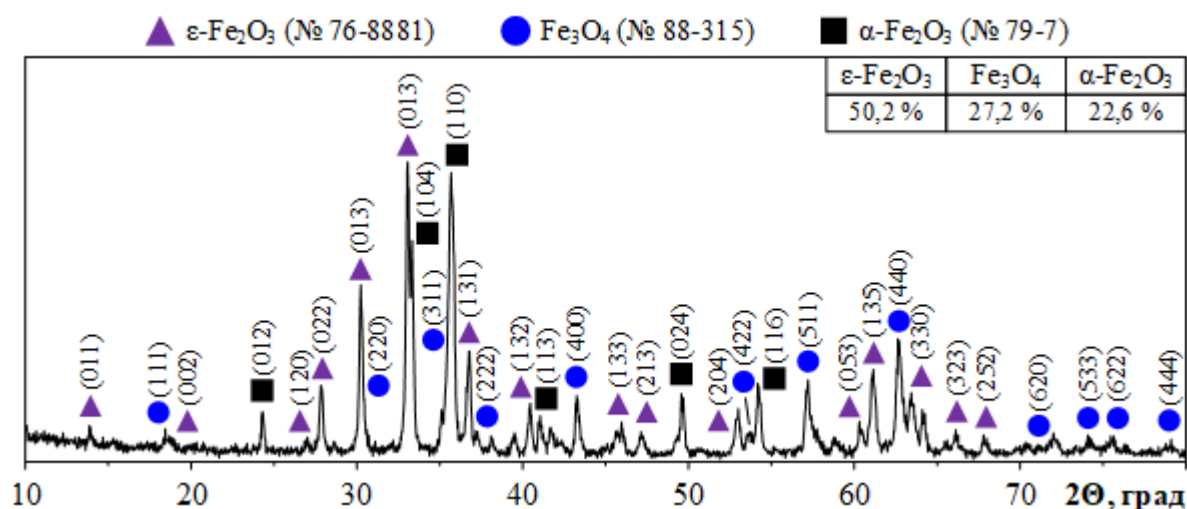


Рисунок 3.5 – Результаты рентгеновской дифрактометрии и количественного фазового анализа для порошка из эксперимента № 3.6 (таблица 3.3)

Результаты количественного рентгенофазового анализа для продуктов синтеза, полученных в серии экспериментов, представлены в таблице 3.4. Тенденции изменения фазового состава повторяют установленные ранее зависимости от величины подведенной энергии [123].

Таблица 3.4 – Результаты количественного рентгенофазового анализа продуктов синтеза из серии экспериментов, соответствующих номерам таблицы 3.3

№	$d_{\text{ук}}$	Фазовый состав, мас. %		
	мм	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1.1	22	следы	63,5	36,5
1.2		31,6	52,1	16,3
1.3		23,4	48,6	28,0
1.4		34,2	45,1	20,7
1.5		30,4	33,8	35,8
1.6		40,4	23,4	36,2
2.1	16	26,5	40,0	33,5
2.2		33,0	32,0	35,0
2.3		32,0	26,0	42,0
2.4		50,0	20,0	30,0
2.5		53,0	14,0	33,0
2.6		62,0	17,0	21,0
3.1	12	18,9	43,7	37,4
3.2		24,4	38,0	37,5
3.3		24,5	37,7	37,9
3.4		29,1	43,3	27,6
3.5		36,2	36,5	27,3
3.6		50,2	27,2	22,6

Интерпретация данных о полученных значениях $K_{и}$ демонстрирует его существенное повышение при уменьшении $d_{ук}$ (таблица 3.4), что свидетельствует о более эффективном преобразовании эродированного железа в дисперсный оксидный продукт. При этом для всех $d_{ук}$ наблюдается наличие точки оптимума по значению подведенной энергии, при которой достигается максимальный $K_{и}$, что наглядно продемонстрировано на рисунке 3.6 на примере $d_{ук} = 12$ мм. Это позволяет определять наиболее перспективные зарядные параметры емкостного накопителя энергии с позиции формирования оксидов железа в рассматриваемой системе.

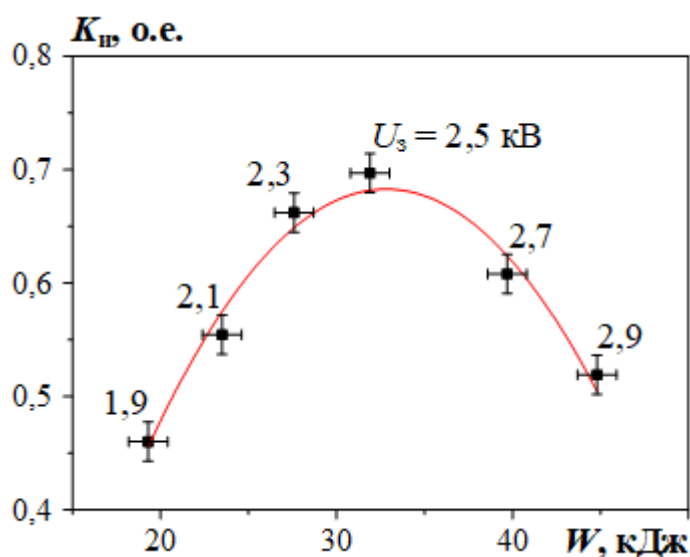


Рисунок 3.6 – Зависимость коэффициента использования $K_{и}$ от подведенной энергии в серии экспериментов при $d_{ук} = 12$ мм

Помимо решения задачи эффективного преобразования эродированного материала в дисперсный продукт выбор $d_{ук}$ должен осуществляться с позиции обеспечения максимальных величин удельной подведенной энергии $W/V_{ук}$ и удельной электроэрозии $m_{ств}/W$. На рисунке 3.7 представлен график зависимости $m_{ств}/W$ от $W/V_{ук}$ при разных $d_{ук}$, наглядно демонстрирующий преимущества использования меньших калибров электрода-ствола. В этом случае существенно повышается величина $W/V_{ук}$ за счет снижения объема УК, что позволяет при одних и тех же величинах подведенной энергии ($W = 43,9 \pm 0,9$ кДж) более эффективно осуществить электроэрозионную наработку. Это наглядно демонстрирует

сравнение данных для экспериментов № 1.2, № 2.1 и № 3.6 (таблица 3.3), где величины $m_{\text{ств}}$ и $m_{\text{пор}}$ возросли в ~ 10 раз.

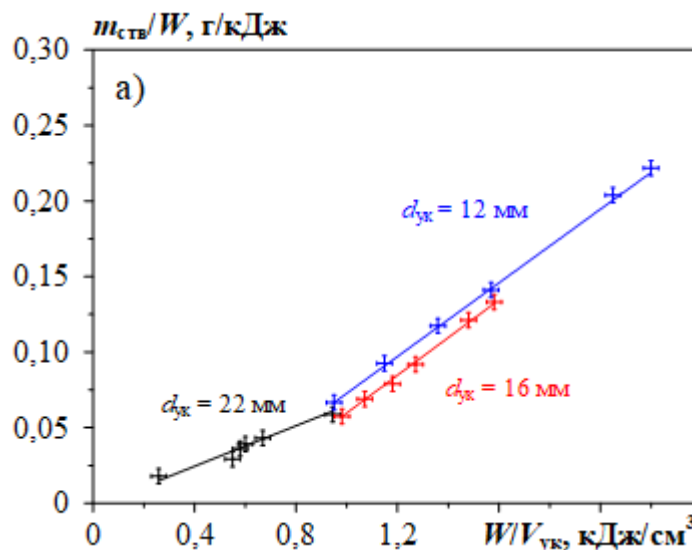


Рисунок 3.7 – Графики зависимости удельной массы эродированного и вынесенного из ствола металла от удельной подводенной энергии при разных диаметрах УК электродов-стволов

На рисунке 3.8 представлены осциллограммы тока дугового разряда $i(t)$, напряжения на электродах $u(t)$, кривые мощности $p(t)$ и подводенной энергии $w(t)$, полученные в экспериментах № 1.6, № 2.1 и № 3.1 с практически идентичной величиной удельной энергии $W/V_{\text{ук}} = 0,96 \pm 0,02 \text{ кДж/см}^3$ (таблица 3.3). Данные эксперименты выбраны из соображений демонстрации преимуществ системы при работе с меньшим $d_{\text{ук}}$. При указанной величине $W/V_{\text{ук}}$ удается достичь приблизительного равенства по удельной электроэрозионной наработке $m_{\text{ств}}/W$ (№ 1.6 – 72,6 мг/кДж, № 2.1 – 69,8 мг/кДж и № 3.1 – 79,3 мг/кДж). Однако достижение таких удельных показателей осуществляется при разных энергетических параметрах процесса. Из сравнения осциллограмм (рисунок 3.8) наглядно видно двукратное уменьшение амплитуды тока дугового разряда $I_{\text{макс}}$, которая приводит к четырехкратному уменьшению амплитуды мощности дугового разряда и величины подводенной энергии (эксперименты № 1.6 и № 3.1). Согласно ранее приведенной формуле (3) закона Ампера, такое снижение $I_{\text{макс}}$ приводит к уменьшению электродинамических усилий на все узлы системы на $\sim 80 \%$, что

является положительным моментом, поскольку позволяет продлить ресурс работы всех элементов конструкции.

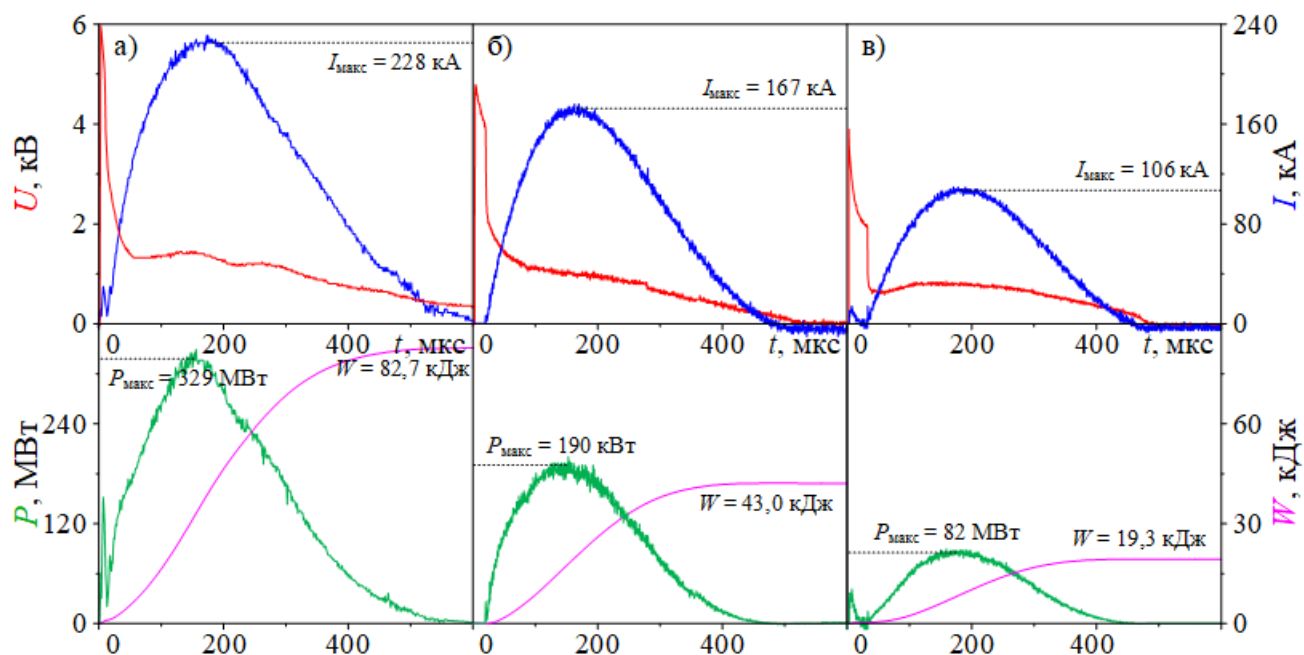


Рисунок 3.8 – Осциллограммы тока дугового разряда $i(t)$, напряжения на электродах $u(t)$, мощности $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$ для экспериментов № 1.6, № 2.1 и № 3.1 (таблица 3.3)

Несмотря на преимущества уменьшения электродинамических нагрузок в случае $d_{\text{ук}} = 12 \text{ мм}$ и $W/V_{\text{ук}} = 0,95 \text{ кДж/см}^3$, работа системы при указанных энергетических параметрах представляется малоэффективной в связи с низкими значениями электроэрозионной наработки и выхода дисперсного продукта. Повышение указанных характеристик возможно за счет изменения величины подведенной энергии, которая варьируется пропорционально изменению зарядных параметров ЕНЭ (рисунок 3.9, а). Зависимости $m_{\text{ств}}(W)$ и $m_{\text{пор}}(W)$ изменяются в соответствии с установленными ранее закономерностями для процесса ПДС (рисунок 3.9, б): квадратично – для электроэрозии, линейно – для массы дисперсного продукта [123]. При этом, начиная с некоторого значения подведенной энергии ($W = 39,7 \text{ кДж}$), наблюдается существенное расхождение между указанными массами, что находит выражение в соответствующем изменении коэффициента использования, отмеченном ранее на рисунке 3.6.

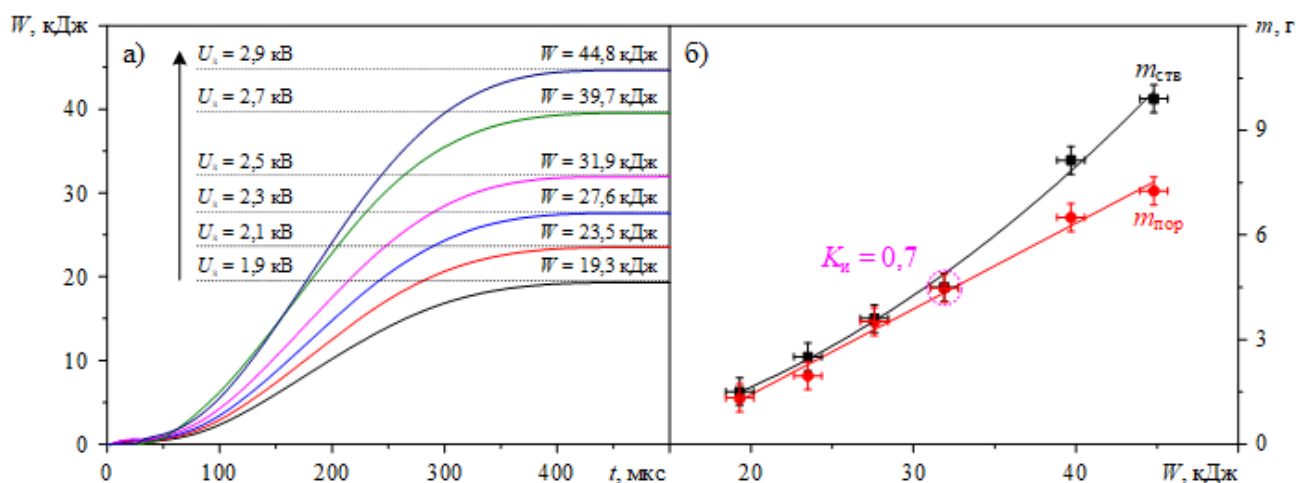


Рисунок 3.9 – Графики изменения подведенной энергии W во времени (а) при разной величине U_3 и соответствующие зависимости электроэрозии электрода-ствола $m_{\text{ств}}$ и массы дисперсного продукта $m_{\text{пор}}$ от величины W (б)

Анализ представленных данных свидетельствует о перспективности применения стальных электродов-стволов с $d_{\text{ук}} = 12$ мм, что обеспечивает снижение электродинамических нагрузок на основные узлы системы ПДС в зависимости от начальных условий до ~ 80 % по сравнению с $d_{\text{ук}} = 22$ мм при сохранении высоких удельных значений электроэрозионной наработки и общей массы дисперсного продукта синтеза. Работа с указанным конструкционным исполнением электрода-ствола ускорителя наиболее эффективна с позиции преобразования электроэрозионного материала в окисдный порошок при зарядных параметрах накопителя $U_3 = 2,5$ кВ и $C_3 = 14,4$ мФ, что подтверждается результатами оценки коэффициента использования, достигающего своего максимум в данном режиме. Дальнейшее уменьшение $d_{\text{ук}}$ менее 12 мм не представляется целесообразным в связи с отсутствием в промышленном исполнении проката стальных труб, используемых в качестве основы для изготовления электродов-стволов, меньших диаметров и соответствующим уменьшением толщины стенки УК, что может приводить к ее механическим повреждениям в процессе ПДС. Самостоятельное изготовление стальных электродов с диаметрами $d_{\text{ук}}$ менее 12 мм, длиной 180 мм и толщиной стенки более 2 представляется весьма трудоемкой задачей, поскольку требует токарной обработки стальных заготовок.

3.2 Исследование влияния параметров газовой среды в камере-реакторе на характеристики синтезируемого продукта

В процессе ПДС синтез и кристаллизация дисперсных материалов системы Fe-O осуществляется в результате плазмохимической реакции при распылении эродированного железа в кислородосодержащей среде, параметры которой (состав, плотность и объем) оказывают непосредственное влияние на фазовый состав и массу получаемого продукта. В данной главе приведены результаты оптимизационных исследований, направленных на увеличение массового выхода дисперсных оксидов железа за счет реализации различных режимов истечения плазменной струи, изменения объема рабочей камеры-реактора (КР) и варьирования концентрации окислителя (кислород O_2) в смеси с инертным газом (аргон Ar).

3.2.1 Исследование влияния объема камеры-реактора

Объем газовой среды в процессе ПДС задается геометрическими размерами камеры-реактора, в которой протекает плазмохимическая реакция. Известно [124], что 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 коэффициента использования $K_{\text{и}}$ и общей эффективности процесса ПДС.

С целью повышения степени вовлечения эродированного материала в реакцию оксидообразования наиболее простым и очевидным решением является увеличение объема КР V , который в данной серии экспериментов варьировался от 17,0 до 76,9 л. Энергетические параметры процесса ПДС ($U_3 = 2,5$ кВ и $C_3 = 14,4$ мФ) и геометрические размеры электродной системы КМПУ ($d_{\text{ук}} = 12$ мм, $l_{\text{ук}} = 180$ мм, $l_{\text{кфпс}} = 9,5$ мм) выбирались с учетом выше приведенных результатов оптимизационных исследований. Основные энергетические параметры процесса ПДС и характеристики наработки материала представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Энергетические параметры и характеристики наработки материала в серии экспериментов с различным объемом камеры-реактора

№	V л	U_3 кВ	C_3 мФ	W_3 кДж	U_d кВ	$I_{\text{макс}}$ кА	$P_{\text{макс}}$ МВт	W кДж	$t_{\text{имп}}$ мкс	$m_{\text{ств}}$ г	$m_{\text{пор}}$ г	$K_{\text{и}}$ о.е.
1	17,0	2,5	14,4	45,0	0,86	149	136	30,0	394,0	6,330	5,779	0,64
2	38,5				0,93	150	140	30,7	401,2	6,455	5,994	0,66
3	54,4				0,95	152	145	32,8	406,8	6,815	6,388	0,67
4	76,9				0,93	146	138	30,7	400,4	6,920	6,718	0,69

Анализ представленных данных свидетельствует о практически полной идентичности достигаемых энергетических параметров независимо от объема КР, что вполне ожидаемо ввиду отсутствия прямого воздействия V на инициирование и развитие дугового разряда. При этом отмечается незначительное повышение массы синтезированного продукта $m_{\text{пор}}$ и коэффициента использования $K_{\text{и}}$, что может быть обусловлено тремя факторами: 1) обнаруженным ростом эрозии электрода-ствола $m_{\text{ств}}$; 2) увеличением геометрических размеров КР и соответственно уменьшением вероятности конденсации жидкофазного металла на стенках; 3) повышением общего количества окислителя в зоне протекания плазмохимической реакции. Несмотря на отмеченные факторы, изменение массы дисперсного продукта незначительно и не превышает 1 г даже при более чем четырехкратном увеличении V . Таким образом, данный подход характеризуется как малоэффективный с позиции достижения высоких показателей по наработке дисперсного материала и должен рассматриваться в совокупности с другими вариантами повышения производительности системы.

3.2.2 Исследование влияния давления в камере-реакторе

Давление газообразной среды в КР, в которую происходит истечение высокоскоростной струи электроэрозионной плазмы с последующим распылением жидкофазного материала, является важным фактором процесса ПДС, определяющим скорость теплоотвода и охлаждения, интенсивность окисления и соответственно влияет на кристаллизацию материала, количественные и качественные характеристики частиц получаемых дисперсных продуктов. Кроме

того, изменение плотности среды оказывает непосредственное влияние на динамику развития пламенного потока и энергетические параметры процесса [111].

Оптимизационные исследования по определению влияния величины давления в КР с позиции повышения наработки дисперсного продукта осуществлялись в серии экспериментов с учетом ранее определенных параметров системы ПДС: $U_3 = 2,5$ кВ, $C_3 = 14,4$ мФ, $d_{ук} = 12$ мм, $l_{ук} = 180$ мм, $l_{кфпс} = 9,5$ мм и $V = 76,9$ л. Варьирование давления в КР $P_{кр}$ осуществлялось в диапазоне от 1 до 5 атм при температуре, близкой к комнатной, и соотношении парциальных давлений кислорода и аргона, равном 70 % / 30 % соответственно. Снижение концентрации кислорода обусловлено опасностью возникновения неконтролируемых режимов работы системы. Энергетические параметры в серии экспериментов и характеристики наработки электроэрозионного и дисперсного материалов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Энергетические параметры и характеристики наработки материала в серии экспериментов с различным давлением в камере-реакторе

№	$P_{кр}$	U_3	C_3	W_3	$U_{д}$	$I_{макс}$	$P_{макс}$	W	η	$t_{зад}$	$m_{ств}$	$m_{пор}$	$K_{и}$
	атм	кВ	мФ	кДж	кВ	кА	МВт	кДж	%	мкс	г	г	о.е.
1	1	2,5	14,4	45,0	0,92	151	143	32,0	71,1	10,0	6,435	5,892	0,65
2	2				0,86	149	142	30,5	67,8	38,4	4,930	4,606	0,74
3	3				0,85	139	120	24,6	54,7	64,4	3,835	4,058	0,76
4	4				0,87	137	121	24,9	55,3	60,4	3,460	3,914	0,81
5	5				0,92	140	130	28,0	62,2	66,8	3,375	3,870	0,84

На рисунке 3.10 приведены сравнительные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, $p(t)$ и $w(t)$ серии плазменных выстрелов при $P_{кр} = 1$ атм (а) и $P_{кр} = 5$ атм (б). Очевидным отличием является возрастание времени разрушения углеродной перемычки и формирование дугового разряда, определяемое параметром $t_{зад}$, от 10,0 до 66,8 мкс, что обусловлено усилением теплоотвода от нее и замедлением нагрева вследствие повышения плотности газа. Такое изменение характера инициирования разряда, по всей видимости, сказывается на некотором снижении основных энергетических параметров $U_{д}$, $I_{макс}$, $P_{макс}$ и W и приводит к уменьшению КПД η преобразования накопленной энергии W_3 в подведенную W . В общем случае увеличением $t_{зад}$ можно

пренебречь, однако его следует учитывать при реализации режимов работы системы, требующих синхронизации нескольких КМПУ.

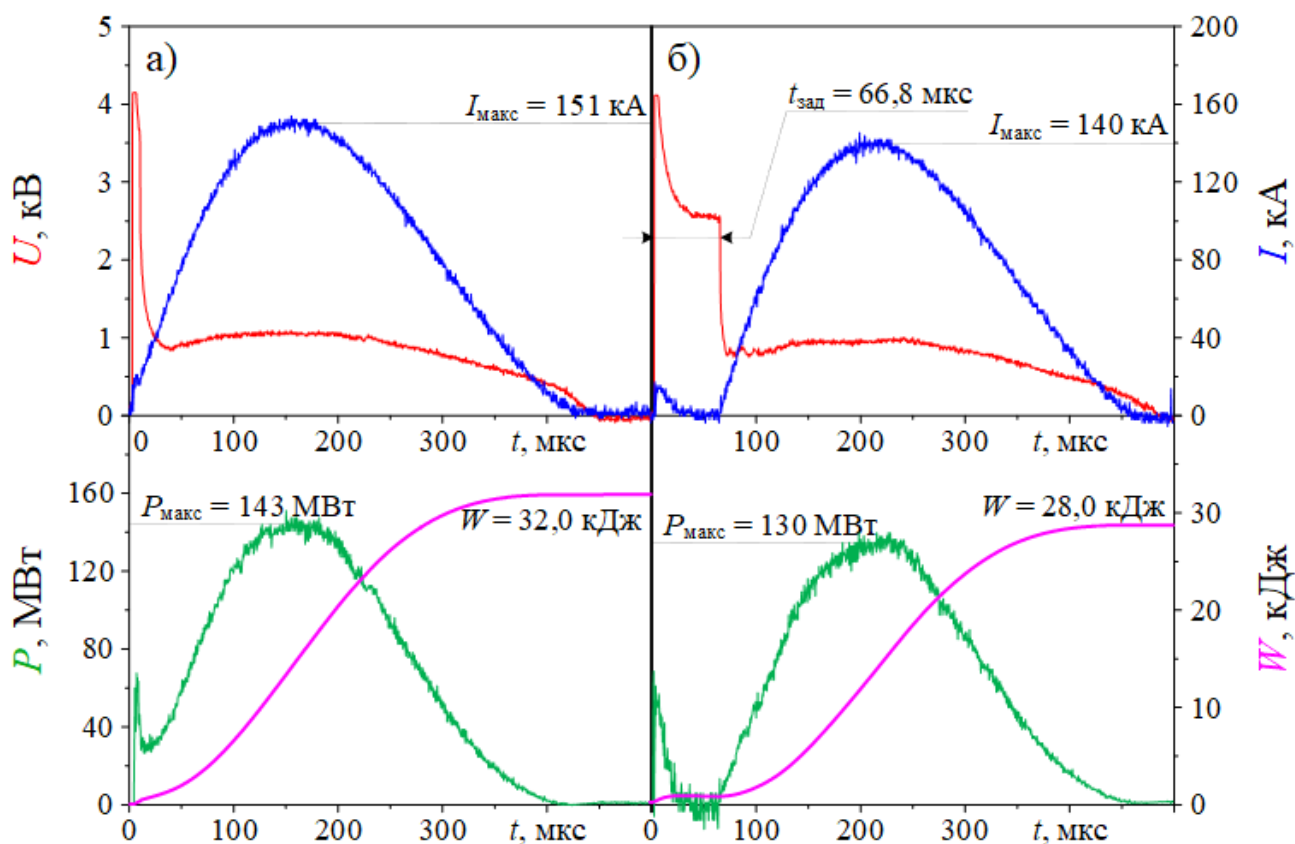


Рисунок 3.10 – Осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, $p(t)$ и $w(t)$ в серии экспериментов с различным давлением в камере-реакторе: а – 1 атм, б – 5 атм

Наиболее интенсивное влияние увеличение давления $P_{кр}$ оказывает на электроэрозионную наработку и ее последующее преобразование в дисперсный продукт. Анализ данных таблицы 3.6 демонстрирует практически двукратное снижение $m_{ств}$ с ростом давления в КР до значения $P_{кр} = 5$ атм и соответствующее уменьшение синтезируемого дисперсного материала $m_{пор}$. Как уже отмечалось, это, по всей видимости, связано с увеличением интенсивности теплоотвода в КФПС и УК в ходе формирования и развития дугового разряда. Аналогичная зависимость наблюдалась в работе [110], где произведенная оценка удельного электроэрозионного износа электрода-ствола по методике, описанной в [125], продемонстрировала заметное изменение характера эпюр и вызванное этим снижение общей массы $m_{ств}$.

Несмотря на негативную тенденцию уменьшения масс эродированного и дисперсного материалов, подход с повышением давления демонстрирует интригующие результаты в части повышения эффективности преобразования железа в соответствующие оксиды, что выражается характерным практически линейным ростом $K_{\text{и}}$ (рисунок 3.11) и превышением $m_{\text{пор}}$ над $m_{\text{ств}}$, начиная со значений $P_{\text{кр}} = 3$ атм. Отмеченные особенности обусловлены изменением конфигурации истечения плазменной струи в объеме КР при увеличении $P_{\text{кр}}$, что выражается в уменьшении скорости на срезе ускорительного канала, а также сжатии границ ударно-волновой структуры высокоскоростной струи на этапе формирования и развития первой «бочки» [110]. Изменение конфигурации и параметров истечения плазменной струи сказывается на уменьшении скорости распыления жидкофазного материала, более эффективном окислении эродированного материала и его меньших потерях на внутренних поверхностях КР.

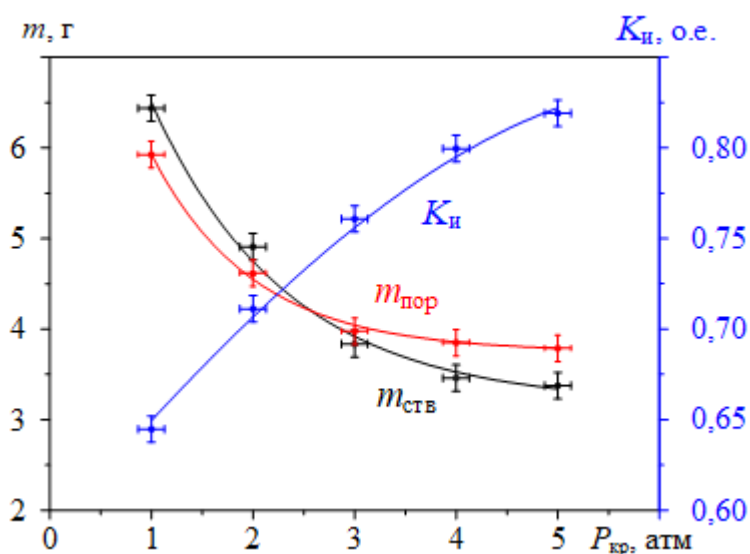


Рисунок 3.11 – Зависимости изменения массы электроэрозии УК $m_{\text{ств}}$, синтезированного продукта $m_{\text{пор}}$ и коэффициента использования $K_{\text{и}}$ от давления $P_{\text{кр}}$ в камере-реакторе

Результаты качественной и количественной оценки методами рентгеновской дифрактометрии и рентгенофазового анализа, приведенные в таблице 3.7, свидетельствуют о практическом постоянстве фазового состава синтезируемых материалов независимо от давления в КР. Доминирующей кристаллической модификацией при выбранных экспериментальных параметрах является магнетит

Fe_3O_4 , содержание которого варьируется в диапазоне $53,0 \pm 2,5$ мас. %. Полученные данные косвенно подтверждают результаты проведенных ранее исследований в рассматриваемой системе Fe-O [100]. Таким образом, в одноимпульсном режиме работы и оптимальных условиях с позиции минимизации электродинамических нагрузок на основные узлы системы и получения максимальной эффективности преобразования эродированного материала в дисперсный продукт основной кристаллической фазой является Fe_3O_4 .

Таблица 3.7 – Результаты количественного рентгенофазового анализа продуктов синтеза из серии экспериментов по оценке влияния давления в КР

№	$P_{\text{кр}}$	Фазовый состав, мас. %		
	атм	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	1	29,3	50,5	20,2
2	2	27,0	51,4	21,5
3	3	27,3	55,2	17,5
4	4	28,8	55,4	15,8
5	5	30,3	52,3	17,4

Результаты проведенных исследований по оценке влияния параметров газообразной среды, в первую очередь, продемонстрировали возможность повышения коэффициента использования эродированного железа и его преобразования в оксидные фазы, что, несомненно, является важным и положительным моментом. Однако задача увеличения производительности системы с позиции повышения массового выхода дисперсного продукта не может быть решена предложенными подходами. Более того, увеличение плотности среды приводит даже к уменьшению общей массы синтезируемого материала, что представляется нецелесообразным в вопросах дальнейшего применения технологии. В данной связи перспективным подходом для увеличения производительности системы ПДС представляется работа в многоимпульсном режиме электропитания коаксиального магнитоплазменного ускорителя с временами задержки между последовательными импульсами не более 1 мс и повышенным давлением в камере-реакторе для повышения коэффициента использования эродированного материала.

3.3 Исследование влияния параметров газовой среды в многоимпульсном режиме работы системы

Конструкционное исполнение емкостного накопителя энергии, выраженное в секционировании батареи конденсаторов и токоведущего коллектора, позволяет реализовать режимы работы с последовательной подачей до 4 рабочих импульсов электропитания с задержкой по времени между соседними импульсами до 1 мс, которая задается рабочими характеристиками многоканального генератора задержанных импульсов. Ранее было показано [124], что такой режим работы является наиболее благоприятным с позиции снижения электродинамических нагрузок при повышении общей массы эродированного и синтезированного материалов. Тем не менее, подробных исследований по оценке влияния повышения давления в КР в таком режиме работы не проводилось.

3.3.1 Исследование влияния давления газовой среды в многоимпульсном режиме работы системы

Экспериментальные исследования по оценке влияния давления газовой среды в КР в многоимпульсном режиме питания ускорителя и возможности повышения наработки дисперсного продукта осуществлялись при следующих ранее определенных параметрах ПДС: $U_3 = 2,5$ кВ, $d_{ук} = 12$ мм, $l_{ук} = 180$ мм, $l_{кфпс} = 9,5$ мм и $V = 76,9$ л. Варьирование давления в КР $P_{кр}$ осуществлялось в диапазоне от 1 до 4 атм при температуре, близкой к комнатной, и соотношении парциальных давлений кислорода и аргона, равном 70 % / 30 % соответственно. Для реализации многоимпульсного режима батарея конденсаторов накопителя энергии была разделена на 4 равных составляющих электрической емкостью 7,2 мФ каждая.

Для предотвращения нежелательных режимов работы системы, характеризующихся частичными перетоками мощности между конденсаторными батареями, что приводит к снижению общего КПД преобразования накопленной энергии в подведенную, время задержки между последовательными импульсами выбиралось таким образом, чтобы успевала восстановиться электрическая прочность игнитронных разрядников. С учетом ранее полученных данных и

системных возможностей (параметров работы генератора задержанных импульсов) данное время в серии экспериментов составляло $\Delta t_{\text{имп}} = 1000$ мкс (рисунок 3.12).

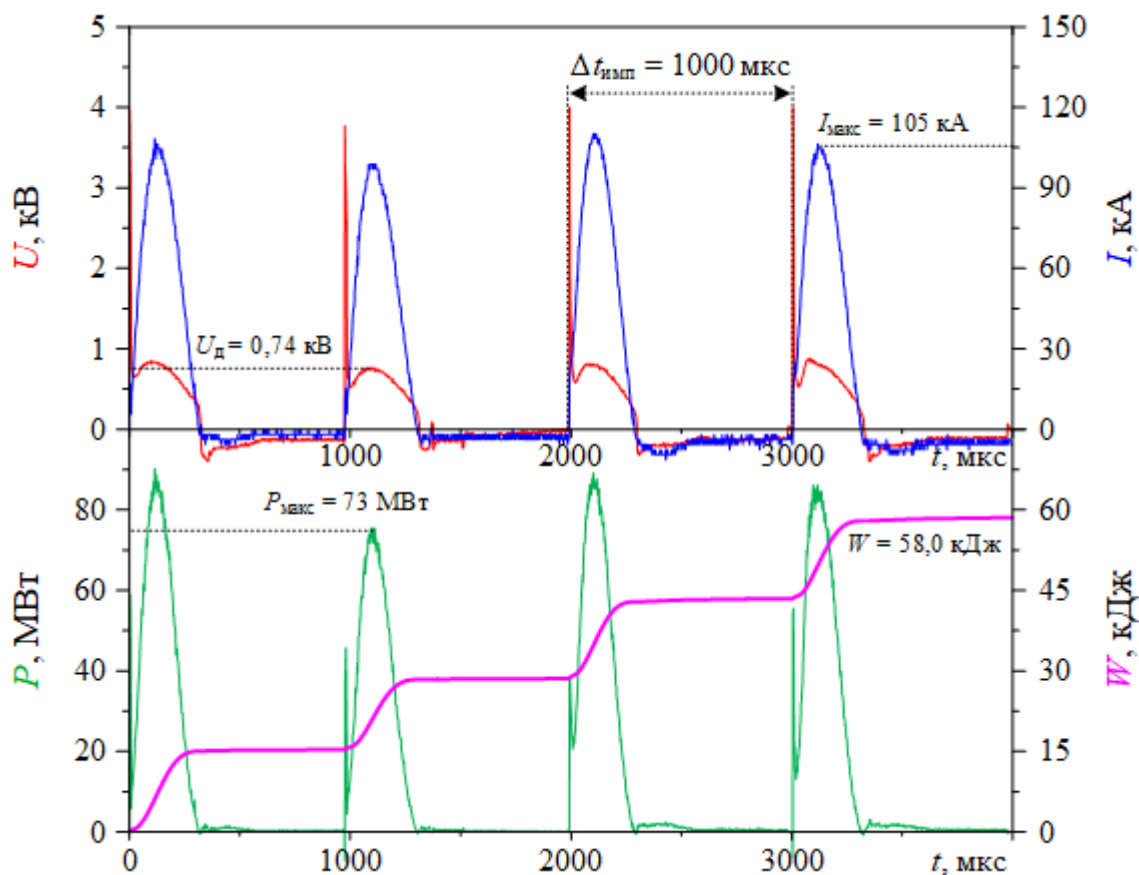


Рисунок 3.12 – Типичные осциллограммы $i(t)$, $u(t)$, $p(t)$ и $w(t)$ в многоимпульсном режиме работы системы ПДС

Энергетические параметры отдельных импульсов электропитания и характеристики наработки материала в совокупности с данными о коэффициенте использования представлены в таблице 3.8. Несомненным преимуществом реализации многоимпульсного режима является снижение амплитуды разрядного тока в единичном импульсе электропитания, что наглядно видно при сравнении величин $I_{\text{макс}}$ экспериментов № 1 (таблица 3.6 и таблица 3.8), где отмечается уменьшение данного параметра в $\sim 1,5$ раза, влекущее за собой соответствующее изменение электродинамических нагрузок на основные узлы системы в ~ 2 раза. Несмотря на некоторое снижение КПД преобразования энергии до 64,4 % относительно одноимпульсного режима работы при $P_{\text{кр}} = 1$ атм и оптимальных параметрах конфигурации электродов КМПУ (эксперимент № 3.4, таблица 3.3), электроэрозионная наработка и масса дисперсного продукта возрастают более, чем

в 4 раза, что является вторым ключевым преимуществом использования многоимпульсного режима. Сравнение результатов с ранее опубликованными данными по синтезу оксидов железа (таблица 3.10, эксперимент № 5 [100]) также подтверждает четырехкратное повышение массы дисперсного продукта и уменьшение электродинамических нагрузок на 40 %.

Таблица 3.8 – Энергетические параметры и характеристики наработки материала в серии экспериментов по оценке влияния $P_{кр}$ в многоимпульсном режиме

№	$P_{кр}$	U_3	C_3	W_3	$U_{д}$	$I_{макс}$	$P_{макс}$	W	η	$t_{имп}$	$m_{ств}$	$m_{пор}$	$K_{и}$
	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			

Тенденция изменения $m_{ств}$ в сторону уменьшения при повышении давления $P_{кр}$ в рассматриваемом режиме (рисунок 3.13) повторяет обнаруженную ранее зависимость для единичного импульса электропитания (рисунок 3.11) и также связана с изменением характеристик теплоотвода в процессе генерации и ускорения последовательных плазменных потоков. Однако для многоимпульсного режима характерно повышение массы дисперсного продукта, что является отличительной особенностью. Такая противоположная зависимость, по всей видимости, обусловлена уменьшением концентрации кислорода в зоне протекания плазмохимической реакции под воздействием первых малоэрозионных плазменных выстрелов [100]. В результате, в момент выноса основной массы

металла на 4 импульсе электропитания концентрации кислорода при давлении $P_{кр} = 1$ атм становится недостаточно для полного окисления продукта. Это, соответственно, выражается в относительно низком значении $K_{и}$. При планомерном повышении $P_{кр}$ до 4 атм масса синтезируемого материала и коэффициент использования возрастают даже при снижении $m_{ств}$. Однако рост $m_{пор}$ является несущественным (не более 1,5 г), что, несмотря на более высокие показатели эффективности, ставит вопрос о целесообразности реализации таких режимов из-за усложнения процесса подготовки экспериментальной системы и потенциальных рисков, вызванных работой при повышенных давлениях.

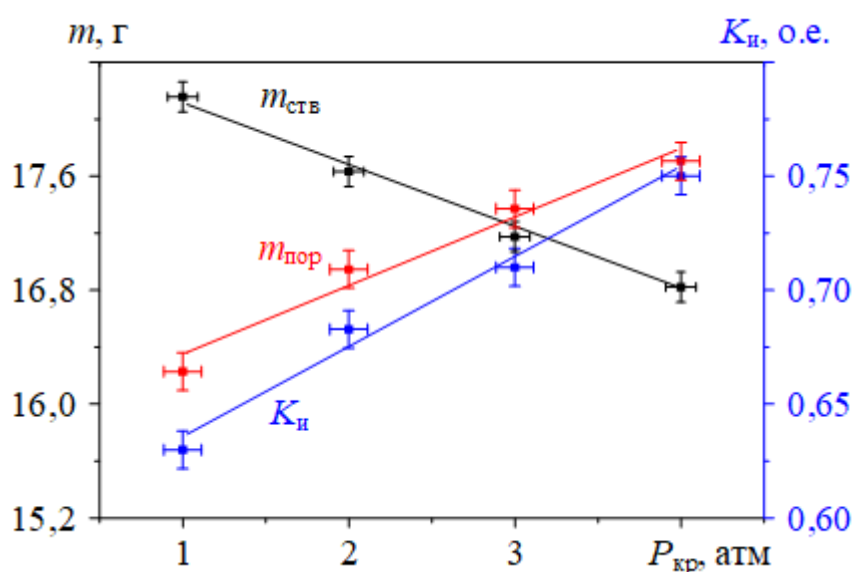


Рисунок 3.13 – Зависимости изменения массы электроэрозии УК $m_{ств}$, синтезированного продукта $m_{пор}$ и коэффициента использования $K_{и}$ от давления $P_{кр}$ в камере-реакторе в многоимпульсном режиме работы системы ПДС

Результаты качественного и количественного рентгенофазового анализа синтезируемых продуктов (таблица 3.9) свидетельствуют о практически одинаковом массовом содержании основных кристаллических модификаций оксида железа (ϵ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , α - Fe_2O_3) независимо от давления $P_{кр}$ при выбранном соотношении парциальных давлений O_2 и Ar , равном 70 % / 30 % соответственно. То есть ключевым преимуществом реализации такого режима работы становится именно общее повышение производительности системы, что является наиболее важным результатом проведенных оптимизационных исследований.

Таблица 3.9 – Результаты количественного рентгенофазового анализа продуктов синтеза из серии экспериментов по оценке влияния давления в КР в многоимпульсном режиме

№	$P_{кр}$	Фазовый состав, мас. %		
	атм	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	1	35,4	31,6	33,0
2	2	37,2	30,1	32,7
3	3	38,2	31,1	30,7
4	4	35,6	31,3	33,1

3.3.2 Исследование влияния концентрации кислорода в составе газовой среды в многоимпульсном режиме работы системы

Отмеченные особенности формирования дисперсных продуктов синтеза в многоимпульсном режиме электропитания ускорителя характеризуют его как наиболее благоприятный для дальнейшей практической реализации с позиции получения максимальной производительности системы при минимальных электродинамических нагрузках на основные узлы. Для демонстрации возможности управления фазовым составом синтезируемых продуктов в данном режиме реализована серия экспериментов с изменением процентного соотношения парциальных давлений $\text{O}_2:\text{Ar}$ от 10:90 до 100:0 при следующих ранее определенных параметрах системы ПДС: $U_3 = 2,5$ кВ, $C_{31} = C_{32} = C_{33} = C_{34} = 7,2$ мФ ($C_3 = 28,8$ мФ), $d_{ук} = 12$ мм, $l_{ук} = 180$ мм, $l_{кфпс} = 9,5$ мм, $V = 76,9$ л и $P_{кр} = 1$ атм. Выбор величины давления, равной атмосферному, обусловлен отмеченными выше факторами, связанными преимущественно с минимизацией трудозатрат при подготовке исследований (раздел 3.3.1). Основные энергетические параметры серии экспериментов, характеристики наработки эродированного и синтезированного материалов, а также данные по оценке эффективности преобразования энергии η и преобразования металлического железа $K_{и}$ в оксидные фазы представлены в таблице 3.10.

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что концентрация кислорода $n(\text{O}_2)$ не оказывает прямого влияния на электроэрозионную наработку, которая незначительно изменяется в пределах $m_{ств} = 17,895 \pm 0,675$ г и зависит в

большей степени от величины подведенной энергии, определяемой режимами генерации серии последовательных импульсов. При последовательной коммутации секций конденсаторных батарей между ними могут возникать частичные перетоки энергии, что сказывается на ограничении протекающего тока импульса и соответственно вызывает некоторое снижение общего КПД преобразования накопленной энергии в подведенную. Данный процесс трудно контролируем, поскольку зависит от скорости восстановления игнитронными разрядниками своей электрической прочности, и носит случайный характер.

Таблица 3.10 – Энергетические параметры и характеристики наработки материала

№	$n(\text{O}_2)$	U_3	C_3	W_3	$U_{\text{д}}$	$I_{\text{макс}}$	$P_{\text{макс}}$	W	η	$t_{\text{имп}}$	$m_{\text{ств}}$	$m_{\text{пор}}$	$K_{\text{и}}$
	%	кВ	мФ	кДж	кВ	кА	МВт	кДж	%	мкс	г	г	о.е.
1	100	2,5	4×7,2	90,0	0,90	95	86	55,2	61,3	314	17,495	17,251	0,67
					0,78	90	70			320			
					0,83	103	85			296			
					0,80	88	71			296			
2	80				0,87	97	85	56,8	63,1	312	18,455	16,886	0,65
					0,83	104	86			296			
					0,78	97	76			302			
					0,80	97	78			304			
3	70				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			
4	50				0,85	99	84	58,1	64,6	318	18,570	16,001	0,61
					0,80	95	77			314			
					0,83	106	88			290			
					0,78	95	74			318			
5	30				0,85	99	84	56,8	63,1	294	17,525	15,490	0,63
					0,80	101	81			298			
					0,76	95	72			304			
					0,76	90	68			324			
6	10				0,83	95	79	54,8	60,1	310	17,220	13,089	0,54
					0,76	88	67			320			
					0,83	101	83			296			
					0,73	83	61			336			

Как и в случае с повышением давления, где происходит увеличение плотности среды и содержания O_2 соответственно, рост концентрации кислорода

положительно сказывается на увеличении массы дисперсного продукта. В свою очередь, уменьшение $n(\text{O}_2)$ приводит к недостатку окислителя в объеме КР, что влияет на процесс формирования оксидов железа при разлете жидкофазного материала, приводя, в конечном итоге, к менее интенсивному образованию дисперсного продукта, что находит отражение в существенном снижении $K_{\text{и}}$ до 0,54. Таким образом, изменением соотношения газовых компонентов кислорода и аргона также возможно регулировать характеристики наработки дисперсных продуктов синтеза.

Другим немаловажным следствием варьирования концентрации $n(\text{O}_2)$ является изменение фазового состава получаемых материалов, о чем свидетельствуют результаты полнопрофильного рентгенофазового анализа (таблица 3.11) и соответствующие графики изменения массового содержания каждой из 3 основных кристаллических фаз: $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рисунок 3.14). В условиях кристаллизации жидкофазного материала при пониженных концентрациях кислорода преимущественное формирование оксидных фаз идет по следующему механизму $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [126]. То есть, в условиях достаточного содержания окислителя формирование гематита при окислении чистого металлического железа является наиболее вероятным. Количественная оценка фазового состава продукта, синтезированного при $n(\text{O}_2) = 10\%$, подтверждает известные представления и свидетельствует о доминировании кристаллической фазы Fe_3O_4 . Последовательное увеличение $n(\text{O}_2)$ до 100 % приводит к экспоненциальному росту содержания $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на фоне соответственного уменьшения доли Fe_3O_4 . Концентрация гематита в составе конечных продуктов повышается весьма незначительно (не более 10 мас. %), что преимущественно обусловлено нагревом газовой среды в пространстве камеры-реактора вследствие высокотемпературного плазменного воздействия и выделения дополнительного тепла при более интенсивно протекающих экзотермических реакциях окисления железа. Такой нагрев приводит к фазовым превращениям синтезированного материала частиц Fe_3O_4 и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ именно в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поскольку она является самой термодинамически устойчивой в системе Fe-O.

Таблица 3.11 – Результаты полнопрофильного рентгенофазового анализа продуктов синтеза, полученных при разной концентрации кислорода в КР в многоимпульсном режиме

№	$n(\text{O}_2)$ %	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$			Fe_3O_4			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
		ω	ОКР	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	ω	ОКР	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	ω	ОКР	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
		%	нм	о.е.	%	нм	о.е.	%	нм	о.е.
1	100	43,1	55	0,5	27,8	33	1,0	29,1	41	0,3
2	80	41,4	50	0,4	30,3	39	0,8	28,3	50	0,4
3	70	40,0	51	0,4	33,2	41	0,6	26,8	57	0,6
4	50	38,9	50	0,7	39,0	47	0,7	22,1	69	0,7
5	30	30,1	44	0,8	49,5	50	0,6	20,4	65	0,6
6	10	3,2	52	1,0	76,7	52	0,9	20,1	67	0,4

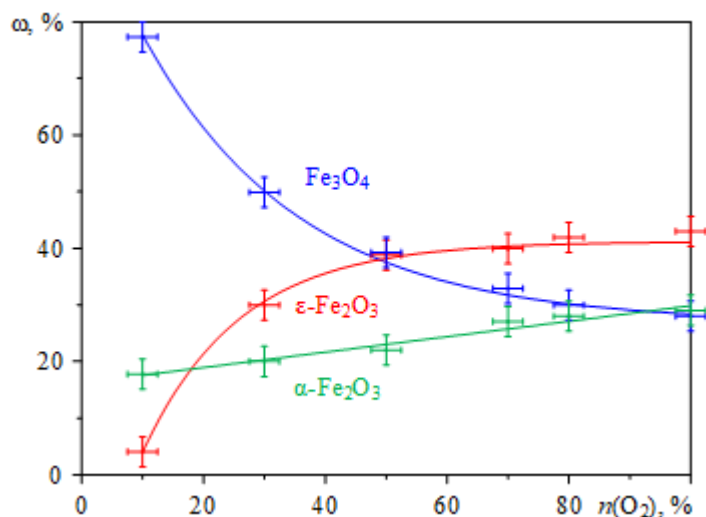


Рисунок 3.14 – Графики зависимости фазового состава синтезированного материала в камере-реакторе от концентрации кислорода в камере-реакторе в многоимпульсном режиме

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности регулирования фазового состава синтезируемых дисперсных продуктов в выбранном с учетом ранее заданных критериев оптимальном режиме работы системы. Установлено доминирование фазы Fe_3O_4 при концентрациях кислорода менее 50 % с достигаемым максимумом при $n(\text{O}_2) = 10$ %. Данная высокомагнитная фаза представляет большой практический интерес и может быть использована для разработки объемных керамических изделий с варьируемой величиной намагниченности насыщения и радиопоглощающих материалов. Однако это требует доработки процесса ПДС в части повышения чистоты выхода Fe_3O_4 .

3.4 Выводы по главе

1. Конфигурация канала формирования плазменной структуры (длина $l_{\text{кфпс}}$) коаксиального магнитоплазменного ускорителя влияет на энергетические параметры дугового разряда. Экспериментально определенная для конкретных условий ($U_3 = 2,5$ кВ, $C_3 = 14,4$ мФ и $W_3 = 45,0$ кДж) оптимальная величина $l_{\text{кфпс}} = 9,5$ мм способствует получению высокого КПД преобразования накопленной энергии в подведенную (~ 73 %) и общему снижению электродинамических нагрузок системы на ~ 35 %. При таком конструкционном исполнении КФПС, а также неизменных зарядных параметрах емкостного накопителя энергии и общем сопротивлении КМПУ $R_{\text{кмпу}}$ не более 300 Ом обеспечивается высокая надежность инициирования дугового разряда и воспроизводимость процесса ПДС, что выражается в отклонении относительных погрешностей $U_{\text{д}}$, $I_{\text{макс}}$, $P_{\text{макс}}$ и W от их средних значений не более, чем на $\pm 1,5$ %.

2. 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 дисперсного продукта синтеза. Работа с указанным конструкционным исполнением электрода-ствола ускорителя наиболее эффективна с позиции преобразования электроэрозионного материала в оксидный продукт при зарядных параметрах накопителя $U_3 = 2,5$ кВ и $C_3 = 14,4$ мФ, что подтверждается результатами оценки коэффициента использования, достигающего своего максимум в данном режиме $K_{\text{и}} = 0,7$.

3. Анализ данных о влиянии объема газовой среды свидетельствует о практически полной идентичности достигаемых энергетических параметров независимо от объема камеры-реактора. Увеличение $V_{\text{кр}}$ приводит к незначительному повышению массы синтезированного продукта $m_{\text{пор}}$ и коэффициента использования $K_{\text{и}}$, что преимущественно обусловлено увеличением геометрических размеров КР, влияющим на уменьшение количества

непрореагировавшего металла, и повышением общего количества окислителя в зоне протекания плазмохимической реакции.

4. Повышение давления газообразной среды $P_{кр}$ приводит к росту эффективности преобразования эродированного металла в оксидные фазы $K_{и} = 0,84$ за счет более высокой плотности окислителя и изменения конфигурации и параметров истечения плазменной струи.

5. Увеличение давления до $P_{кр} = 5$ атм в одноимпульсном режиме работы приводит к практически двукратному снижению электроэрозионной наработки и соответствующему уменьшению массы синтезируемого дисперсного материала $m_{пор}$, что обусловлено увеличением интенсивности теплоотвода в КФПС и УК в ходе формирования и развития дугового разряда.

6. Реализация многоимпульсного режима работы обеспечивает уменьшение амплитуды разрядного тока в единичном импульсе электропитания в $\sim 1,5$ раза и соответствующее снижение электродинамических нагрузок на основные узлы системы в ~ 2 раза. При этом электроэрозионная наработка и масса дисперсного продукта в таком режиме возрастают более чем в 4 раза.

7. Повышение $P_{кр}$ до 4 атм в многоимпульсном режиме работы системы приводит к росту массы синтезируемого материала и коэффициента использования даже при снижении $m_{ств}$.

8. Варьирование концентрации кислорода в составе газовой смеси с аргоном в многоимпульсном режиме работы системы позволяет регулировать фазовый состав синтезируемых дисперсных продуктов. Установлено доминирование фазы Fe_3O_4 при концентрациях кислорода менее 50 % с достигаемым максимумом (76 мас. %) при $n(O_2) = 10$ %.

9. Повышение концентрации кислорода приводит к увеличению выхода фазы $\epsilon-Fe_2O_3$ до 43 мас. % и ее доминированию в составе дисперсного продукта, а также к соответствующему росту содержания $\alpha-Fe_2O_3 \sim 30$ мас. %, обусловленному повышением концентрации окислителя и интенсификацией экзотермических реакций, приводящих к фазовым превращениям.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМАГНИТНЫХ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА

Возможность управления фазовым составом, показанная в разделе 3.3.2, при изменении параметров газообразной среды является важным преимуществом системы плазмодинамического синтеза, поскольку позволяет, в конечном итоге, регулировать функциональные свойства синтезируемых материалов на основе оксидов железа. Ранее в работе [123] на примере отдельных продуктов ПДС показано, как фазовый состав влияет на магнитные свойства (удельная намагниченность насыщения σ_s , удельная остаточная намагниченность σ_r и коэрцитивная сила H_c). Синтезированные дисперсные материалы с содержанием Fe_3O_4 около 75 мас. % демонстрировали высокие значения удельной намагниченности насыщения ($\sigma_s \sim 66 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) при малой коэрцитивной силе, а продукты с доминированием $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (~ 90 мас. %) характеризовались относительно небольшими значениями σ_s до $\sim 13 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и существенным ростом H_c до 160 кА/м (рисунок 4.1). При этом достигнуть или приблизиться к теоретическим значениям $\sigma_s = 92 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [127], характерным для Fe_3O_4 , авторам так и не удалось, что, по всей видимости, обусловлено низким выходом магнетита.

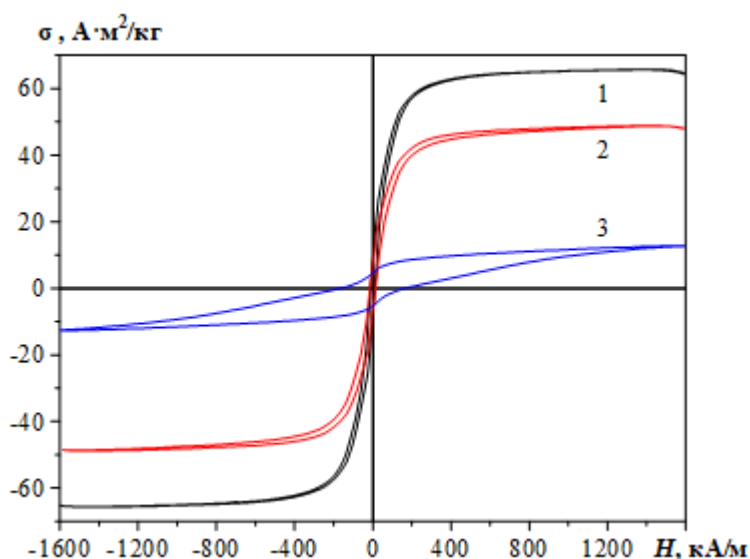


Рисунок 4.1 – Петли гистерезиса продуктов ПДС с разным содержанием Fe_3O_4 :
1) ~ 75 мас. %; 2) ~ 50 мас. %; 3) ~ 10 мас. %) [123]

Как уже отмечалось, на процессы инициирования дугового разряда, формирования плазменной структуры, ее ускорения, распыления жидкофазного материала, а также синтез и кристаллизацию нано- и микрочастиц влияют самые разные факторы: от режимных параметров системы до характеристик газовой среды. Если повышение давления газовой смеси в камере-реакторе в многоимпульсном режиме работы системы преимущественно сказывается на росте массового выхода дисперсного продукта (раздел 3.2.2), то состав газовой смеси и соотношение компонентов окислитель / инертный газ влияют на процесс оксидообразования, структуру и фазовую принадлежность формируемых частиц.

Ранее рассмотренные особенности процесса ПДС показали возможность получения порошкообразных продуктов с массовым выходом высокомагнитной фазы $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 75$ мас. % в условиях реализации синтеза при относительно небольшой энергетике процесса и концентрации кислорода в газовой смеси, равной 10 мас. %. При этом в качестве инертного газа неизменно использовался аргон, плотность которого ($\rho = 1,784 \text{ кг/м}^3$) превышает плотность O_2 ($\rho = 1,429 \text{ кг/м}^3$), что, по всей видимости, сказывается на процессе генерации и развития ударно-волновой структуры плазменной струи и, соответственно, скорости распыления жидкофазного материала и условиях формирования частиц оксидов железа. В данной главе предложено оценить влияние других типов инертных газов на характеристики получаемых продуктов синтеза и их конечные функциональные свойства.

4.1 Исследование влияния типа инертного газа на продукт плазмодинамического синтеза оксидов железа

С целью повышения выхода высокомагнитной фазы Fe_3O_4 в продуктах ПДС, реализована серия экспериментов с использованием другого инертного газа, гелия, и условно инертного газа по отношению к компонентам системы Fe-O, азота. Выбор данных газов осуществлялся с учетом различия в их теплофизических характеристиках, которые должны влиять на параметры охлаждения плазменной струи и кристаллизацию жидкофазного материала, а также плотности, оказывающей непосредственное влияние на скорость плазменного потока и,

соответственно, средний размер получаемых частиц. Основные физические свойства при нормальных условиях (плотность ρ , теплопроводность κ и удельная теплоемкость при постоянном объеме C_V) используемых газов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Физические свойства используемых газов

Свойства	Ar	N ₂	He
ρ , кг/м ³	1,784	1,251	0,179
κ , Вт/(м·К)	0,018	0,026	0,152
C_V , кДж/(кг·К)	0,314	0,749	3,138

Для реализации указанной серии экспериментов исходные параметры емкостного накопителя энергии, электродной системы и газовой среды выбирались 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, $V = 76,9$ л и $P_{\text{кр}} = 1$ атм). Выбор одноимпульсного режима электропитания ускорителя и величины давления 1 атм обусловлен соображениями минимизации загрязнения конечного продукта непрореагировавшим железом при малых концентрациях кислорода в газовой смеси, а также отсутствием необходимости достижения максимальной наработки для проведения сравнительных исследований. Соотношение парциальных давлений инертного газа и кислорода изменялось от 0 % / 100 % до 100 % / 0 % соответственно. Результаты регистрации энергетических параметров, массы электроэрозии и синтезированных дисперсных материалов, а также данные об эффективности преобразования энергии и преобразования металлического железа в оксидные фазы представлены в таблице 4.2.

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что изменение соотношения компонентов газовой смеси не оказывает существенного влияния на энергетические характеристики процесса ПДС: разброс значений по величине подведенной энергии составляет $W = 30,8 \pm 1,4$ кДж, по КПД преобразования энергии $\eta = 68,45 \pm 3,15$ %. При этом повышение концентрации $n(\text{O}_2)$ приводит к незначительному росту $m_{\text{ств}}$ независимо от используемого инертного газа, как видно на рисунке 4.2, что обуславливается изменениями условиями теплообмена в

процессе формирования и развития дугового разряда. Положительным моментом увеличения парциального давления и $n(\text{O}_2)$ является существенное (практически двукратное) повышение массы дисперсных продуктов синтеза, что естественным образом приводит к росту коэффициента использования $K_{\text{и}}$ в $\sim 1,5$ раза.

Таблица 4.2 – Результаты регистрации энергетических параметров, массы эрозии электрода-ствола и синтезированных материалов при разных газах

№	Инертный газ	$n(\text{O}_2)$	$U_{\text{д}}$	$I_{\text{макс}}$	$P_{\text{макс}}$	W	η	$t_{\text{имп}}$	$m_{\text{ств}}$	$m_{\text{пор}}$	$K_{\text{и}}$
		%	кВ	кА	МВт	кДж	%	мкс	г	г	о.е.
1	Аргон	100	1,02	138	141	32,2	71,6	450	6,56	6,46	0,69
2		90	0,92	139	132	29,9	66,4	420	6,08	5,56	0,65
3		70	0,96	134	132	30,3	67,3	430	6,22	5,29	0,62
4		50	0,97	135	131	30,3	67,3	440	6,14	4,78	0,56
5		20	0,94	141	134	30,2	67,1	420	6,23	4,31	0,50
6		10	1,01	133	135	30,8	68,4	430	5,78	3,63	0,45
7		0	0,97	139	136	30,2	67,1	420	6,13	3,72	—
1	Азот	100	1,02	138	141	32,2	71,6	450	6,56	6,46	0,69
8		90	0,99	133	132	30,4	67,6	430	6,15	6,06	0,61
9		70	0,99	133	132	30,5	67,8	440	6,25	5,44	0,59
10		50	1,01	135	137	31,8	70,1	440	6,05	4,95	0,54
11		20	1,01	135	137	31,2	69,3	440	5,83	3,88	0,51
12		10	0,95	139	139	31,6	70,2	440	6,07	3,66	0,45
13		0	1,00	139	139	30,7	68,2	440	5,93	3,56	—
1	Гелий	100	1,02	138	141	32,2	71,6	450	6,56	6,46	0,69
14		90	0,97	139	134	30,4	67,6	420	6,20	5,65	0,65
15		70	0,94	138	131	29,9	66,4	420	6,19	5,02	0,58
16		50	0,94	137	129	29,4	65,3	420	6,29	4,66	0,52
17		20	0,97	131	127	29,4	65,3	430	5,96	3,87	0,47
18		10	0,97	135	131	29,8	66,2	430	6,08	3,56	0,43
19		0	1,00	141	141	31,7	70,4	450	6,00	3,89	—

На рисунке 4.3 представлены характерные дифрактограммы с результатами качественной оценки и количественного расчета фазового состава материала порошков, полученных при истечении плазменной струи в камеру-реактор, наполненную смесью инертного газа и кислорода с соотношением парциальных давлений 90 % / 10 % соответственно. Данное соотношение компонентов газовой смеси выбрано как наиболее показательное с позиции демонстрации получения продуктов с высоким содержанием Fe_3O_4 .

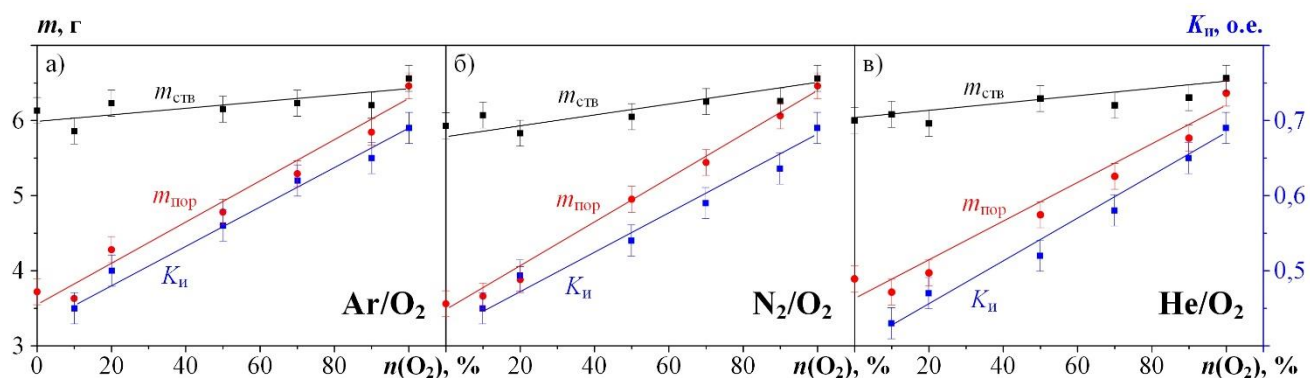


Рисунок 4.2 – Зависимости изменения массы электроэрозии УК $m_{\text{сТВ}}$, синтезированного продукта $m_{\text{пор}}$ и коэффициента использования $K_{\text{н}}$ от соотношения компонентов газовой смеси: а) Ar/O_2 , б) N_2/O_2 , в) He/O_2

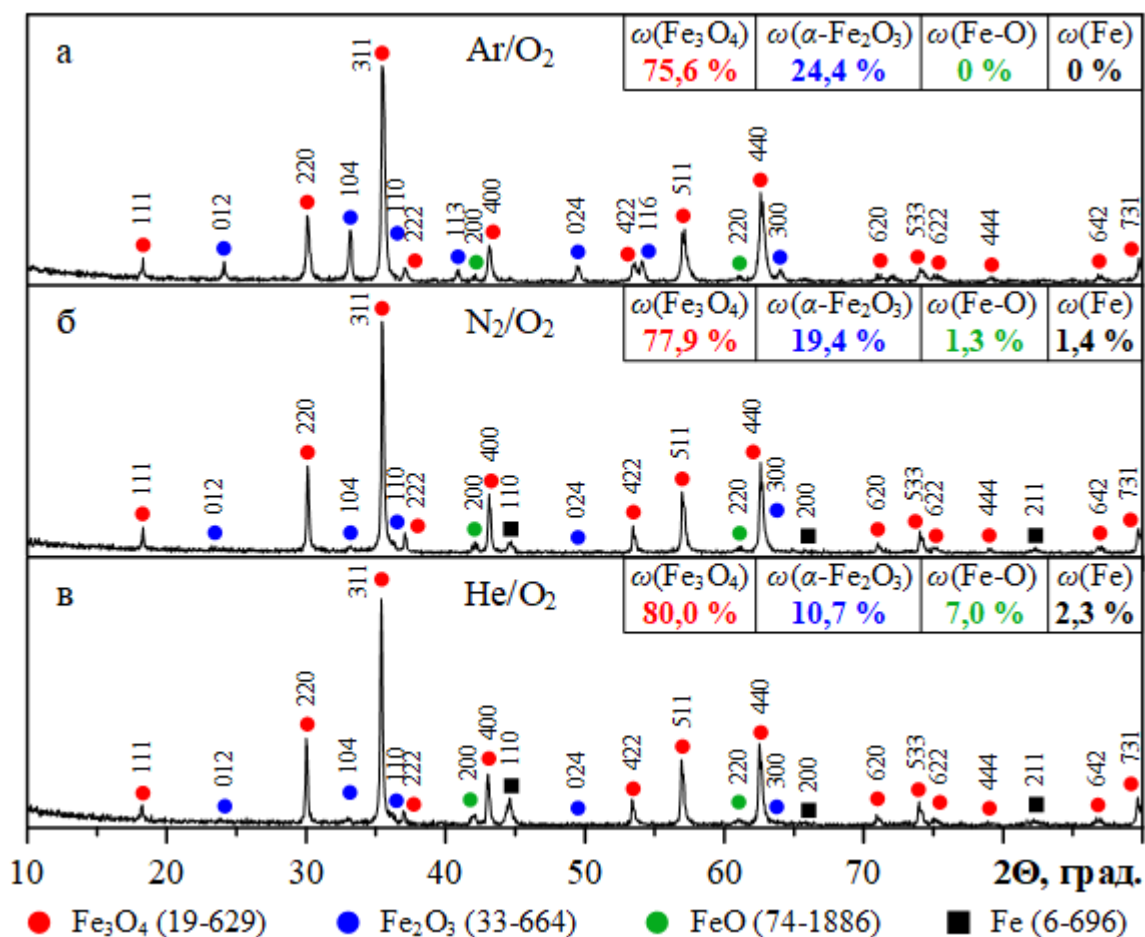


Рисунок 4.3 – Картины рентгеновской дифракции продуктов ПДС, полученных в газовых смесях Ar/O_2 (а), N_2/O_2 (б), He/O_2 (в) при соотношении парциальных давлений 90 % / 10 %, и результаты количественного рентгенофазового анализа

Установлено, что в отмеченных условиях варьирование типа инертного газа в направлении $\text{Ar} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{He}$ позволяет повысить массовое содержание магнетита

от ~ 75 до ~ 80 мас. %, что сопровождается двумя смежными тенденциями: ростом количества непрореагировавшего железа Fe и уменьшением доли $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такой характер изменения состава продукта ПДС, по всей видимости, зависит от параметров газовой среды, а именно теплопроводности и теплоемкости инертного газа. В случае использования аргона теплоотвод в среде камеры-реактора значительно ниже, что приводит к фазовым превращениям предварительно кристаллизовавшихся и находящихся во взвешенном состоянии или взаимодействующих со стенкой камеры-реактора частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вследствие остаточного теплового воздействия плазменной струи с высокими p - T параметрами и дополнительного нагрева от экзотермических реакций окисления железа. Отмечается также небольшое присутствие фазы вюстита FeO и металлического железа на уровне следов.

При повышении теплофизических характеристик инертного газа и соответствующем снижении его плотности наблюдаются обратные тенденции. Содержание Fe_3O_4 возрастает за счет снижения общего количества гематита, что обусловлено улучшающимися условиями теплоотвода в газовой среде. Это позволяет формироваться частицам Fe_3O_4 в условиях минимизации фазовых превращений. Подобная картина наблюдается и для фазы вюстита FeO, содержание которой также незначительно возрастает. Негативным следствием такого изменения типа инертного газа можно считать возрастание содержания неокисленного железа, что особо отчетливо видно по увеличению интенсивности максимума, характерного для металлического Fe, на соответствующей картине рентгеновской дифракции на углах $2\theta \approx 44,5$ град (рисунок 4.3, в). Такой рост содержания Fe может быть обусловлен загрязнением продукта металлическим железом, которое, по всей видимости, появляется из-за отсутствия достаточного сопротивления газовой среды вследствие ее низкой плотности и конденсации эродированного металла на внутренних стенках КР, откуда железо попадает в конечный продукт на этапе сборки дисперсных материалов.

При рассмотрении всего диапазона соотношений парциальных давлений газовых компонентов смеси выбранных инертных газов с кислородом отмечается

повышение содержания магнетита для всех исследуемых точек (рисунок 4.4), что подтверждает корректность суждений о влиянии остаточного тепла в камере-реакторе на наблюдаемые фазовые превращения. Полученные зависимости содержания Fe_3O_4 от концентрации кислорода в смеси с инертным газом имеют характер изменения, близкий к экспоненциальному. Результаты оценки фазового состава позволяют судить о том, что использование гелия является наиболее предпочтительным для получения высокомагнитной фазы Fe_3O_4 , поскольку ее выход в наиболее оптимальных условиях может достигать до 80 мас. %. Однако, при дальнейшей технической реализации технологии ПДС следует учитывать, что стоимость газообразного гелия на порядок превышает стоимость азота, что требует проведения тщательного технико-экономического обоснования целесообразности использования такого дорогого инертного газа.

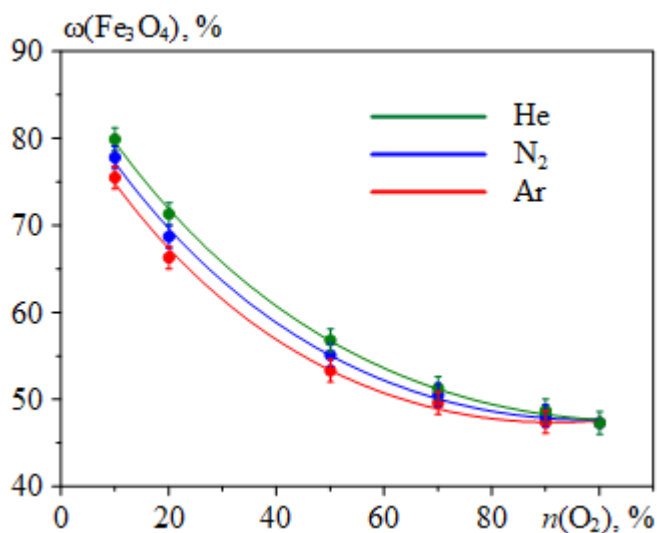


Рисунок 4.4 – Зависимость массового процентного содержания кристаллической фазы магнетита Fe_3O_4 в составе синтезированных дисперсных материалов от концентрации кислорода в смеси с различными инертными газами

С увеличением соотношения парциальных давлений в сторону роста концентрации кислорода фазовый состав начинает существенно меняться: содержание магнетита падает, а выход фаз $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ повышается. Логично предположить, что это должно сопровождаться и структурными изменениями. Наиболее характерной чертой продуктов ПДС, полученных при $n(\text{O}_2) > 70$ % является их ярко выраженный рыжий цвет, как видно на рисунке 4.5, а.

Соответствующий растровый электронный микроснимок (рисунок 4.5, г) свидетельствует о присутствии в таких продуктах двух характерных типов частиц: сферические объекты размерами более 1 мкм и трудноразличимая на таких увеличениях высокодисперсная фракция размерами менее 1 мкм.

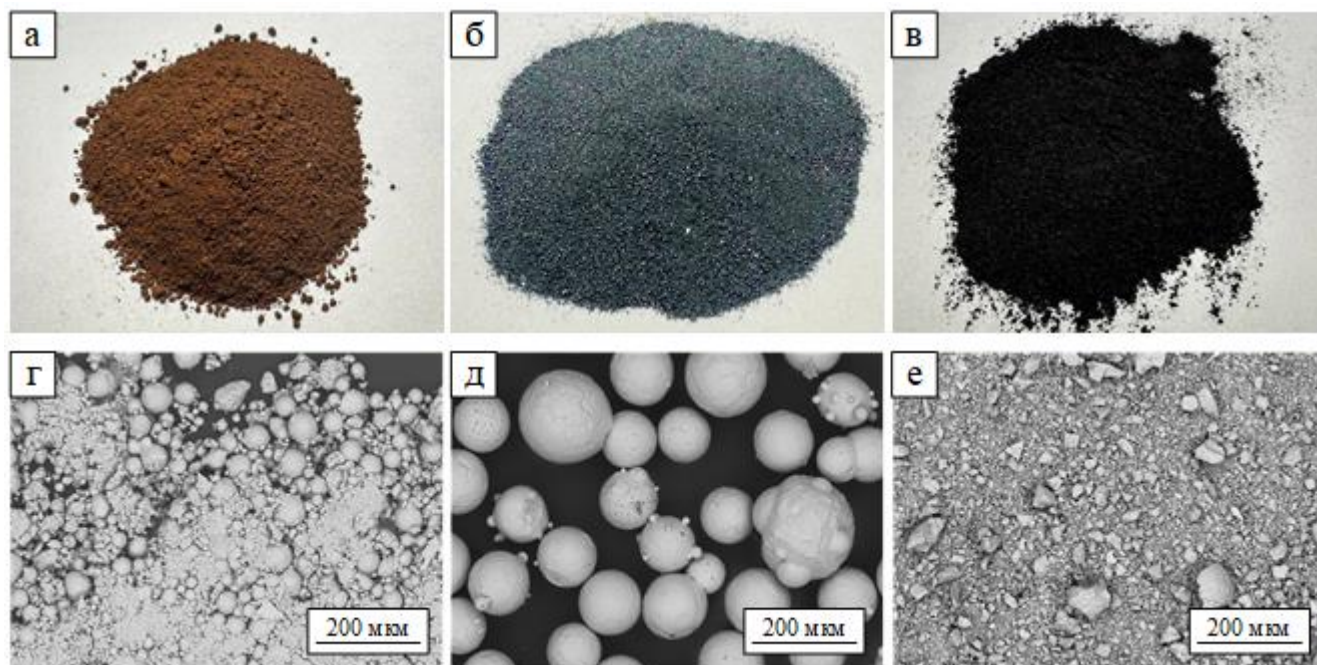


Рисунок 4.5 – Фотоснимки исходного продукта ПДС, полученного при соотношении $\text{Ar}/\text{O}_2 = 30 \% / 70 \%$ (а), выделенной крупной фракции (б), и молотой крупной фракции (в) с соответствующими микроснимками растровой электронной микроскопии (г-е)

Такие особенности кристаллического строения частиц продуктов ПДС позволяют осуществлять фракционное разделение за счет седиментационного осаждения в изопропиловом спирте, предварительно обработанном ультразвуком, в результате чего мелкая фракция остается во взвешенном состоянии в виде коллоидного раствора рыжего цвета (рисунок 4.6, б), а крупная фракция достаточно быстро (единицы секунд) оседает на дно мерного стакана, используемого для разделения (рисунок 4.6, в). В результате такой обработки выделяемая крупная фракция, преимущественно состоящая из сферических частиц размерами от единиц до сотен мкм, как видно на соответствующем микроснимке (рисунок 4.5, д), кардинальным образом меняет свой цвет (рисунок 4.5, б), что должно сопровождаться и изменениями в фазовом составе.

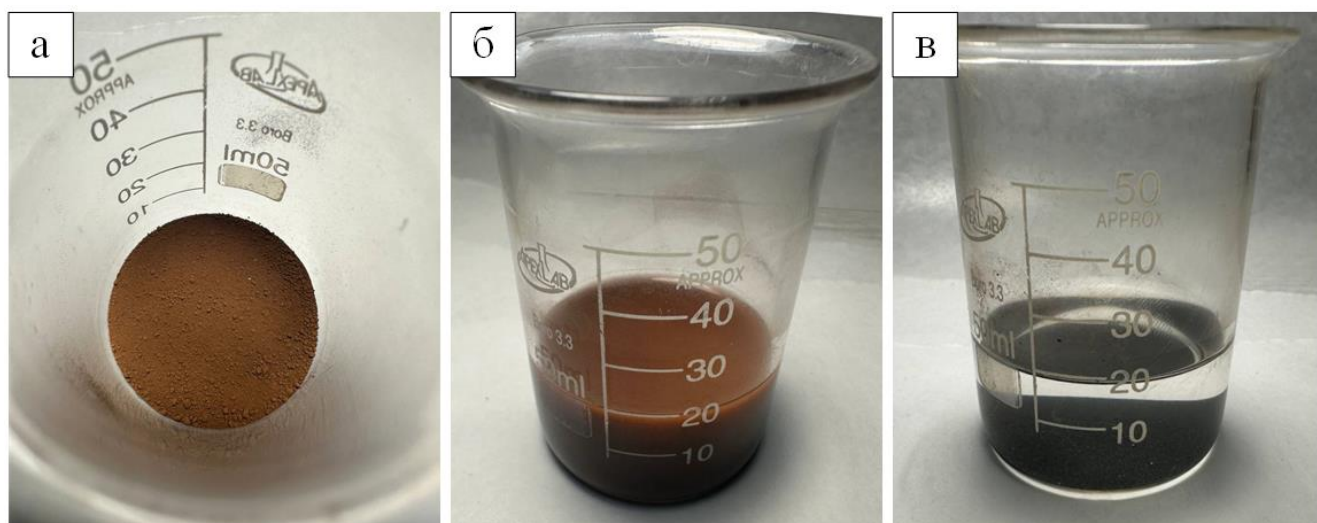


Рисунок 4.6 – Фотоснимки процедуры седиментационного разделения порошков ПДС в изопропиловом спирте: а) исходный материал; б) коллоидный раствор со взвешенной мелкой фракцией; в) выделенные частиц крупной фракции

Для наглядной демонстрации преимуществ предложенного способа сепарации продуктов ПДС и определения фазовой принадлежности характерных фракций был выбран материал, полученный в следующих условиях: $U_3 = 2,5$ кВ, $C_{31} = C_{32} = C_{33} = C_{34} = 7,2$ мФ ($C_3 = 28,8$ мФ), $d_{\text{ук}} = 12$ мм, $l_{\text{ук}} = 180$ мм, $l_{\text{кфпс}} = 9,5$ мм, $V = 76,9$ л и $P_{\text{кр}} = 1$ атм, соотношение парциальных давлений $\text{Ar}/\text{O}_2 = 70\% / 30\%$. Качественная оценка фазового состава исходного продукта методами рентгеновской дифрактометрии (рисунок 4.7, а) свидетельствует о присутствии трех характерных кристаллических модификаций оксида железа: орторомбическая эпсилон-фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (76-8881), кубический магнетит Fe_3O_4 (88-315) и ромбоэдрический гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (79-7). Содержание магнетита, согласно результатам количественного расчета, в таком продукте не превышает 30 мас. %. Выделение крупной фракции предложенным способом ультразвуковой сепарации в изопропиловом спирте приводит к получению порошка серого цвета (рисунок 4.5, б), состоящего только из магнетита и гематита (рисунок 4.7, б). Таким образом, логично предположить, что высокодисперсная составляющая, выделяемая в процессе сепарации, преимущественно содержит эпсилон-фазу оксида железа, что подтверждает известные данные, свидетельствующие о возможности ее существования только в наноразмерном состоянии [7].

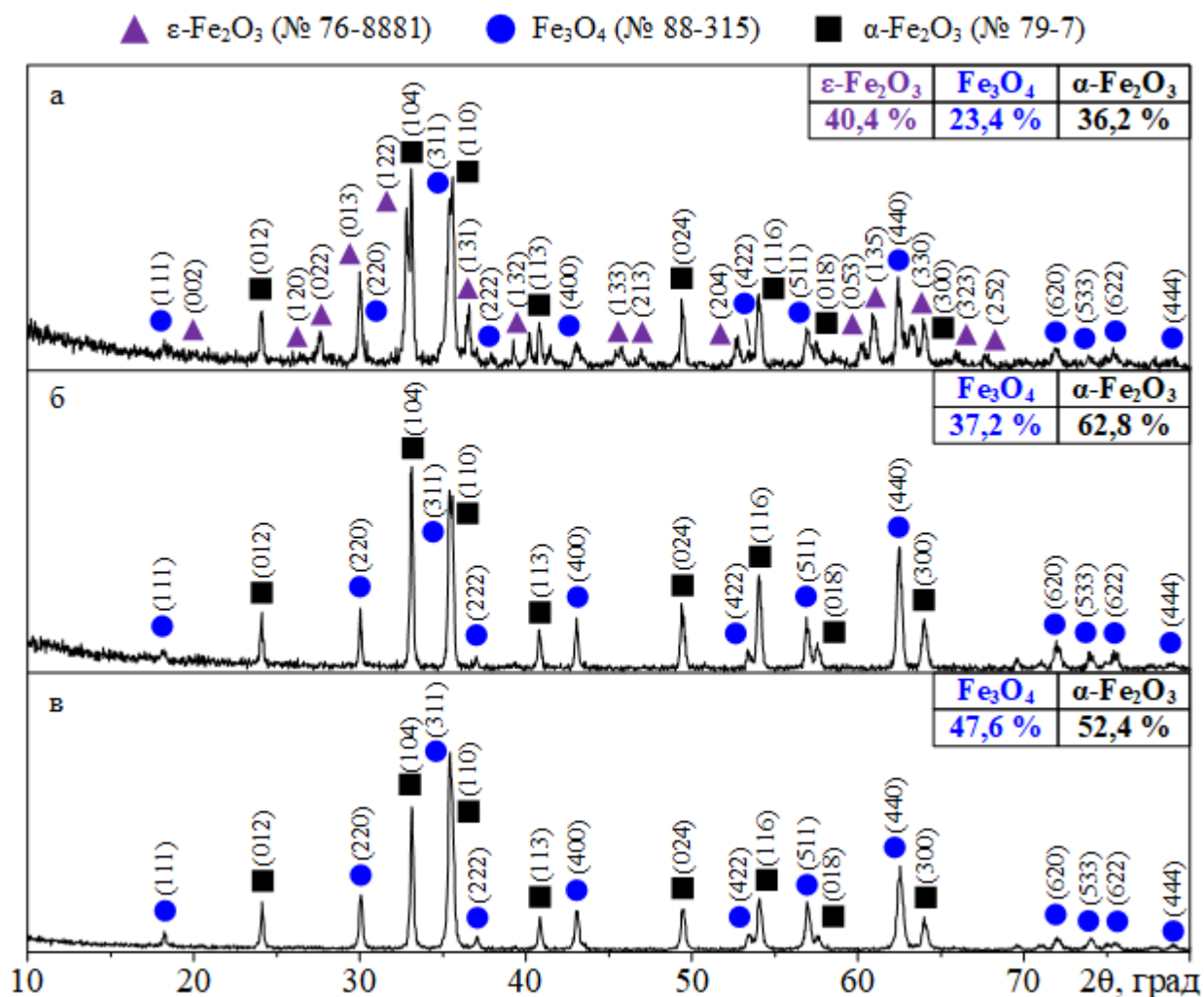


Рисунок 4.7 – Результаты количественного и качественного рентгенофазового анализа разных типов продукта ПДС, полученных в газовой смеси Ar/O_2 при $n(\text{O}_2) = 70\%$: а) исходный; б) сепарированный; в) молотый

Поскольку выделенные частицы в составе крупнодисперсной фракции преимущественно представляют собой полые сферы, как было установлено ранее [123], то для более точного определения фазового состава предложено осуществить их помол, по итогу которого порошок сменил свой цвет на практически черный (рисунок 4.5, в), что соответствует известным представлениям о цветовых характеристиках магнетита [21]. Результаты количественной оценки фазового состава такого измельченного продукта (рисунок 4.7, в) также свидетельствуют о повышении выхода Fe_3O_4 до ~ 50 мас. %. Таким образом, можно утверждать, что крупные сферические частицы, представляют собой композиты $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, где

гематит присутствует в основном в материале поверхностного слоя. Это позволяет сделать следующие выводы:

1) Повышенное содержание кислорода в составе газовой смеси приводит к интенсификации экзотермических реакций окисления железа, что увеличивает общую температуру в камере-реакторе и сказывается на окислении внешней поверхности сферических частиц и фазовых превращениях $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом окисление происходит с внешней границы по направлению к центру. Недостаток кислорода во внутренней области таких сферических частиц создает идеальные условия для формирования магнетита [126].

2) Магнетит преимущественно содержится в структуре полых сферических частиц размерами более 1 мкм, поэтому для получения продуктов с максимальным содержанием данной высокомагнитной фазы рекомендуется проводить процесс ПДС в условиях недостатка кислорода с последующим седиментационным разделением в изопропиловом спирте.

Справедливость данных суждений подтверждается результатами исследований продуктов ПДС, полученных в условиях истечения плазменной струи в газовые смеси с низким содержанием $n(\text{O}_2) = 10\%$. Наблюдаемые различия в фазовом составе синтезируемых материалов при использовании различных инертных газов (рисунок 4.3) сопровождаются и изменениями в кристаллическом строении и размерах частиц. На рисунке 4.8 приведены типичный фотоснимок синтезируемого в таких условиях порошка и растровые электронные микроснимки материалов, полученных в различных газовых средах, свидетельствующие о том, что основную массу продуктов ПДС преимущественно составляют частицы сферической формы с достаточно широким распределением по размерам от единиц до сотен микрометров, мало отличающиеся внешне. Визуальное сравнение изображений при одинаковом увеличении свидетельствует о значительном повышении дисперсности частиц в направлении $\text{Ar} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{He}$, что отчетливо видно по присутствию большей массы мелкодисперсной составляющей (рисунок 4.5, в, г).

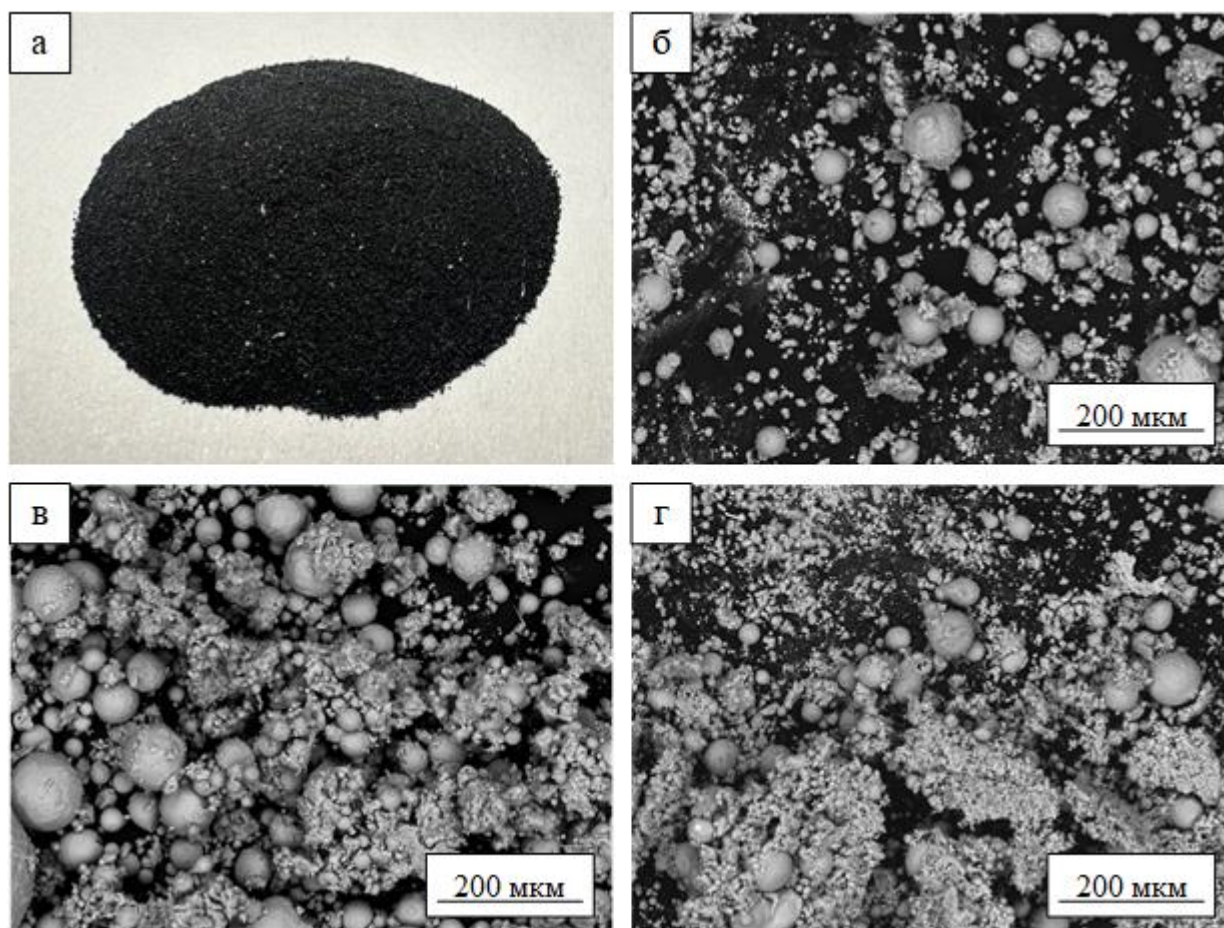


Рисунок 4.8 – Фотоснимок типичного продукта ПДС при $n(\text{O}_2) = 10\%$ (а) и соответствующие снимки растровой электронной микроскопии порошков, полученных в газовых смесях с различными инертными газами: б) Ar; в) N_2 ; г) He

Такое изменение структуры, по всей видимости, также зависит от характеристик используемых инертных газов и может быть обусловлено уменьшением плотности газовой смеси, что приводит к росту скорости фронта головной волны формируемой ударно-волновой структуры и, соответственно, скорости распыления жидкофазного материала, что должно сказываться на кристаллизации более мелких частиц в условиях повышения теплофизических характеристик среды в КР.

В соответствии с ранее обнаруженными особенностями продуктов ПДС, для определения среднего размера сферических частиц и изучения особенностей их структуры было осуществлено промывание порошкообразных продуктов в изопропиловом спирте. Микроснимки растровой электронной микроскопии полученных после сепарации порошков приведены на рисунке 4.9. Как видно,

предложенная процедура седиментационного разделения позволяет эффективно отделять высокодисперсную фракцию, о чем свидетельствует полное отсутствие частиц менее 1 мкм в составе выделенных сферических частиц.

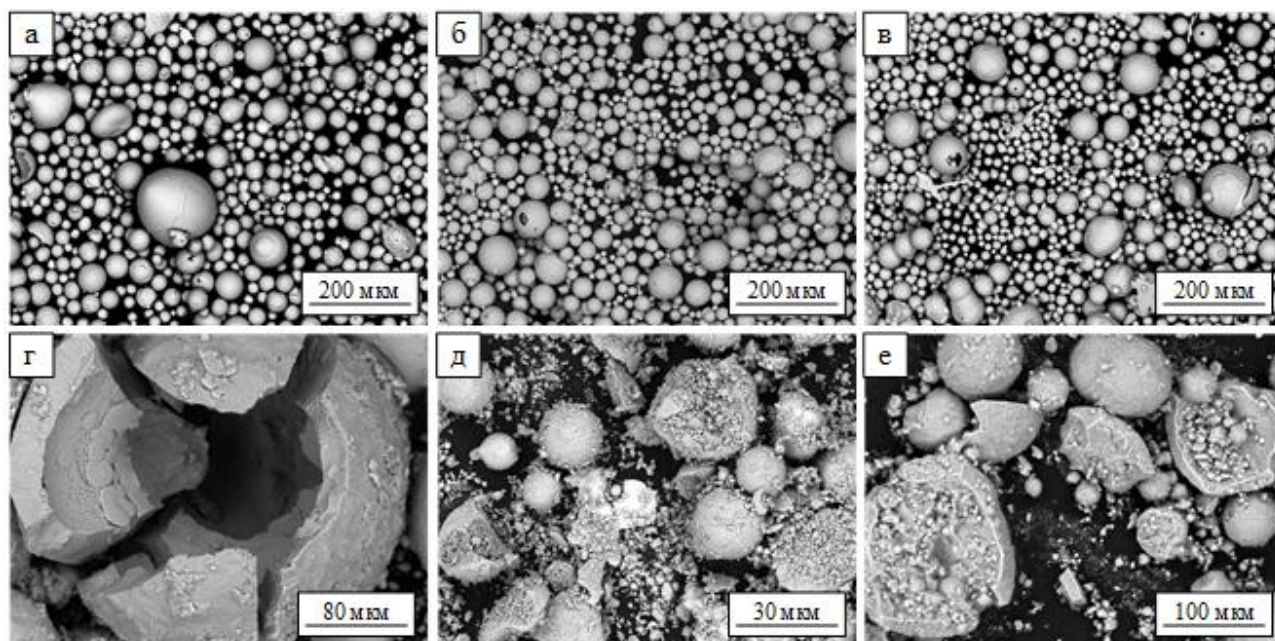


Рисунок 4.9 – Снимки растровой электронной микроскопии сепарированных продуктов, полученных в газовых смесях с различными инертными газами Ar (а), N₂ (б), He (в) при $n(\text{O}_2) = 10\%$, и соответствующие снимки характерных молотых частиц (г-е)

При ближайшем рассмотрении характерных объектов каждого из полученных продуктов можно отметить ряд особенностей кристаллического строения. Как и в ранних работах [101, 123, 128], в случае использования аргона, отличающегося наименьшей теплопроводностью, получены полые сферические частицы, о чем можно судить по соответствующему микроснимку (рисунок 4.9, г). Формирование таких частиц в условиях медленного теплоотвода происходит по модели «мыльного пузыря», предложенной в работе [100]. Результаты оценки среднего размера частиц представлены на рисунке 4.10 и подтверждают оценочные суждения, сделанные по соответствующим микроснимкам (рисунок 4.8, б-г). С увеличением теплофизических характеристик инертного газа и снижением его плотности наблюдается повышение дисперсности, выраженной в уменьшении среднего размера частиц: средний объемный диаметр при использовании Ar составляет $d_v = 80$ мкм, при N₂ – $d_v = 65$ мкм, при He – $d_v = 55$ мкм.

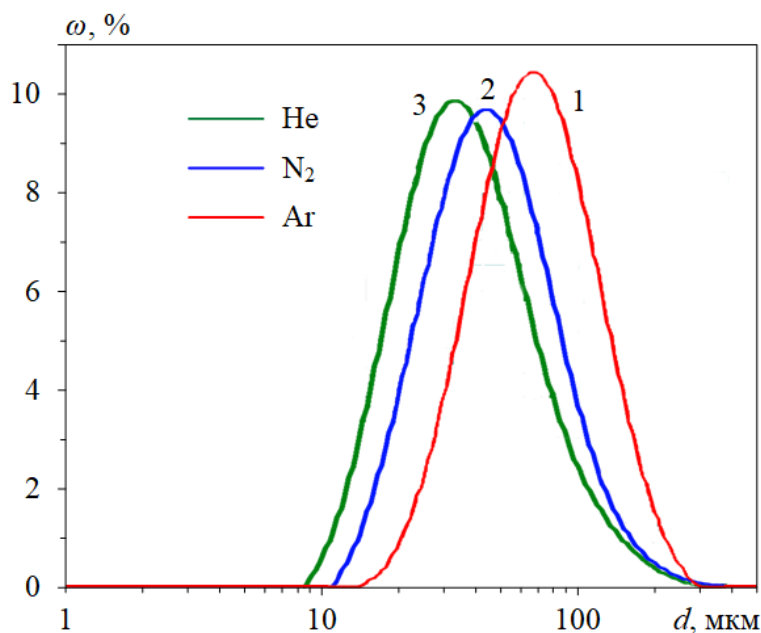


Рисунок 4.10 – Распределение частиц по размерам в составе продуктов ПДС, полученных в газовых смесях с различными инертными газами при $n(\text{O}_2) = 10\%$

Механический помол частиц, синтезированных в азоте (рисунок 4.9, д) и гелии (рисунок 4.9, е), позволил обнаружить, что они преимущественно представляют собой агрегаты, которые либо не поддаются измельчению, либо состоят из большого количества более мелких частиц. Несмотря на наличие локальных участков, где происходило расширение газа, и присутствие характерных внутренних полостей, можно утверждать, что вследствие высокой теплопроводности используемых инертных газов N_2 и He , отвод тепла осуществлялся более эффективно, что не приводило к росту «пузыря». Это позволяет избегать чрезмерного нагрева жидкофазного материала, предотвратить фазовые превращения $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и сохранить исходную структуру магнетита, что положительным образом отражается на увеличении его содержания в составе конечных продуктов (рисунок 4.3).

Комплексная оценка фазового состава всех типов продуктов ПДС (исходных, сепарированных и молотых) также позволяет установить ряд закономерностей (таблица 4.3). Наиболее очевидным и уже упомянутым является рост выхода кристаллической фазы Fe_3O_4 в зависимости от типа используемого инертного газа и его теплофизических характеристик. Ультразвуковая сепарация позволяет отделить высокодисперсную составляющую, которая преимущественно содержит

гематит, вследствие более высокой вероятности полного окисления более мелкой фракции даже в отмеченных условиях с пониженным содержанием кислорода. Это позволяет еще несколько повысить содержание магнетита, поскольку, как отмечалось ранее, данная фаза преимущественно присутствует в составе крупных сферических частиц, что обусловлено условиями их формирования и кристаллизации в соответствии с механизмом «мыльного пузыря».

Таблица 4.3 – Результаты количественного рентгенофазового анализа продуктов ПДС, полученных в различных газовых средах при парциальном давлении кислорода $n(\text{O}_2) = 10 \%$

Тип продукта	Газовая среда	$n(\text{O}_2)$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	FeO	Fe
		%	%	%	%	%
Исходный	Ar/O ₂	10	75,6	24,4	-	-
	N ₂ /O ₂		77,9	19,4	1,3	1,4
	He/O ₂		80,0	10,7	7,0	2,3
Сепарированный	Ar/O ₂		75,7	23,5	0,8	-
	N ₂ /O ₂		81,4	15,8	1,2	1,6
	He/O ₂		84,4	4,8	8,4	2,4
Молотый	Ar/O ₂		77,9	14,9	6,4	0,8
	N ₂ /O ₂		84,0	9,0	5,4	1,6
	He/O ₂		87,0	следы	10,5	2,5

Результаты оценки фазового состава продукта, подвергнутому механическому помолу, свидетельствуют о том, что внутренние полости сферических частиц преимущественно состоят из вюстита и небольшого количества магнетита, о чем можно судить по увеличенному выходу данных фаз. При этом, в случае использования газа с высокой теплопроводностью, наблюдается более интенсивное образование FeO в условиях недостатка кислорода, что видно по величине его массового выхода ~ 10 мас. %.

Таким образом, представленные данные демонстрируют возможность получения плазмодинамическим методом высокомагнитной фазы Fe_3O_4 на уровне не менее ~ 85 мас. %, формирование которой в условиях недостатка кислорода наиболее эффективно происходит при использовании инертного газа с высокими теплофизическими характеристиками, обеспечивающими высокую скорость

теплоотвода, что препятствует фазовым превращениям и дополнительно способствует уменьшению среднего размера частиц. Тем не менее, комплексная оценка фазового состава строения частиц и высокая стоимость гелия обуславливают дальнейшую перспективность применения азота, как условно инертного газа по отношению к компонентам системы Fe-O, не образующего устойчивых соединений, применение которого позволяет достигать высокого фазового выхода Fe_3O_4 при минимальной стоимости такого газа.

4.2 Исследование магнитных характеристик продуктов синтеза

Изменение фазового состава в сторону увеличения содержания высокомагнитной фазы Fe_3O_4 должно способствовать повышению магнитных свойств конечных продуктов ПДС и, в частности, удельной намагниченности насыщения σ_s . Данная характеристика является важной, например, в применениях таких материалов в качестве магнитных агентов при магнитопорошковом контроле, при изготовлении сердечников трансформаторов и электрических машин, где требуются высокие скорости перемагничивания [77, 83, 129]. Желательно, чтобы значения коэрцитивной силы H_c и удельной остаточной намагниченности σ_r были при этом как можно меньше, чтобы снизить потери энергии. Поэтому проведены исследования магнитных характеристик полученных дисперсных продуктов ПДС.

На рисунке 4.11 приведено семейство кривых, выражающих зависимости удельной намагниченности σ от напряженности магнитного поля H , для различных типов продуктов ПДС (исходный, сепарированный, молотый), полученных в условиях истечения плазменной струи в газообразную среду, представляющую собой смесь инертного газа (He) и кислорода (O_2), при соотношении парциальных давлений, равном 90 % / 10 % соответственно. Результаты оценки магнитных свойств представлены в таблице 4.4, где также приведены данные для порошков, полученных в других инертных газах.

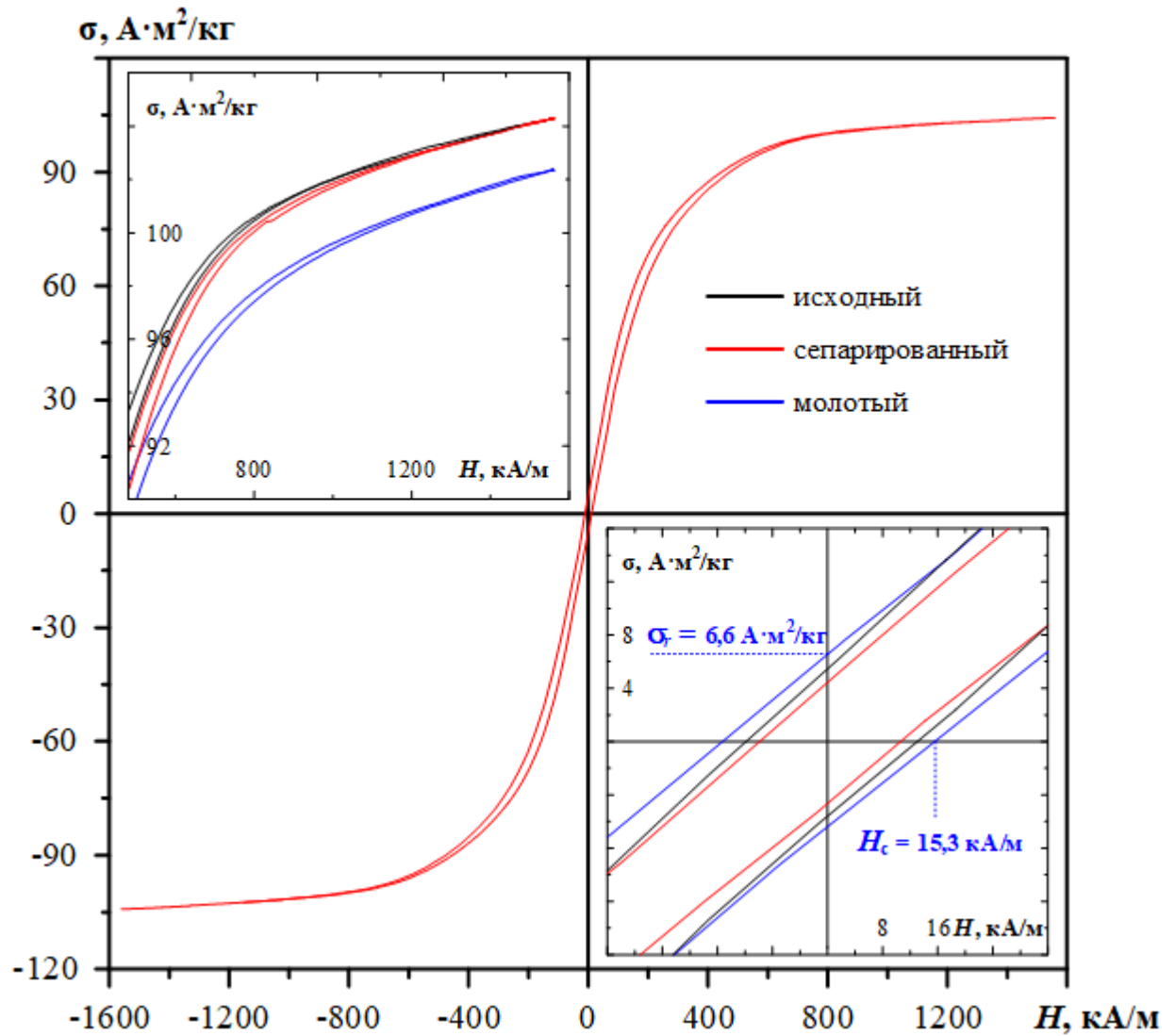


Рисунок 4.11 – Зависимости $\sigma = f(H)$ для разных типов продуктов ПДС, полученных в газовой смеси He / O₂ при $n(\text{O}_2) = 10 \%$

Таблица 4.4 – Результаты оценки магнитных свойств продуктов ПДС, полученных в газовых смесях с различными инертными газами при $n(\text{O}_2) = 10 \%$

Тип продукта	Газовая среда	σ_s	σ_r	H_c
		А·м ² /кг	А·м ² /кг	кА/м
Исходный	Ar/O ₂	85,5 ± 2,6	4,8 ± 0,2	10,6 ± 0,6
	N ₂ /O ₂	98,2 ± 2,9	5,2 ± 0,3	10,4 ± 0,6
	He/O ₂	99,2 ± 3,0	4,5 ± 0,2	10,2 ± 0,5
Сепарированный	Ar/O ₂	86,7 ± 2,6	5,1 ± 0,2	11,2 ± 0,7
	N ₂ /O ₂	98,5 ± 3,0	4,8 ± 0,3	11,0 ± 0,6
	He/O ₂	99,4 ± 3,0	5,5 ± 0,3	10,9 ± 0,6
Молотый	Ar/O ₂	86,6 ± 2,6	7,2 ± 0,4	17,6 ± 0,9
	N ₂ /O ₂	96,1 ± 2,9	7,5 ± 0,4	18,0 ± 0,9
	He/O ₂	96,5 ± 2,9	6,6 ± 0,3	15,3 ± 0,8

Полученные петли гистерезиса (рисунок 4.11) имеют классический вид для магнитомягких материалов, к которым можно отнести синтезируемые продукты с высоким содержанием Fe_3O_4 . Как видно, удельная намагниченность насыщения превышает $95 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что соответствует литературным данным, где для дисперсных материалов величины σ_s варьируются в диапазоне $80 \div 95 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [130–134]. Несколько большие полученные значения могут быть обусловлены присутствием в составе продуктов чистого неокисленного железа Fe (согласно данным рентгенофазового анализа), σ_s которого равна $221 \pm 1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [135–138]. При увеличении диапазона по оси удельной намагниченности в области значений, близких к σ_s (вставка на рисунке 4.11), отмечается монотонный рост кривой $M(H)$ для всех типов продуктов. Отсутствие выхода на плато объясняется протеканием парапроцесса при проведении магнитных измерений, который обусловлен ориентацией в магнитном поле спиновых и орбитальных магнитных моментов атомов или ионов, остававшихся неупорядоченными вследствие дезориентирующего теплового движения, что вызывает незначительный прирост удельной намагниченности. Таким образом оценка σ_s проводилась с учетом этих особенностей.

Анализ представленных в таблице 4.4 данных свидетельствует о полной корреляции между фазовым составом продуктов ПДС и полученными магнитными свойствами. Порошки, синтезированные в смеси газов с аргоном, отличаются значениями σ_s в диапазоне $85 \div 87 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что обусловлено незначительными изменениями содержания Fe_3O_4 при проведении процедур седиментационного разделения в изопропиловом спирте и помола. Результаты оценки свойств продуктов, полученных в He и N_2 , практически идентичны в части значений σ_s из-за близости фазового состава и наличия металлического железа Fe в обоих случаях. При повышении дисперсности продуктов, обусловленном механическим помолом, наблюдаются рост значений удельной остаточной намагниченности σ_r и коэрцитивной силы H_c относительно исходных сферических частиц, что соответствует имеющимся представлениям об увеличении H_c с уменьшением размера частиц [139]. Также при помоле сферических частиц увеличивается

анизотропия формы и магнитокристаллическая анизотропия, что приводит к возрастанию H_c [140].

4.3 Выводы по главе

1. Варьирование типа инертного газа в составе газовой смеси с кислородом в направлении $Ar \rightarrow N_2 \rightarrow He$, характеризующееся практически десятикратным увеличением теплоемкости $0,314 \rightarrow 0,749 \rightarrow 3,138$ кДж/(кг·К), позволяет повысить массовое содержание магнетита в продуктах ПДС до ~ 80 мас. %, что сопровождается ростом количества непрореагировавшего железа Fe и уменьшением доли $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2. Использование гелия в качестве инертного газа является наиболее предпочтительным с позиции получения продуктов с максимальным содержанием фазы Fe_3O_4 во всем диапазоне изменения концентрации O_2 .

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 ~ 85 мас. % при использовании гелия в качестве инертного газа.

4. Повышенное содержание кислорода в составе газовой смеси приводит к интенсификации экзотермических реакций окисления железа, что сказывается на окислении внешней поверхности сферических частиц и фазовых превращениях $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2O_3$, причем окисление происходит с внешней границы по направлению к центру.

5. Магнетит преимущественно содержится в материале полых сферических частиц размерами более 1 мкм, поэтому для получения продуктов с максимальным содержанием данной высокомагнитной фазы рекомендуется проводить процесс ПДС в условиях недостатка кислорода с последующим седиментационным разделением в изопропиловом спирте.

6. Увеличением теплофизических характеристик инертного газа и соответствующее снижение его плотности приводит к повышению дисперсности

конечных продуктов, что выражается в уменьшении среднего размера частиц: для аргона – $d_v = 80$ мкм; для азота – $d_v = 65$ мкм, для гелия – $d_v = 55$ мкм.

7. Механический помол сферических частиц крупной фракции, выделенной в изопропиловом спирте, позволяет получать высокодисперсные продукты с содержанием магнетита до 87 мас. %.

8. Синтез дисперсных продуктов плазмодинамическим методом в среде газовой смеси азота или гелия, используемых в качестве инертного газа, с кислородом при концентрации $n(\text{O}_2)$, равной 10 %, обеспечивает получение высокомагнитных порошков. Результаты комплексной оценки фазового состава и магнитных характеристик полученных продуктов позволяют утверждать, что использование азота, являющегося условно инертным по отношению к компонентам системы Fe-O, является наиболее предпочтительным для дальнейшей технической реализации процесса ПДС в связи с более низкой стоимостью в сравнении с аргоном и гелием. Применение N_2 обеспечивает высокий выход фазы Fe_3O_4 на уровне не менее 85 мас. % и значения удельной намагниченности насыщения $\sigma_s > 95 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Как показано в первой главе, оксиды железа в общем и магнетит в частности имеют обширные сферы применения в различных областях науки и техники, включая магнитно-резонансную томографию, гипертермию, каталитическую очистку воды, радиопоглощающие покрытия и др. [141–143]. Уникальные магнитные характеристики Fe_3O_4 , такие как высокие магнитная проницаемость и намагниченность насыщения, а также устойчивость к потерям на вихревые токи, вызывают интерес и при изготовлении объемных изделий, что представляет собой нетривиальную задачу [55, 144]. Традиционно для компактирования порошков применяют метод спекания. Однако высокотемпературное воздействие в процессе получения керамических образцов на основе Fe_3O_4 может привести к потере конечных свойств, например, из-за фазовых переходов или роста частиц [145]. Поэтому проблема с выбором метода компактирования объемных материалов на основе магнетита является актуальной в настоящее время.

В данном разделе рассматриваются вопросы получения керамики на основе Fe_3O_4 методом искрового плазменного спекания, как одного из наиболее перспективных способов компактирования. Предварительный анализ литературных данных, касающихся проблемы получения таких объемных материалов, свидетельствует о том, что независимо от состава ферромагнитного металла, например, кобальта или никеля, добавляемого к оксиду железа Fe_3O_4 , наилучшими параметрами спекания являются следующие: температура спекания варьируется от 700 до 1000 °С, время изотермической выдержки t_v составляет до 300 с, давление на образец P находится в диапазоне от 40 до 90 МПа [91, 95–98]. Отсюда следует, что нет единого универсального режима работы для компактирования магнетита и ферритов на его основе, что обуславливает необходимость проведения оптимизационных исследований для поиска

наилучших параметров получения керамики с использованием продуктов плазмодинамического синтеза.

Таким образом, основной задачей данных исследований являлось формирование объемных образцов с сохранением максимально возможной величины удельной намагниченности насыщения, которой характеризуются дисперсные материалы, полученные методом плазмодинамического синтеза, при достижении значений относительной плотности более 90 %.

5.1 Искровое плазменное спекание коммерческих порошков магнетита

Широкая вариативность возможных режимов искрового плазменного спекания, обеспечиваемая используемой установкой SPS 10-4 (GT Advances Technologies, США), обусловила необходимость проведения исследований по подбору основных параметров процесса ИПС (давление, температура, время изотермической выдержки) с целью сохранения исходного фазового состава при высоких значениях относительной плотности (более 90 %). Противоречивость данной цели объясняется тем, что такие физико-механические характеристики зачастую достигаются при более высоких параметрах давления и температуры, что, в свою очередь, может вызывать фазовые превращения $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и потерю конечных магнитных свойств. Решение поставленной задачи потребовало проведения предварительных работ по подбору оптимальных условий спекания методом ИПС, что осуществлялось с использованием коммерческих образцов магнетита (ООО «Бардаханов», г. Новосибирск), которые характеризуются схожим морфологическим и фазовым составом (рисунок 5.1) с порошками плазмодинамического синтеза (рисунок 4.9).

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 5.1, а) свидетельствуют о монофазном составе коммерческого продукта, а характерные частицы в основной массе представлены микросферами с распределением по размерам от единиц до ~ 200 мкм (рисунок 5.1, б). При ближайшем рассмотрении также возможно идентифицировать присутствие полых частиц, что объясняется схожестью процесса получения, в основе которого лежит испарение исходного материала на ускорителе электронов с последующей кристаллизацией микрочастиц. Таким

образом, особенности процесса спекания, идентифицированные для указанного коммерческого продукта при различных режимах ИПС, будут в первом приближении характерны и для материалов, полученных плазмодинамическим методом, в силу близости кристаллического и морфологического строения.

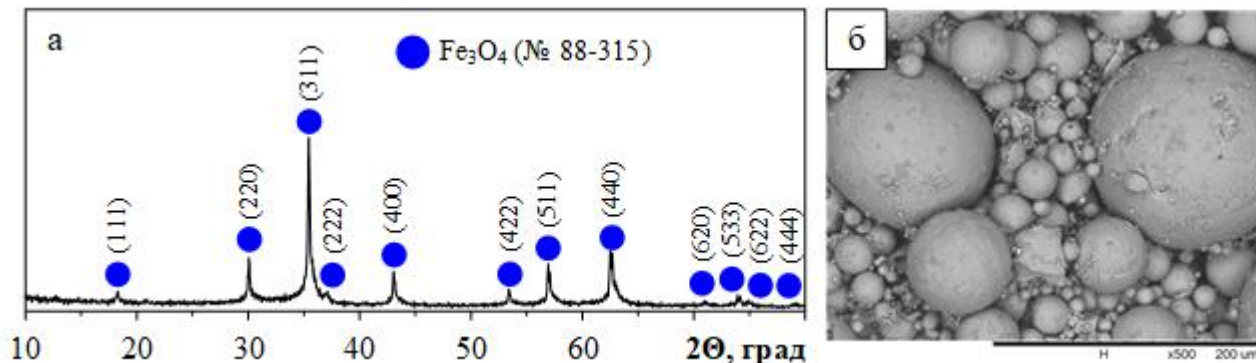


Рисунок 5.1 – Результаты рентгенофазового анализа коммерческого порошка магнетита (а) и обзорный снимок растровой электронной микроскопии характерных частиц в составе продукта (б)

Одним из ключевых параметров ИПС является температура спекания T_c , которая, в большей степени, обуславливает достижение требуемых значений плотности, и при этом должна быть как можно меньшей, чтобы снизить энергетические и, соответственно, экономические затраты на проведение процесса. Недостаточная величина T_c не позволяет формировать высокоплотные образцы, а применение чересчур высокой температуры приводит к фазовым переходам, сопровождающимся потерей конечных магнитных свойств, или даже плавлению образца и нарушению технологического процесса. В этой связи предварительно проведены экспериментальные исследования по компактированию дисперсного коммерческого продукта при различных T_c , данные которых представлены в таблице 5.1. Параметры давления прессования P и времени изотермической выдержки t_b выбраны с учетом характерных литературных данных, посвященных проблеме получения керамики на основе Fe₃O₄ [95, 96, 98].

Нижний предел по температуре спекания $T_c = 700$ °C также был выбран с учетом представленных литературных данных. Масса исходной шихты (дисперсного материала) оставалась неизменной и составляла $m_{\text{ш}} = 2,00 \pm 0,01$ г.

Таблица 5.1 – Данные экспериментов по компактированию коммерческого порошка Fe_3O_4 при изменении температуры спекания T_c

№	T_c , °C	P , МПа	t_b , с	m , г	d_{cp} , мм	h_{cp} , мм	ρ , г/см ³	ρ_o , %
1 / 07	700	50	300	1,823	12,54	4,39	3,360	65,9
2 / 09	900			1,789	12,52	3,82	3,800	74,5
3 / 10	1100			1,851	12,53	3,26	4,608	90,4
4 / 16	1300			-	-	-	-	-

Анализ результатов свидетельствует о том, что при планомерном повышении температуры с шагом в 200 °C значения абсолютных ρ и относительных плотностей ρ_o (плотность магнетита принята равной $\rho_m = 5,1$ г/см³ [146]) полученных образцов ожидаемо повышаются, достигая максимума при $T_c = 1100$ °C. Дальнейшее повышение температуры до $T_c = 1300$ °C приводит к плавлению исходного материала и потере образца, что обуславливает верхний рабочий предел. Низкие величины T_c при выбранном давлении прессования и времени выдержки не обеспечивают достижения удовлетворительной относительной плотности, что может быть вызвано использованием продукта с большим средним размером частиц 100 мкм. При компактировании между соседними сферическими частицами могут образовываться зазоры, которые в дальнейшем будут приводить к порообразованию и снижению общей плотности.

Отмеченные тенденции хорошо прослеживаются при оценке результатов исследования микроструктуры методом растровой электронной микроскопии (рисунок 5.2). Образцы, сформированные при $T_c = 700$ °C и $T_c = 900$ °C, представляют собой высокопористые материалы, в которых полностью сохранилось исходное строение микрочастиц. Незначительное механическое воздействие при полировке приводит к разрушению локальных точек контакта и полной деструкции образцов, что делает их непригодными для какого-либо дальнейшего применения. Образец № 3 (таблица 5.1) характеризуется повышенной плотностью и согласно данным растровой электронной микроскопии (рисунок 5.2, в) демонстрирует формирование более однородной структуры и признаки полного спекания на отдельных локальных участках с образованием зерен. Особо стоит

отметить, что при выбранном значении $P = 50$ МПа не наблюдается разрушения полых сферических частиц, что может быть обусловлено недостаточным усилием прессования и/или достаточно большой толщиной стенки. Сохранение исходного строения микрочастиц является причиной относительно низкой плотности.

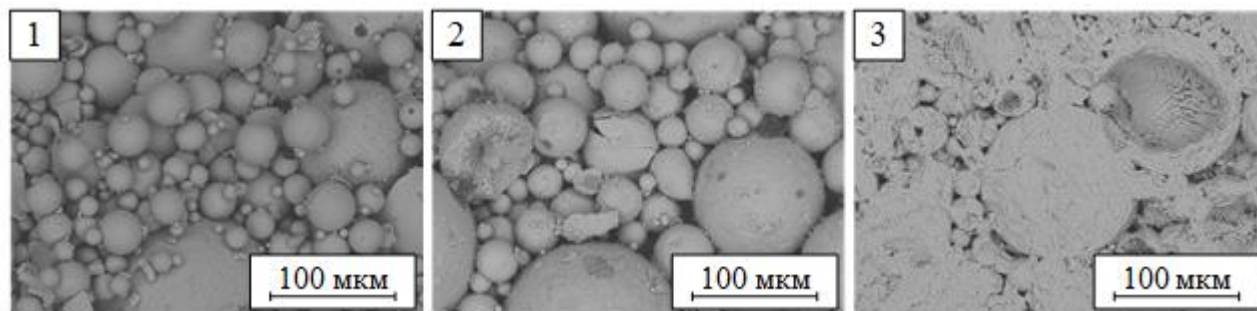


Рисунок 5.2 – Результаты растровой электронной микроскопии структуры объемных образцов, полученных при разных температурах спекания из коммерческого продукта (номера соответствуют таблице 5.1)

Результаты анализа методом рентгеновской дифрактометрии (рисунок 5.3) образцов, полученных при изменении условий спекания, свидетельствуют об отсутствии влияния T_c на фазовый состав, что может быть вызвано повышенной стойкостью рассматриваемых микронных сферических частиц Fe_3O_4 к температурному воздействию. Фазовые превращения $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$, ожидаемые в указанном диапазоне температур [147], по всей видимости, не успевают происходить вследствие малого времени протекания процесса ИПС и относительно малого времени изотермической выдержки. С учетом представленных данных, это позволяет предположить перспективность использования повышенной температуры ($T_c = 1100$ °C) для спекания продуктов с отмеченными особенностями строения микрочастиц.

Повысить физико-механические характеристики объемного изделия возможно за счет изотермической выдержки при достижении максимальной температуры спекания. Практика показывает, что длительность такого воздействия также имеет оптимальное значение, при достижении которого дальнейшая усадка образца прекращается и достигается максимальная плотность. Время выдержки при оптимальной температуре спекания порошковых материалов устанавливается в зависимости от состава порошковой смеси, загрузки печи, среды спекания и

колеблется от нескольких минут до нескольких часов [112–114]. С учетом обнаруженных особенностей изменения плотности объемных образцов в зависимости T_c реализована серия экспериментов с варьируемым параметром времени изотермической выдержки t_b при следующих фиксированных параметрах процесса спекания ($m_{\text{п}} = 2,00 \pm 0,01$ г, $T_c = 1100$ °C, $P = 50$ МПа).

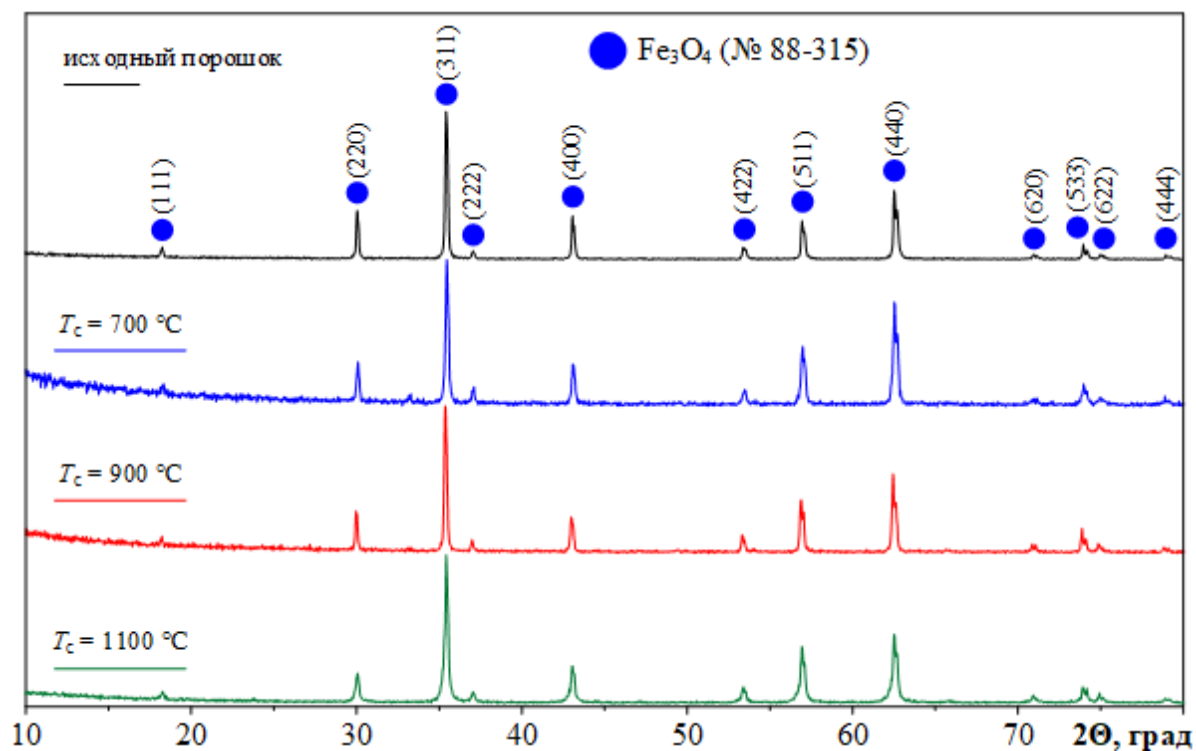


Рисунок 5.3 – Рентгеновские дифрактограммы исходного коммерческого Fe₃O₄ и объемных материалов, полученных при разных температурах спекания T_c

В таблице 5.2 представлены значения абсолютных и относительных плотностей образцов из коммерческого микропорошка, полученных при разных значениях t_b от 60 до 900 с. Установлено, что увеличение времени выдержки в процессе спекания продукта с отмеченными особенностями кристаллического строения частиц способствует увеличению, как абсолютной плотности объемных образцов ρ от 4,528 до 5,062 г/см³, так и относительной ρ_o до ~ 95,3 %.

Несмотря на обнаруженный положительный эффект роста относительной плотности, увеличение t_b приводит к необратимым фазовым превращениям, о чем можно судить по данным рентгеновской дифрактометрии (рисунок 5.4). В диапазоне изменения t_b от 60 до 600 с отсутствуют явно выраженные изменения фазового состава. Картины рентгеновской дифракции отмеченных продуктов

характеризуются только наличием максимумов интенсивности, соответствующих кристаллической фазе Fe_3O_4 . Однако, дальнейший рост t_b , как видно, приводит к появлению в структуре объемного образца фазы FeO кубической сингонии с пространственной группой $Fm3m$ (по. 225), которая характеризуется наличием ярко выраженных максимумов на углах 2θ , приблизительно равных 36,0, 41,9, 60,7, и 72,7 град. При этом, результаты количественной оценки свидетельствуют о доминировании FeO в составе конечного продукта (~ 65 мас. %).

Таблица 5.2 – Данные серии экспериментов по компактированию коммерческого порошка Fe_3O_4 при изменении времени изотермической выдержки t_b

№	$T_c, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$t_b, \text{с}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\rho_o, \%$
1 / 20	1100	50	60	4,528	88,8
2 / 10			300	4,608	90,4
3 / 21			600	4,862	95,3
4 / 22			900	5,062	91,0

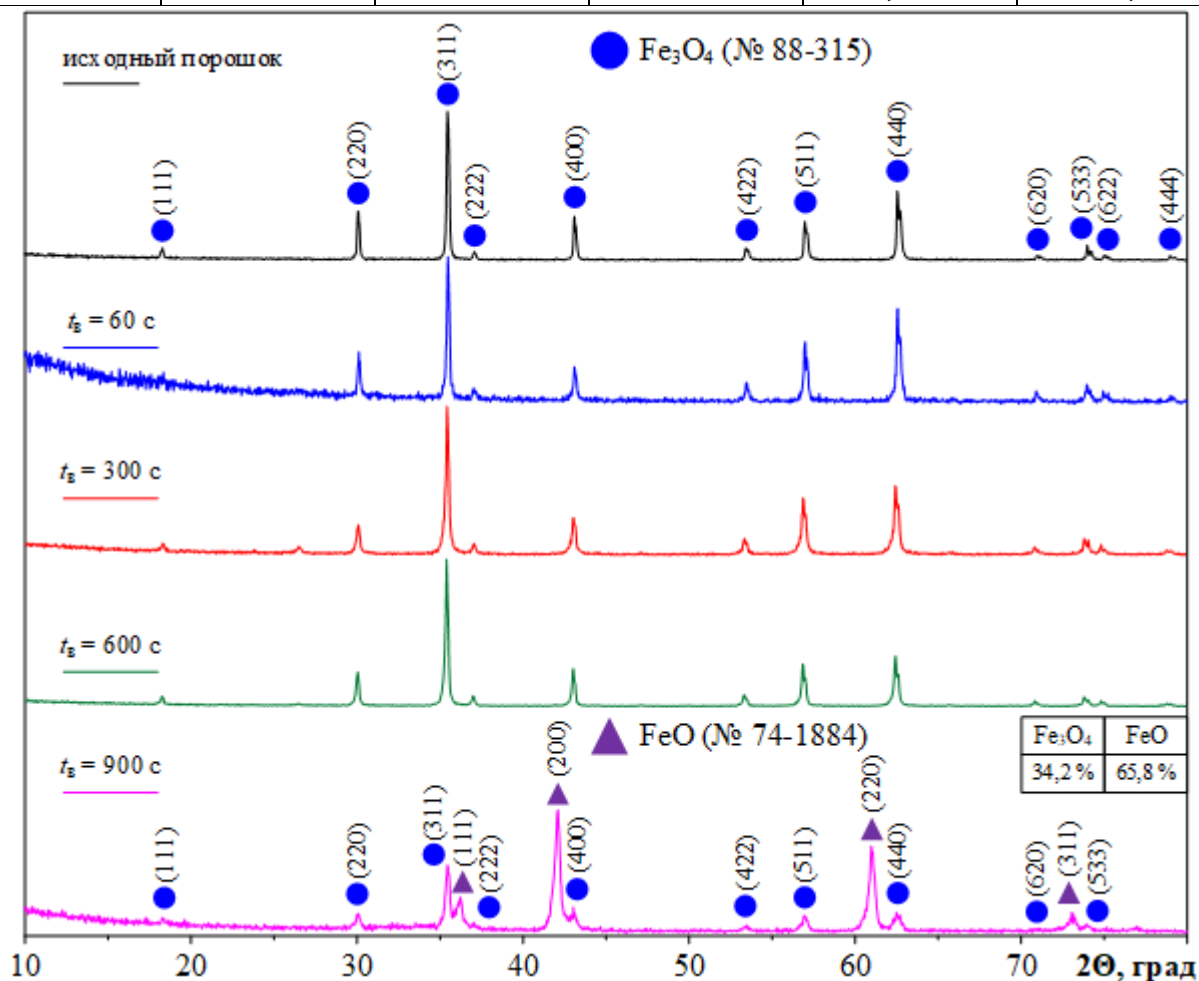
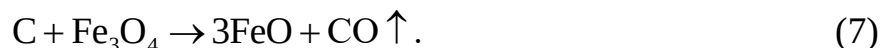


Рисунок 5.4 – Рентгеновские дифрактограммы исходного коммерческого Fe_3O_4 и объемных материалов, полученных при разных временах выдержки t_b

Наблюдаемые фазовые превращения в целом характерны для системы Fe-O. Однако самой термодинамически стабильной фазой является гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Известно множество работ, где наблюдались переходы $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурах в диапазонах $250 \div 700^\circ\text{C}$ [147]. Отличительной особенностью этих превращений являлось наличие окислительной среды, что приводило к восстановлению оксида железа (III) до оксида железа (II). В случае ИПС нагрев ведется в вакууме, что исключает возможность таких фазовых переходов из-за отсутствия свободного кислорода. Кроме того, по всей видимости, при высоких температурах ($T_c > 1100^\circ\text{C}$) и временах выдержки ($t_v > 600$ с), происходит плавление материала и его реакция со свободным углеродом [148], который присутствует в зоне реакции в избытке из-за его наличия в составе материала пресс-формы, пуансонов и графитовой бумаги. Наличие жидкофазного материала и углерода в бескислородной среде приводит к следующим переходам, описываемым уравнением (7):



Подтверждением предположений о плавлении материала являются результаты оценки микроструктуры полученных объемных изделий методом растровой электронной микроскопии (рисунок 5.5). Как видно из представленных данных, повышение длительности изотермической выдержки приводит к уплотнению конечных изделий, о чем можно судить по визуальному уменьшению количества пор. Образцы 1-3 характеризуются сохранением структуры исходных микрочастиц, что приводит к доминированию магнетита в составе конечных объемных продуктов, согласно данным РСА (рисунок 5.4). При увеличении t_v до 900 с (образец 4) происходят кардинальные изменения, выраженные в формировании плотной микроструктуры, где не просматриваются отдельные границы исходных микрочастиц Fe_3O_4 , что может свидетельствовать об их плавлении в процессе ИПС. Учитывая особенности взаимодействия Fe_3O_4 с углеродом в жидкофазном состоянии, можно предположить, что такие изменения микроструктуры являются первопричиной формирования вюститита FeO.

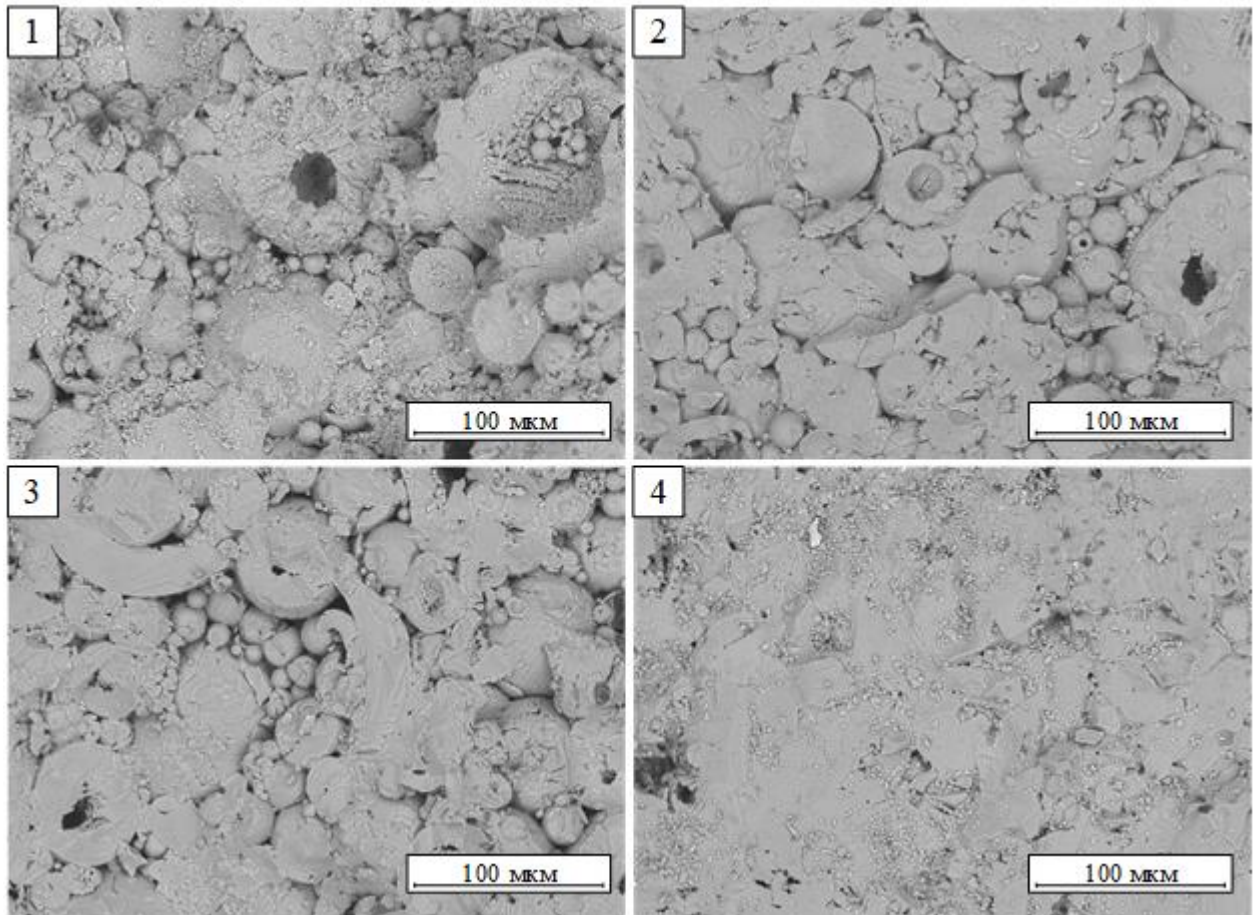


Рисунок 5.5 – Результаты растровой электронной микроскопии структуры объемных образцов, полученных из коммерческого Fe_3O_4 при разной длительности t_b (номера соответствуют данным таблицы 5.2)

Появление в составе объемных образцов кристаллической фазы вюстит обуславливает наблюдаемое увеличение относительной плотности, что объясняется большей величиной $\rho = 5,8 \pm 0,2 \text{ г/см}^3$, характерной для FeO [149–152]. Несмотря на отмеченное положительное влияние, такие превращения нежелательны при получении объемных ферромагнитных образцов, поскольку вюстит – парамагнитный материал, что является еще одним ограничивающим фактором процесса ИПС. Соответственно, в рассматриваемых условиях спекания образцов на основе магнетита со сферическим строением частиц время изотермической выдержки при максимальной температуре спекания $T_c = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ должно находиться в диапазоне от 600 до 900 с.

Третьим важным параметром процесса ИПС, оказывающим непосредственное влияние на конечные физико-механические характеристики

получаемых объемных материалов, является давление P , прикладываемое к образцу во время спекания. Первоначально, основным ограничивающим фактором при определении оптимальной величины P оказывается материал пресс-формы и пуансонов, поскольку чрезмерное превышение данного параметра может привести к их механическим повреждениям и нарушению технологического процесса. Даже в случае использования высокочистого графита рекомендуется не превышать давления $P = 100$ МПа [153]. С учетом этого реализована третья серия экспериментов по получению объемных образцов из коммерческого порошка Fe_3O_4 с варьированием P в диапазоне от 30 до 90 МПа и шагом в 20 МПа, результаты которой представлены в таблице 5.3. Исходные параметры процесса ИПС выбраны с учетом ранее полученных данных ($m_{\text{п}} = 2,00 \pm 0,01$ г, $T_{\text{с}} = 1100$ °С, $t_{\text{в}} = 600$ с).

Таблица 5.3 – Данные серии экспериментов по компактированию коммерческого порошка Fe_3O_4 при изменении давления прессования P

№	$T_{\text{с}}, ^\circ\text{C}$	P , МПа	$t_{\text{в}}$, с	ρ , г/см ³	ρ_0 , %
1 / 17	1100	30	600	4,839	94,9
2 / 10		50		4,862	95,3
3 / 18		70		4,853	95,2
4 / 19		90		4,879	95,7

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что повышение давления прессования в отмеченных условиях не приводит к существенному росту относительной плотности, значения которой изменяются в пределах погрешности измерения. Оценка фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии также не выявила наличия фазовых превращений. Таким образом, с учетом минимального влияния давления прессования на исследуемый продукт с отмеченными ранее особенностями кристаллического строения частиц логично выглядит отказ от чрезмерного повышения $P > 50$ МПа для уменьшения вероятности выхода из строя компонентов системы ИПС и увеличения надежности процесса в целом. Кроме того, использование величины давления $P = 50$ МПа выглядит целесообразным и согласуется с литературными данными [95, 96, 98].

В результате проведенных исследований с использованием коммерчески доступных порошков Fe_3O_4 , характеризующихся идентичным с продуктами плазмодинамического синтеза кристаллическим строением частиц (полые сфероподобные объекты), установлены наиболее благоприятные режимы для формирования объемных изделий методом искрового плазменного спекания с максимальным сохранением исходного фазового состава и высокими физико-механическими характеристиками в части относительной плотности: температура спекания $T_c = 1100$ °С, время изотермической выдержки при максимальной температуре спекания $t_b = 600$ с и давление прессования $P = 50$ МПа.

5.2 Искровое плазменное спекание порошков плазмодинамического синтеза

С использованием определенных выше параметров режима процесса искрового плазменного спекания ($m_{\text{п}} = 2,00 \pm 0,01$ г, $T_c = 1100$ °С, $P = 50$ МПа, $t_b = 600$ с) реализовано получение объемных образцов на основе дисперсных продуктов плазмодинамического синтеза. В качестве исследуемых выбраны образцы порошков ПДС с содержанием магнетита не менее 85 мас. % (рисунок 5.6). Отличительной особенностью таких материалов, как отмечалось, является широкое распределение по размерам (от единиц до 100 мкм) полых сферических частиц. При этом, важно отметить, что в таких материалах могут присутствовать частицы размерами менее 1 мкм, которые образуются в условиях достижения максимума энергетических параметров при максимальной амплитуде тока дугового разряда [100]. Данное уточнение является важным с учетом полученных результатов, представленных в таблице 5.4 и на рисунке 5.6.

Таблица 5.4 – Данные серии экспериментов по компактированию продуктов плазмодинамического синтеза с высоким содержанием Fe_3O_4 при изменении времени изотермической выдержки t_b

№	T_c , °С	P , МПа	t_b , с	ρ , г/см ³	ρ_o , %
1 / 27	1100	50	60	5,054	92,5
2 / 14			300	5,383	97,6
3 / 24			600	5,544	95,6

Искровое плазменное спекание продуктов ПДС при рекомендованных параметрах привело к полному восстановлению магнетита Fe_3O_4 до вюстита FeO , что видно по данным рентгеновской дифрактометрии (рисунок 5.6). Такие фазовые превращения обусловлены присутствием избыточного количества углерода и плавлением исходного дисперсного материала, как отмечалось ранее. На рисунке 5.7, в отчетливо видно, что микроструктура полученного объемного образца характеризуется высокой плотностью, отсутствием пор и ярко выраженной зеренной структурой. Присутствие сферических частиц, характерных для Fe_3O_4 , не идентифицируется. Схожие особенности микроструктуры были обнаружены для коммерческого образца № 4 (таблица 5.2), который претерпевал указанные фазовые превращения при $t_B = 900$ с.

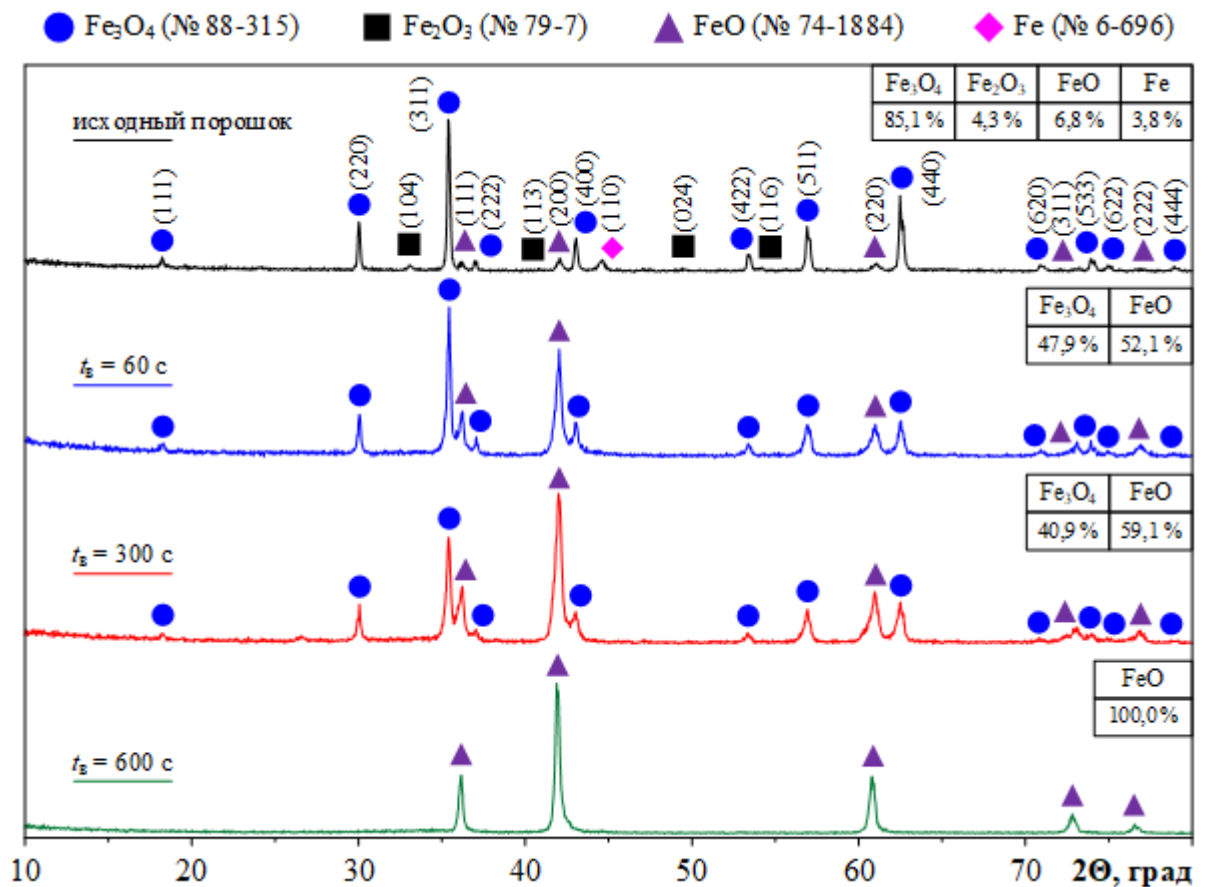


Рисунок 5.6 – Рентгеновские дифрактограммы исходного дисперсного продукта плазмодинамического синтеза с высоким содержанием Fe_3O_4 и объемных материалов на его основе, полученных при разной длительности изотермической выдержки t_B

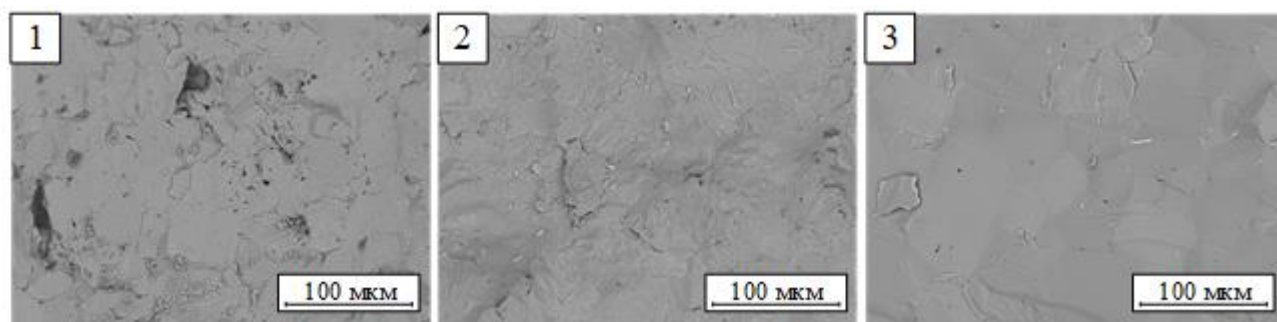


Рисунок 5.7 – Результаты растровой электронной микроскопии структуры объемных образцов, полученных из Fe_3O_4 ПДС при разной длительности изотермической выдержки t_b (номера соответствуют данным таблицы 5.4)

Обнаруженные особенности полного фазового превращения порошков ПДС при воздействии указанных параметров ИПС должны обуславливаться изменением скорости протекающих химических реакций. При указанном t_b , как видно, происходит полное плавление исходных сферических частиц, что, по всей видимости, определяется наличием примесных элементов, которые могут попадать в продукт из-за электроэрозии электрода-ствола, выполненного из отрезка стальной трубы марки Ст10. Данная сталь, согласно техническому регламенту, может содержать Mn до 0,65 %, Si до 0,37 %, Cu до 0,25 % и т.д. Для уточнения представленных данных произведена оценка элементного состава исходной стальной трубы методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии (XRF). Установлено относительно высокое содержание элементов Mn, Cu и Ni, которые могут также присутствовать и в конечном продукте ПДС (таблица 5.5). Наличие этих элементов, как известно из литературных данных [154–157], может интенсифицировать экзотермические реакции фазовых превращений $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ и способствовать более быстрому восстановлению магнетита при меньших температурных воздействиях. Таким образом, данные особенности продуктов ПДС потребовали проведения дополнительных исследований в части определения наиболее благоприятных параметров спекания.

Таблица 5.5 – 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

Уменьшение t_b , ожидаемо, позволило снизить содержание вюстита в объемных образцах (рисунок 5.6), однако не избавило от фазовых превращений полностью, о чем можно также судить по данным растровой электронной микроскопии (рисунок 5.7, а, б), где видно формирование характерной микроструктуры для керамики, содержащей FeO. При $t_b = 60$ с также наблюдается существенное снижение относительной плотности, что является крайне нежелательным. Сохранение исходного содержания магнетита при выбранных t_b говорит о необходимости варьирования других параметров ИПС.

В таблице 5.6 представлены данные серии экспериментов по ИПС продуктов плазмодинамического синтеза при различных температурах спекания T_c и следующих фиксированных параметрах ($m_{\text{п}} = 2,00 \pm 0,01$ г, $P = 50$ МПа, $t_b = 300$ с). Наиболее очевидным и отрицательным моментом уменьшения T_c относительно ранее выбранной рекомендованной величины стало существенное снижение относительной плотности до $\rho_o = 77,0$ %, вызванное изменениями микроструктуры получаемых объемных образцов (рисунок 5.8). Если при $T_c = 900$ °С еще наблюдаются области относительно плотной зеренной микроструктуры, то образец, полученный при $T_c = 700$ °С, представляет собой высокопористый материал, в котором полностью сохраняется исходное строение микрочастиц.

Таблица 5.6 – Данные цикла экспериментов по компактированию продуктов плазмодинамического синтеза с высоким содержанием Fe_3O_4 при изменении температуры спекания T_c

№	T_c , °С	P , МПа	t_b , с	ρ , г/см ³	ρ_o , %
1 / 26	700	50	300	3,982	77,0
2 / 25	900			4,929	91,1
3 / 14	1100			5,383	97,6

Сохранение исходной микроструктуры и предотвращение фазовых переходов структуры, как отмечалось ранее, позволяет получить образец с доминированием Fe_3O_4 , что отчетливо видно по данным рентгеновской дифрактометрии (рисунок 5.9). Образец, полученный при $T_c = 700$ °С, характеризуется практически идентичным фазовым составом с исходным

порошком плазмодинамического синтеза. Увеличение T_c до 900 °С позволяет существенно повысить ρ_0 до 91,1 %, но приводит к фазовым превращениям, по всей видимости, также вызванным наличием примесных элементов.

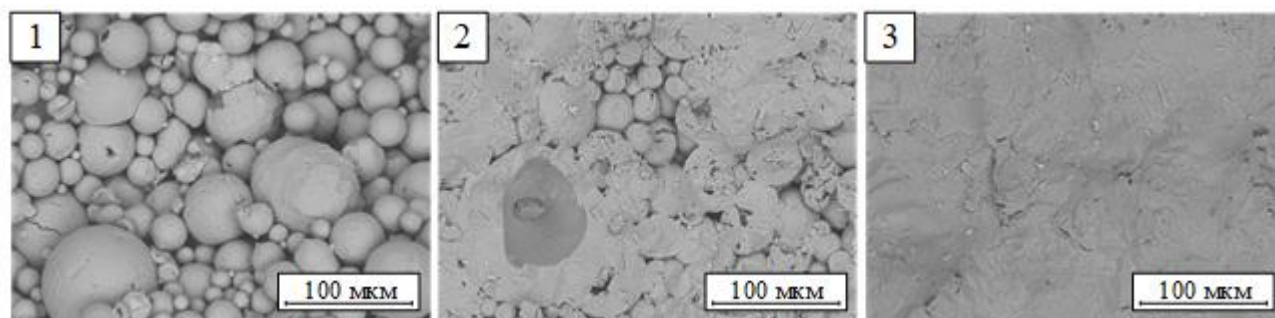


Рисунок 5.8 – Результаты растровой электронной микроскопии структуры объемных образцов, полученных при разных температурах спекания из продукта плазмодинамического синтеза (номера соответствуют таблице 5.6)

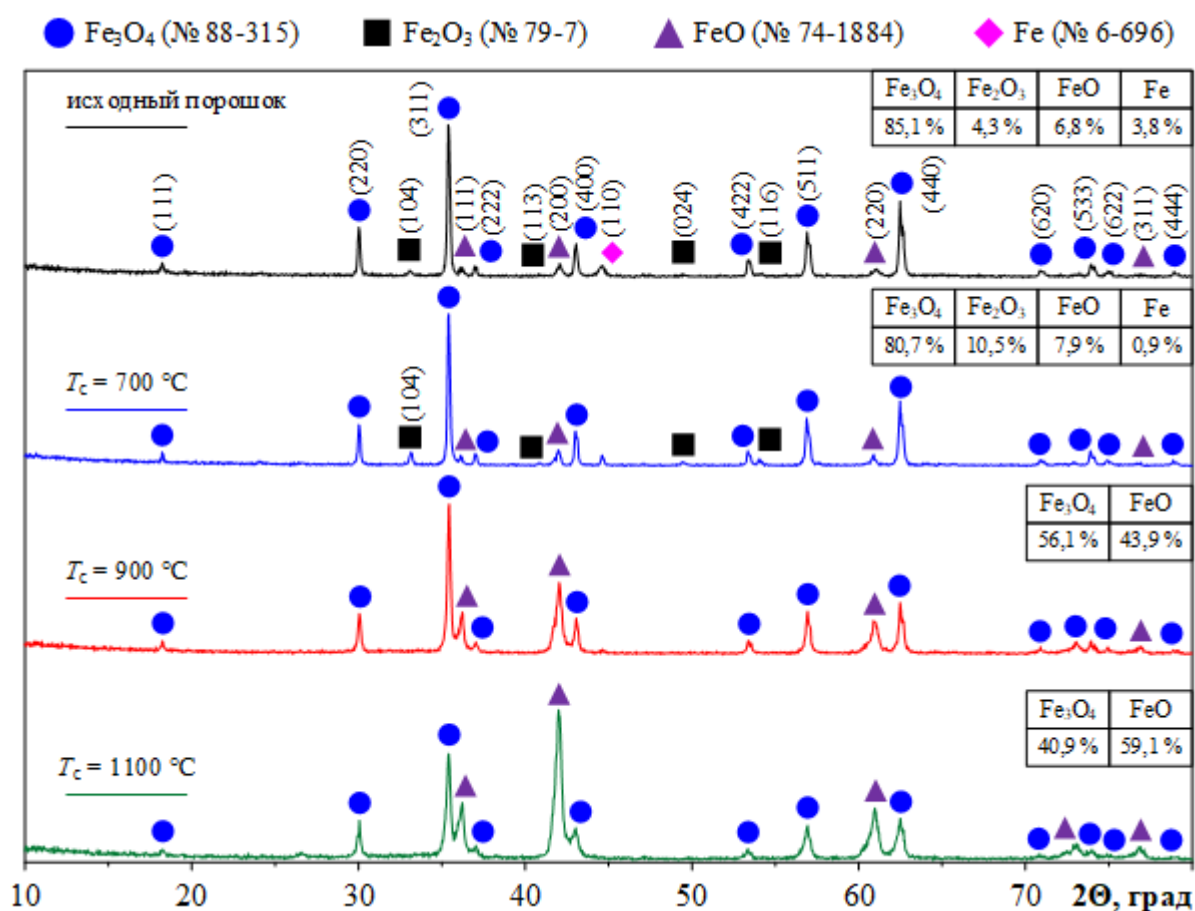


Рисунок 5.9 – Рентгеновские дифрактограммы исходного порошкообразного продукта ПДС и объемных образцов, полученных на его основе при разных температурах спекания T_c

5.3 Измерение магнитных характеристик объемных образцов

Отмеченные особенности фазового состава и микроструктуры, наблюдаемые при изменении режимов ИПС продуктов плазмодинамического синтеза, оказывают существенное влияние и на конечные магнитные характеристики объемных образцов. На рисунке 5.10 приведены зависимости $\sigma = f(H)$ для разных исследуемых образцов, включая: 1) дисперсный коммерческий магнетит, 2) керамику на его основе (таблица 5.2, образец 3); 3-5) объемные образцы, полученные из дисперсных продуктов ПДС (рисунок 4.11, сепарированный) при разных режимах спекания.

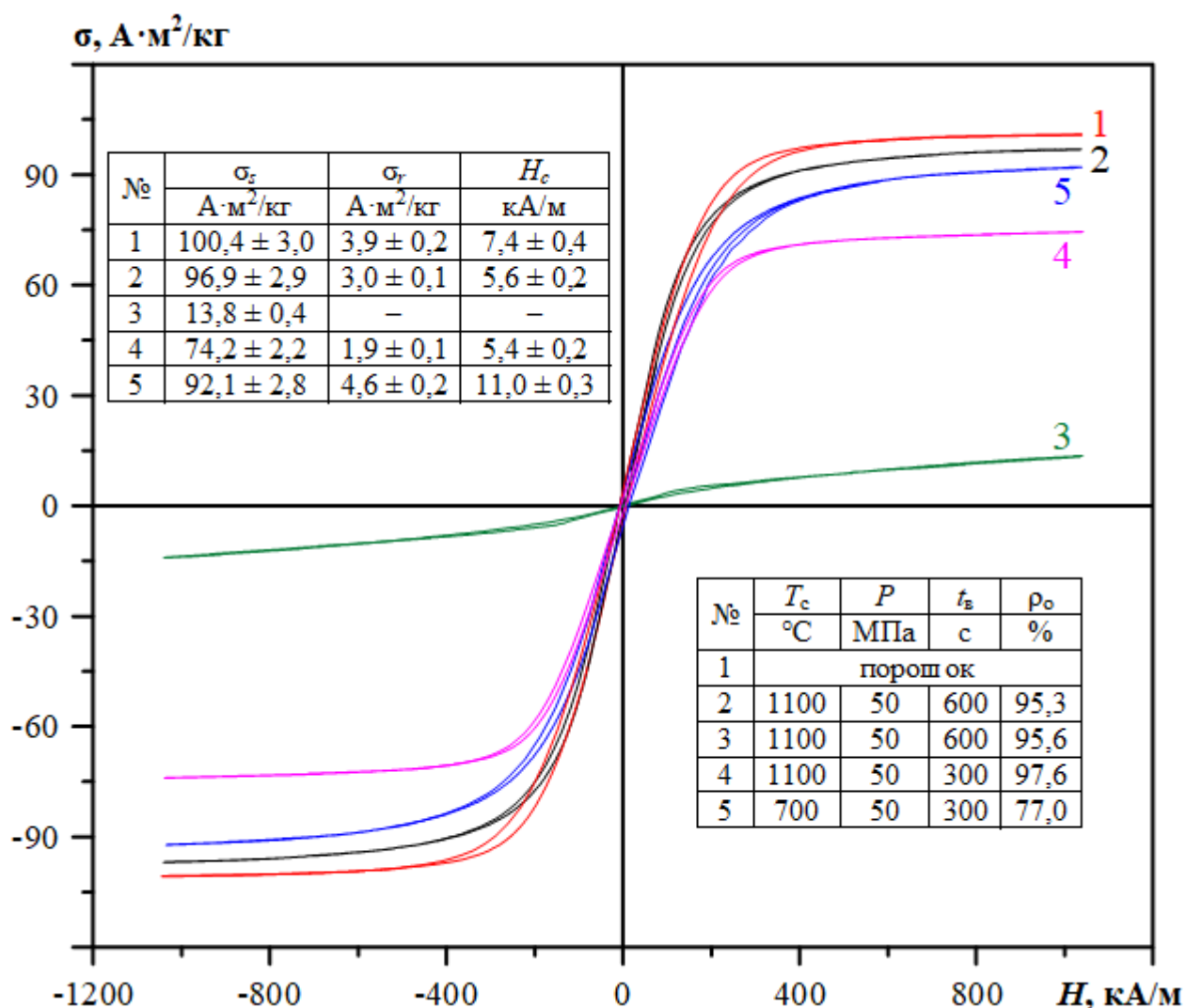


Рисунок 5.10 – Зависимости $\sigma = f(H)$ для разных исследуемых образцов, полученных в отмеченных условиях, с результатами оценки магнитных характеристик: 1) Коммерческий порошок Fe_3O_4 ; 2) Объемный образец из коммерческого Fe_3O_4 ; 3-5) Объемные образцы из дисперсного продукта ПДС

Установлено, что спекание коммерческого магнетита со схожими фазовым составом и строением частиц приводит к формированию достаточно плотных образцов ($\rho_0 > 95,0 \%$) с удельной намагниченностью насыщения $\sigma_s = 96,9 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (образец 2), достигающей приблизительно 97 % от σ_s исходного дисперсного материала (образец 1). Искровое плазменное спекание продуктов плазмодинамического синтеза при схожих параметрах T_c , P и t_b (образец 3) приводит к полному фазовому превращению $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, что сказывается на переходе материала в парамагнитное состояние, отсутствии насыщения, как такового, и потери материалом своих исходных магнитных свойств ($\sigma_s = 99,4 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, рисунок 4.11). Такие фазовые превращения обусловлены наличием примесных элементов в составе стальных электродов ускорителя, которые могут попадать в конечный продукт вследствие электроэрозии и влиять на интенсификацию фазовых превращений в температурном ходе.

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 $\rho_0 = 97,6 \%$, но при этом более низкими значениями удельной намагниченности насыщения $\sigma_s = 74,2 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (образец 4). Сохранить исходный фазовый состав и высокие магнитные свойства, как установлено, возможно только в случае снижения T_c до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (образец 5). В этом случае удельная намагниченность насыщения достигает величины $\sigma_s = 92,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что составляет $\sim 93 \%$ от исходной удельной намагниченности дисперсного продукта ПДС, но существенно уменьшается ρ_0 до $77,0 \%$, что не позволяет рассматривать дальнейшие применения такого высокопористого материала, вследствие его механической деформации даже при небольших внешних воздействиях.

Рассмотренные особенности фазового строения, микроструктуры и магнитных свойств обуславливают необходимость введения спекающих добавок,

которые позволят сохранить высокие физико-механические свойства без существенной потери магнитных свойств.

5.4 Плазмодинамический синтез феррита кобальта CoFe_2O_4 и искровое плазменное спекание объемных образцов на его основе

Известно, что железо Fe, кобальт Co и никель Ni являются химически и физически близкими элементами, характеризующиеся незначительным отклонениями значений плотности ($\text{Fe} - 7,9 \text{ г/см}^3$, Co и Ni – $8,9 \text{ г/см}^3$), температуры плавления ($\text{Fe} - 1536 \text{ }^\circ\text{C}$, Co – $1495 \text{ }^\circ\text{C}$, Ni – $1455 \text{ }^\circ\text{C}$) и упаковки атомов в кристаллической решетке [122]. Кроме того, данные металлы в чистом виде характеризуются достаточно высокими значениями удельной намагниченности насыщения составляет $221 \pm 1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, $163 \pm 1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и $59 \pm 1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ для Fe, Co и Ni соответственно [135–138, 158–160]. Введение добавок кобальта в кристаллическую решетку железа является известными способом сохранения высоких параметров удельной намагниченности насыщения и повышения коэрцитивной силы, что находит отражение при использовании таких материалов, например, при изготовлении записывающих магнитных устройств [161, 162]. Кроме того, согласно литературным данным формирование плотной керамики на основе феррита кобальта может осуществляться при температурах спекания в диапазоне $700\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ [96]. 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 .

Предварительно было предложено осуществить прямую добавку коммерческого металлического кобальта (ООО «МеталлЭнергоХолдинг», Россия, чистота – 99,95 %; средний размер частиц – 50 мкм) к дисперсному продукту ПДС в попытке синтезировать феррит кобальта непосредственно в установке ИПС за счет реакционного спекания. Для реализации указанного процесса выбран режим с ранее определенными параметрами спекания для порошков ПДС, обеспечивающие высокую относительную плотность и достижение удовлетворительных значений по удельной намагниченности насыщения ($T_c = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50 \text{ МПа}$, $t_b = 300 \text{ с}$). Масса добавки кобальта рассчитывалась, исходя из условий обеспечения

необходимого стехиометрического соотношения для получения структуры CoFe_2O_4 с учетом массы исходного порошка ПДС на основе Fe_3O_4 .

В результате реализации такого режима ИПС получен объемный материал ($\rho_0 = 95 \%$), фазовый состав которого исследовался методом рентгеновской дифрактометрии (рисунок 5.11). Проведенная качественная и количественная оценки показали, что прямое введение Co не позволяет осуществить реакционное спекание и синтезировать материал ожидаемого состава CoFe_2O_4 . Массовый выход данной фазы в отмеченных условиях не превысил 4 %. Более того, присутствие металлического кобальта способствовало интенсификации фазовых превращений и росту выхода FeO, содержание которой увеличилось на ~ 30 мас. % в сравнении с материалом, спеченным из порошка ПДС Fe_3O_4 без добавки кобальта в отмеченных условиях (рисунок 5.9, $T_c = 1100$ °C).

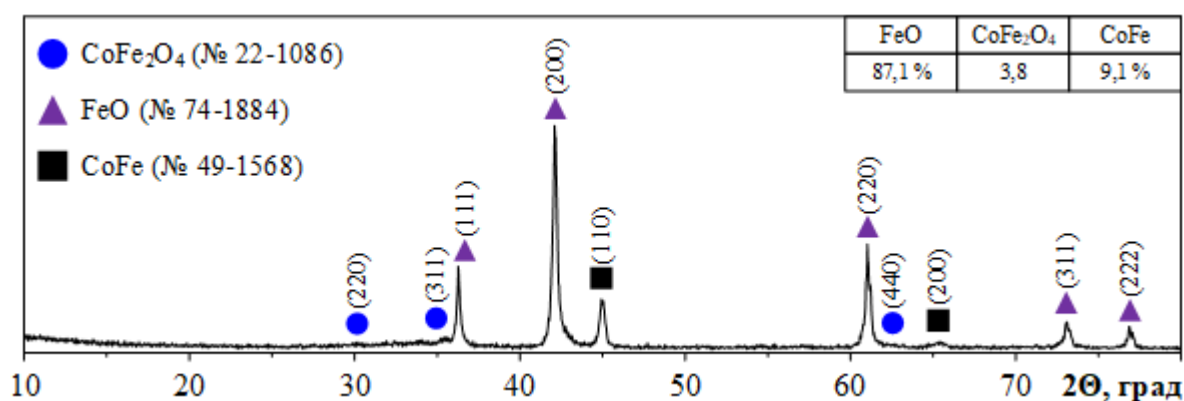


Рисунок 5.11 – Рентгеновская дифрактограмма объемного образца, полученного в процессе искрового плазменного спекания продукта ПДС с добавкой кобальта при $T_c = 1100$ °C, $P = 50$ МПа, $t_b = 300$ с

Принимая во внимание обнаруженные особенности, заключающиеся в невозможности формирования требуемого состава, предложено осуществить пробоподготовку исходной шихты процесса ИПС путем высокоэнергетического воздействия в импульсной плазменной струе дугового разряда с использованием метода плазмодинамического синтеза. Для этого металлический порошок кобальта размещался в канале формирования плазменной структуры КМПУ (рисунок 5.12) поверх разрушаемой углеродной токопроводящей перемычки. Масса засыпки порошкообразного кобальта составила 0,8 г и ограничена только геометрическими

параметрами КФПС, принятыми за оптимальные (раздел 3.1). С учетом массы добавки 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 CoFe_2O_4 .

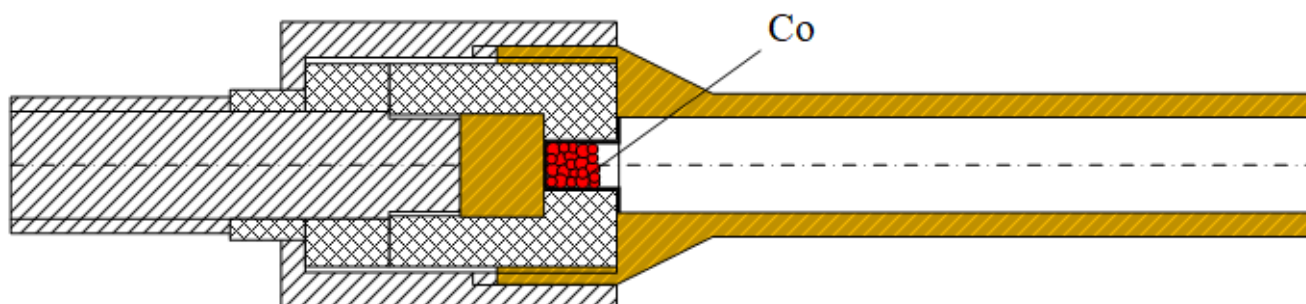


Рисунок 5.12 – Принципиальная схема КМПУ с указанием места расположения кобальта при его использовании в качестве плавкой перемычки

В указанных условиях реализация процесса ПДС привела к формированию дисперсного материала, рентгеновская дифрактограмма которого представлена на рисунке 5.13. Согласно результатам РСА продукт, полученный в условиях такого высокоэнергетического плазменного воздействия, характеризуется наличием только максимумов, соответствующих кристаллической фазе CoFe_2O_4 (кубическая сингония, пространственная группа $Fd3m$), что позволяет утверждать о полной возгонке плавкой перемычки и реализации плазмохимической реакции окисления материала железо- и кобальтсодержащей плазмы с образованием феррита кобальта.

Результаты анализа характерных частиц продукта ПДС, полученного в отмеченных условиях, представлены на снимках растровой электронной микроскопии с соответствующим картированием по элементам (рисунок 5.14). Введение кобальта принципиально не повлияло на строение частиц, которые также в основной массе представлены в виде сфероподобных полых объектов размерами от единиц до 200 мкм. Отмечается также присутствие фракции размерами менее 1 мкм (рисунок 5.14, б), причины формирования которой в рассматриваемой системе уже обсуждались ранее. Судя по представленным микроснимкам с картированием по элементам, можно утверждать о равномерном распределении Co и Fe в материале частиц, что также подтверждает результаты рентгеновской дифрактометрии и свидетельствует о формировании требуемой структуры. Однако

стоит отметить наличие частиц, для которых характерно только наличие железа в составе, что может свидетельствовать о присутствии некоторого количества фазы Fe_3O_4 , идентификация которой методом РСА труднореализуема в силу близости строения и, соответственно, расположения ее максимумов относительно CoFe_2O_4 на картине рентгеновской дифракции.

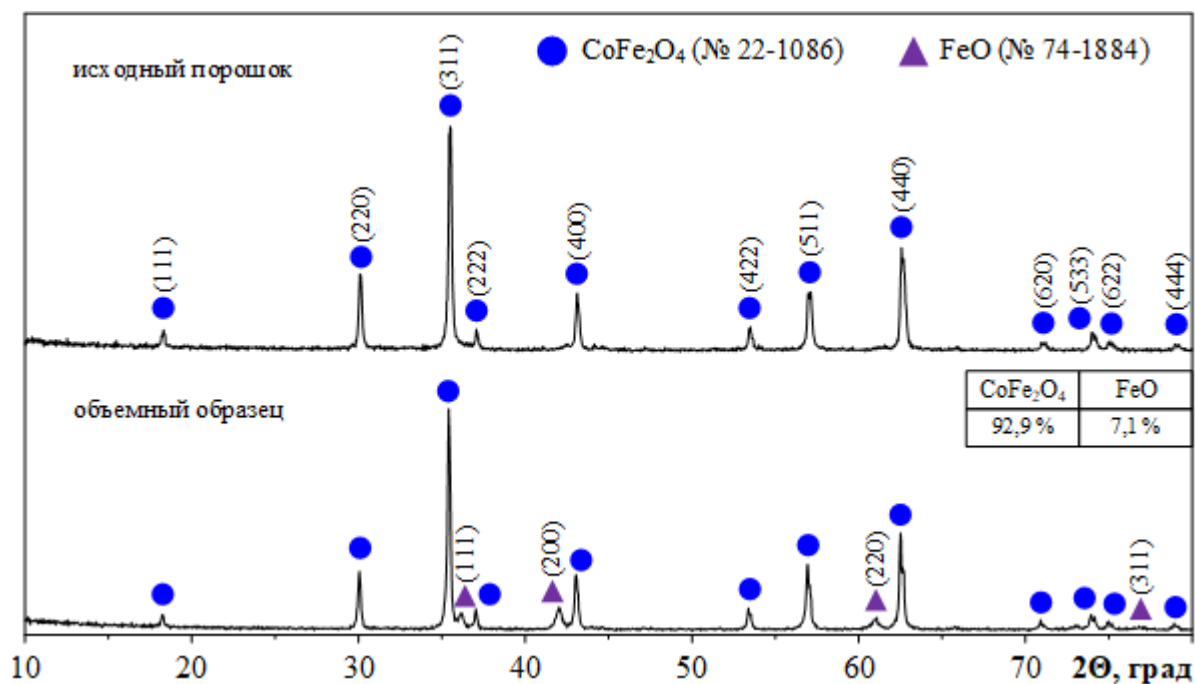


Рисунок 5.13 – Рентгеновская дифрактограмма дисперсного продукта ПДС, синтезированного в системе Fe-O при введении добавки кобальта, и объемного материала, полученного на его основе методом ИПС

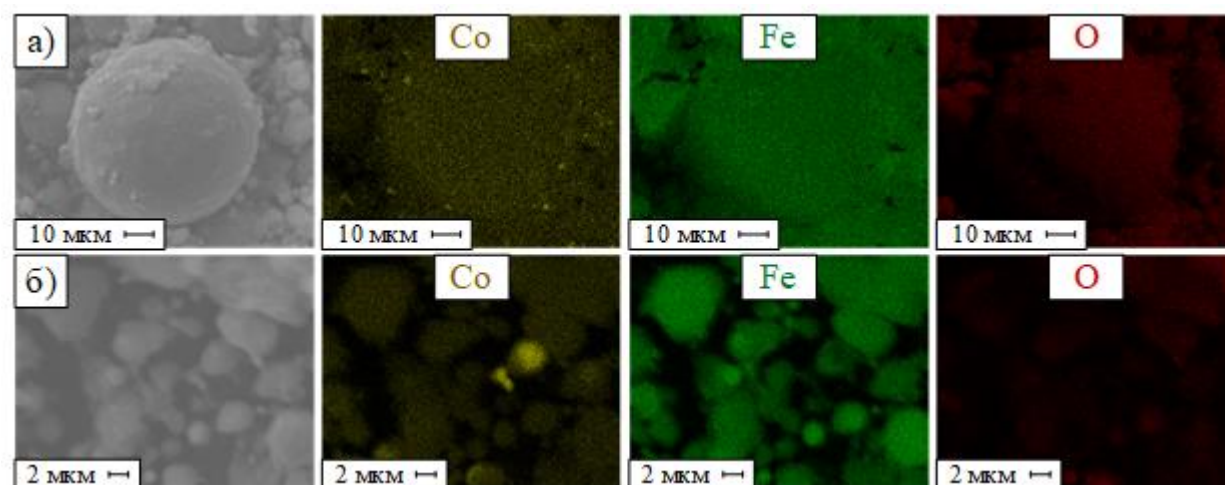


Рисунок 5.14 – Результаты растровой электронной микроскопии характерных частиц CoFe_2O_4 , полученных плазмодинамическим методом, с соответствующим картированием по элементам

С учетом формирования необходимой кристаллической структуры уже на этапе ПДС искровое плазменное спекание такого продукта предложено осуществлять при более низкой температуре спекания $T_c = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая является наиболее часто встречающейся в работах, посвященных проблеме формирования объемных керамических материалов на основе CoFe_2O_4 [163]. В результате получен объемный образец с величиной относительной плотности $\rho_o = 92,3\%$, микроструктура которого представлена на рисунке 5.15.

Как видно, в силу использования меньшей температуры спекания T_c не удалось достичь формирования высокоплотной структуры: идентифицируется присутствие исходных полых сферических микрочастиц CoFe_2O_4 , границы которых четко прослеживаются на микроснимке. Такие особенности строения, как отмечалось ранее, благоприятно влияют на сохранение исходного фазового состава, что может свидетельствовать об отсутствии фазовых превращений. Такое наблюдение подтверждается результатами рентгеновской дифрактометрии (рисунок 5.13), где выход кристаллической фазы CoFe_2O_4 в составе объемного образца достигает более 90 мас. %. Небольшое присутствие FeO , по всей видимости, обусловлено восстановлением частиц Fe_3O_4 в ходе высокотемпературного нагрева, присутствие которых обнаружилось при проведении энергодисперсионного анализа методом картирования.

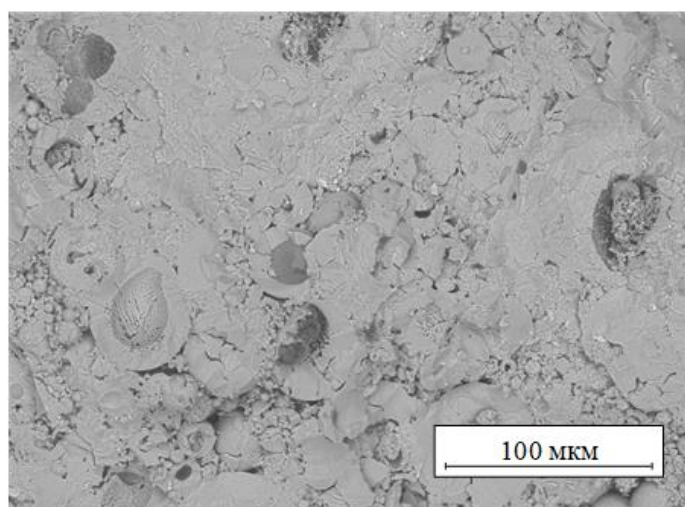


Рисунок 5.15 – Результаты растровой электронной микроскопии структуры объемного образца, полученного методом искрового плазменного спекания порошка CoFe_2O_4 , синтезированного плазмодинамическим методом

Сравнение магнитных свойств путем построения зависимостей $\sigma = f(H)$ (рисунок 5.16) свидетельствует о том, что прямое реакционное спекание продукта ПДС на основе Fe_3O_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 σ_s , хоть и демонстрирует повышенное значение коэрцитивной силы H_c . 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 удельной намагниченности насыщения $\sigma_s = 101,0 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что не свойственно для ферритов кобальта CoFe_2O_4 , характеризующихся в литературе гораздо меньшими величинами до $80 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [164]. Такое поведение материала в магнитном поле может быть обусловлено обнаруженным присутствием Fe_3O_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, как и в случае порошка Fe_3O_4 (рисунок 4.11), только особенностями строения частиц и анизотропией формы.

Искровое плазменное спекание дисперсного CoFe_2O_4 , полученного методом ПДС, и сопровождающиеся структурные и фазовые изменения, приводящие к росту зерна и появлению парамагнитной фазы FeO , приводят к снижению удельной намагниченности насыщения итогового образца до уровня $\sigma_s = 71,0 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (образец 3) [165]. Тем не менее, полученные значения находятся на уровне лучших величин, представленных в литературе, посвященной вопросам получения феррита кобальта в виде объемных керамических изделий [166]. 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.

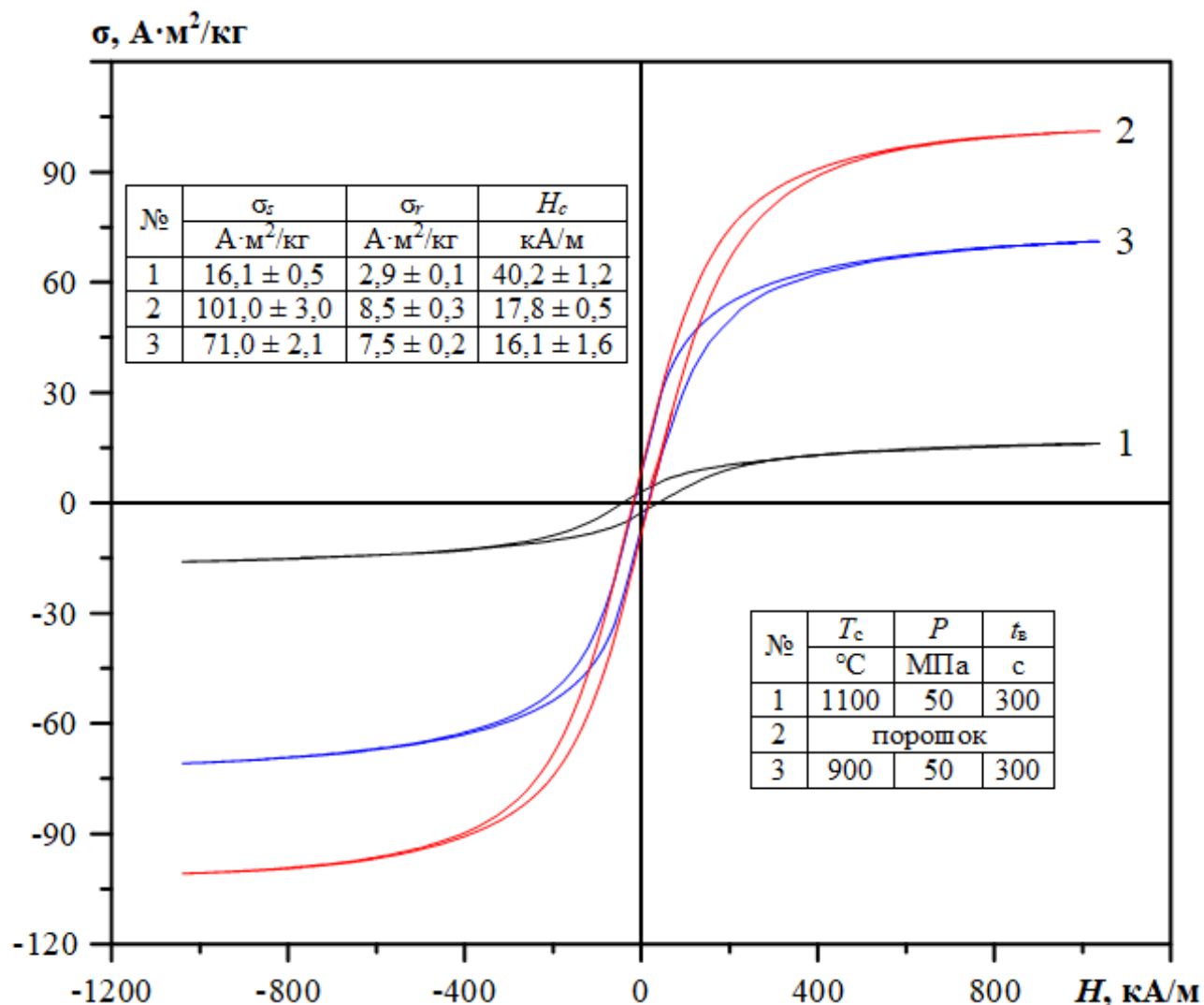


Рисунок 5.16 – Зависимости $\sigma = f(H)$ для исследуемых образцов, полученных в отмеченных условиях ИПС, с результатами оценки магнитных характеристик:
 1) Объемный образец, полученный из смеси металлического кобальта и порошка ПДС на основе Fe_3O_4 ; 2) Дисперсный порошок $CoFe_2O_4$, полученный методом ПДС; 3) Объемный образец из дисперсного продукта ПДС на основе $CoFe_2O_4$

5.4 Выводы по главе

1. Для порошков магнетита с полым сферическим строением частиц установлены наиболее благоприятные режимы для формирования объемных изделий методом искрового плазменного спекания с максимальным сохранением исходного фазового состава и высокими физико-механическими характеристиками в части относительной плотности: температура спекания $T_c = 1100^{\circ}C$, время

изотермической выдержки при максимальной температуре спекания $t_b = 600$ с и давление прессования $P = 50$ МПа.

2. Наличие примесей в структуре частиц дисперсных продуктов плазмодинамического синтеза приводит к необходимости снижения температуры спекания T_c до 700 °С для сохранения исходной фазы Fe_3O_4 и достижения высоких значений удельной намагниченности насыщения на уровне $\sigma_s > 90$ А·м²/кг.

3. Повышение относительной плотности керамических образцов до $\rho_o > 90$ % за счет изменения режимов спекания приводит к нежелательным фазовым превращениям $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ и сопровождается снижением удельной намагниченности насыщения до $\sigma_s \approx 75$ А·м²/кг.

4. Прямое реакционное спекание продуктов плазмодинамического синтеза с добавками металлического кобальта в процессе ИПС не позволяет сформировать объемную керамику состава $CoFe_2O_4$ и приводит к фазовым переходам $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ с потерей магнитных свойств исходного материала.

5. Установлена возможность формирования феррита кобальта в составе дисперсного продукта плазмодинамического синтеза при использовании металлического кобальта в качестве электрически плавкой перемычки, размещаемой в канале формирования плазменной структуры КМПУ.

6. Введение металлического кобальта в плазму дугового разряда с последующим распылением и кристаллизацией приводит к формированию высокочистых порошков $CoFe_2O_4$, отличающихся величиной удельной намагниченности насыщения $\sigma_s = 101,0$ А·м²/кг на уровне лучших известных образцов.

7. Использование порошков феррита кобальта, полученных методом ПДС, в качестве шихты процесса ИПС позволяет сформировать объемные образцы при температуре спекания $T_c = 900$ °С, отличающиеся удовлетворительными значениями относительной плотности $\rho_o > 92$ % и величиной $\sigma_s = 71,0$ А·м²/кг на уровне лучших известных керамических образцов состава $CoFe_2O_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью и задачами диссертационной работы проведены экспериментальные исследования по оптимизации электрофизического метода плазмодинамического синтеза для получения дисперсных материалов на основе магнетита и формирования высокомагнитной керамики Fe_3O_4 методом искрового плазменного спекания. В ходе выполнения работы получены следующие результаты:

1. Разработан способ получения дисперсных оксидов железа с преимущественным содержанием магнетита Fe_3O_4 в системе плазмодинамического синтеза, основанной на использовании сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с железными электродами при истечении железосодержащей плазменной струи в газообразную среду He/O_2 .

2. Разработан способ прямого плазмодинамического синтеза дисперсного феррита кобальта CoFe_2O_4 при введении металлического кобальта в плазму дугового разряда путем формирования электрически плавкой перемычки между железными электродами сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного 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 ~ 85 мас. % при использовании гелия в качестве инертного газа.

4. 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 %

5. 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 дисперсного продукта синтеза.

6. Многоимпульсный режим электропитания коаксиального магнитоплазменного ускорителя обеспечивает снижение общих электродинамических нагрузок на основные узлы системы в ~ 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 Fe_3O_4 и сохранением высокой удельной намагниченности насыщения $\sigma_s > 92 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu P., Zeng G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G.X., Liu Z.F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review // *Science of The Total Environment*. – 2012. – Т. 424. – С. 1-10.
2. Parkinson G.S. Iron oxide surfaces // *Surface Science Reports*. – 2016. – Т. 71. – № 1. – С. 272–365.
3. Tuček J., Machala L., Ono S., Namai A., Yoshikiyo M., Imoto K., Tokoro H., Ohkoshi S.I., Zbořil R. Zeta-Fe₂O₃ – A new stable polymorph in iron(III) oxide family // *Scientific Reports*. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 1-11.
4. Kerchich S., Boudjemaa A., Chebout R., Bachari K., Mameri N. High performance of δ -Fe₂O₃ novel photo-catalyst supported on LDH structure // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2021. – Т. 406. – С. 113001.
5. Jamison J.S., May B.J., Deitz J.I., Chien S.C., McComb D.W., Grassman T.J., Windl W., Myers R.C. Ferromagnetic Epitaxial μ -Fe₂O₃ on β -Ga₂O₃: A New Monoclinic Form of Fe₂O₃ // *Crystal Growth and Design*. – 2019. – Т. 19. – №. 8. – С. 4205-4211.
6. Fernández-Remolar D.C. Iron Oxides, Hydroxides and Oxy-hydroxides // *Encyclopedia of Astrobiology*. – 2015. – С. 1268-1270.
7. MacHala L., Tuček J., Zbořil R. Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: A review // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Т. 23. – №. 14. – С. 3255-3272.
8. Fatimah I., Fadillah G., Yudha S.P. Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites: A review // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2021. – Т. 14. – №. 8. – С. 103301.
9. Ohkoshi S., Tokoro H. Hard magnetic ferrite: ε -Fe₂O₃ // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2013. – Т. 86. – №. 8. – С. 897-907.
10. Ohkoshi S.I., Sakurai S., Jin J., Hashimoto K. The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of ε -Fe₂O₃ nanocrystals that exhibit a huge coercive field // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Т. 97. – № 10.

11. Testov D.O., Gareev K.G., Khmelnitskiy I.K., Kosterov A., Surovitskii L., Luchinin V.V. Influence of the Preparation Technique on the Magnetic Characteristics of ϵ -Fe₂O₃-Based Composites // *Magnetochemistry*. – 2022. – T. 9. – №. 1. – C. 10.
12. Algarni S.A., Aman S., Ahmad N., Khan S.A., Farid H.M.T., Taha T.A.M. Processing of Nb doped hematite for visible light photocatalytic reduction of noxious methylene blue // *Optik*. – 2023. – T. 287. – C. 171097.
13. Kumar S., Kumar A., Malhotra T., Verma S. Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of silver modified hematite (α -Fe₂O₃) nanocatalyst // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – T. 904. – C. 164006.
14. Van Dao D., Ngoc Bich T.T., Thu Ha N.T., Wang W., Kim T., Kim H., Khanh Duy P.H., Ha N.N., Thuy Van D.T., Lee I.H. Hematite Fe₂O₃@nitrogen-doped graphene core-shell photocatalyst for efficient cephalexin degradation under visible light irradiation // *Ceramics International*. – 2022. – T. 48. – № 23. – C. 34533-34542.
15. Li S. Structural design, characterization, and property investigation of iron oxide: nanoparticles with visible light photoactivity: дис. – 2009.
16. Ahmed M.A., Okasha N., Nabeel D. The formation and characterization of nanocrystalline-ferrite from magnetite // *Modern Trends in Physics Research*. – 2013. – C. 104-109.
17. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Foundations of Crystallography*. – 1976. – T. 32. – №. 5. – C. 751-767.
18. Aschauera U., Hockridge J.G., Jones F., Loan M., Parkinson G.M., Richmond W.R. Morphology control in the synthesis of iron oxide and oxyhydroxide nanoparticles // *2006 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*. – 2006. – C. 50-53.
19. Liu H., Han W., Huo C., Cen Y. Development and application of wüstite-based ammonia synthesis catalysts // *Catalysis Today*. – 2020. – T. 355. – C. 110-127.
20. Hazen R.M., Jeanloz R. Wüstite (Fe_{1-x}O): A review of its defect structure and physical properties // *Reviews of Geophysics*. – 1984. – T. 22. – № 1. – C. 37-46.

21. Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides / hydroxides – a review // International Journal of Engineering, Science and Technology. – 2011. – T. 2. – № 8. – C. 127-146.

22. Roca A.G., Gutiérrez L., Gavilán H., Fortes Brollo M.E., Veintemillas-Verdaguer S., Morales M. del P. Design strategies for shape-controlled magnetic iron oxide nanoparticles // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2019. – T. 138. – C. 68-104.

23. Campos E.A., Villela D., Stockler Pinto B., Sampaio De Oliveira J.I., Da Costa Mattos E., De Cássia R., Dutra L. Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – a Short Review // Journal of Aerospace Technology and Management. – 2015. – T. 7. – № 3. – C. 267-276.

24. Sivula K., Sivula K., Van De Krol R., Grätzel M. Nanostructured α -Fe₂O₃ Photoanodes. – 2012. – C. 121-156.

25. Dissanayake D.M.S.N., Mantilaka M.M.M.G.P.G., Palihawadana T.C., Chandrakumara G.T.D., De Silva R.T., Pitawala H.M.T.G.A., Nalin De Silva K.M., Amaratunga G.A.J. Facile and low-cost synthesis of pure hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles from naturally occurring laterites and their superior adsorption capability towards acid-dyes // RSC advances. – 2019. – T. 9. – №. 37. – C. 21249-21257.

26. Barreca D., Carraro G., Gasparotto A., Maccato C. Metal oxide electrodes for photo-activated water splitting // Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy. – 2018. – C. 19-48.

27. Dixon J. B., Schulze D. G. Soil mineralogy with environmental applications. – 2002. – 866 c.

28. Shmakov A.N., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Chuvilin A.L., Solovyeva L.P. Shmakov A. N. et al. Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃: Synchrotron X-ray powder diffraction and high-resolution electron microscopy studies // Journal of Applied Crystallography. – 1995. – T. 28. – №. 2. – C. 141-145.

29. García-Muñoz J.L., Romaguera A., Fauth F., Nogués J., Gich M. Unveiling a New High-Temperature Ordered Magnetic Phase in ϵ -Fe₂O₃ // Chemistry of Materials. – 2017. – T. 29. – №. 22. – C. 9705-9713.

30. Balaev D.A., Dubrovskiy A.A., Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. Temperature of the Magnetic Ordering of the Trivalent Iron Oxide ϵ -Fe₂O₃ // *Physics of the Solid State*. – 2019. – T. 61. – № 3. – C. 345-349.
31. Sivkov A., Naiden E., Ivashutenko A., Shanenkov I. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of ϵ -Fe₂O₃ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – T. 405. – C. 158-168.
32. 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.
33. Tronc E., Chanéac C., Jolivet J.P. Structural and Magnetic Characterization of ϵ -Fe₂O₃ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – T. 139. – № 1. – C. 93-104.
34. Hradil D., Grygar T., Hradilová J., Bezdička P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting // *Applied Clay Science*. – 2003. – T. 22. – № 5. – C. 223-236.
35. Ganachari S. V., Banapurmath N.R., Salimath B., Yaradoddi J.S., Shettar A.S., Hunashyal A.M., Venkataraman A., Patil P., Shoba H., Hiremath G.B. Synthesis techniques for preparation of nanomaterials // *Handbook of Ecomaterials*. – 2019. – T. 1. – C. 83-103.
36. Ali A., Zafar H., Zia M., ul Haq I., Phull A.R., Ali J.S., Hussain A. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2016. – T. 9. – C. 49-67.
37. Bhateria R., Singh R. A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal // *Journal of Water Process Engineering*. – 2019. – T. 31. – C. 100845.
38. Dadfar S.M., Roemhild K., Drude N.I., von Stillfried S., Knüchel R., Kiessling F., Lammers T. Iron oxide nanoparticles: Diagnostic, therapeutic and theranostic applications // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2019. – T. 138. – C. 302-325.
39. Ajinkya N., Yu X., Kaithal P., Luo H., Somani P., Ramakrishna S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticle (IONP) Synthesis to Applications: Present and Future // *Materials*. – 2020. – T. 13. – № 20. – C. 4644.

40. Moradbeygi H., Jamei R., Heidari R., Darvishzadeh R. Investigating the enzymatic and non-enzymatic antioxidant defense by applying iron oxide nanoparticles in *Dracocephalum moldavica* L. plant under salinity stress // *Scientia Horticulturae*. – 2020. – T. 272. – C. 109537.
41. Ranga R., Kumar A., Kumari P., Singh P., Madaan V., Kumar K. Ferrite application as an electrochemical sensor: A review // *Materials Characterization*. – 2021. – T. 178. – C. 111269.
42. Thakur P., Taneja S., Chahar D., Ravelo B., Thakur A. Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – T. 530. – C. 167925.
43. Ni D., Cava R.J. Ferrites without iron as potential quantum materials // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2022. – T. 66. – C. 100346.
44. Vasantharaj S., Sathiyavimal S., Senthilkumar P., LewisOscar F., Pugazhendhi A. Biosynthesis of iron oxide nanoparticles using leaf extract of *Ruellia tuberosa*: Antimicrobial properties and their applications in photocatalytic degradation // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2019. – T. 192. – C. 74-82.
45. Saqib S., Munis M.F.H., Zaman W., Ullah F., Shah S.N., Ayaz A., Farooq M., Bahadur S. Synthesis, characterization and use of iron oxide nano particles for antibacterial activity // *Microscopy Research and Technique*. – 2019. – T. 82. – №. 4. – C. 415-420.
46. Sankaranarayanan S.A., Thomas A., Revi N., Ramakrishna B., Rengan A.K. Iron oxide nanoparticles for theranostic applications - Recent advances // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2022. – T. 70. – C. 103196.
47. Xu X., Xiang H., Wang Z., Wu C., Lu C. Doping engineering and functionalization of iron oxide nanoclusters for biomedical applications // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – T. 923. – C. 166459.
48. Ezealigo U.S., Ezealigo B.N., Aisida S.O., Ezema F.I. Iron oxide nanoparticles in biological systems: Antibacterial and toxicology perspective // *JCIS Open*. – 2021. – T. 4. – C. 100027.

49. Sachdeva V., Monga A., Vashisht R., Singh D., Singh A., Bedi N. Iron Oxide Nanoparticles: The precise strategy for targeted delivery of genes, oligonucleotides and peptides in cancer therapy // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2022. – T. 74. – C. 103585.

50. Hamed M.H., Mueller D.N., Müller M. Thermal phase design of ultrathin magnetic iron oxide films: from Fe_3O_4 to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and FeO // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – T. 8. – №. 4. – C. 1335-1343.

51. Marciello M., Luengo Y., Morales M.P. Iron Oxide Nanoparticles for Cancer Diagnosis and Therapy // *Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting*. – 2016. – C. 667-694.

52. Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J., Couvreur P. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications // *Chemical Reviews*. – 2012. – T. 112. – №. 11. – C. 5818-5878.

53. Ge S., Shi X., Sun K., Li C., Uher C., Baker J.R., Banaszak Holl M.M., Orr B.G. Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113. – №. 31. – C. 13593-13599.

54. Chen F., Gao Q., Hong G., Ni J. Synthesis and characterization of magnetite dodecahedron nanostructure by hydrothermal method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – T. 320. – №. 11. – C. 1775-1780.

55. Teja A.S., Koh P.Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2009. – T. 55. – №. 1-2. – C. 22-45.

56. Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies // *Nanoscale Research Letters*. – 2008. – T. 3. – №. 11. – C. 397-415.

57. Chang H.S.W., Chiou C.C., Chen Y.W., Sheen S.R. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Fe_3O_4 Thin Films Prepared via a Sol-Gel Method // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1997. – T. 128. – №. 1. – C. 87-92.

58. Cui H., Liu Y., Ren W. Structure switch between α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles // *Advanced Powder Technology*. – 2013. – T. 24. – №. 1. – C. 93-97.
59. Akbar A., Imran M., Riaz S., Naseem S. Study of Phase Transition in Iron Oxide Thin Films // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – T. 2. – №. 10. – C. 5405-5409.
60. Kyung Kim D., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M. Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles // *Chemistry of Materials*. – 2003. – T. 15. – №. 8. – C. 1617-1627.
61. Lee S.J., Jeong J.R., Shin S.C., Kim J.C., Kim J.D. Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – T. 282. – №. 1-3. – C. 147-150.
62. Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L., Tedim J., Yasakau K.A. Self-healing nanocoatings for corrosion control // *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*. – 2012. – C. 213-263.
63. Rangaraju R.R., Raja K.S., Panday A., Misra M. An investigation on room temperature synthesis of vertically oriented arrays of iron oxide nanotubes by anodization of iron // *Electrochimica Acta*. – 2010. – T. 55. – №. 3. – C. 785-793.
64. Xie K., Guo M., Huang H., Liu Y. Fabrication of iron oxide nanotube arrays by electrochemical anodization // *Corrosion Science*. – 2014. – T. 88. – C. 66-75.
65. George S.M. Atomic layer deposition: An overview // *Chemical Reviews*. – 2010. – T. 110. – №. 1. – C. 111-131.
66. Bachmann J., Jing J., Knez M., Barth S., Shen H., Mathur S., Gösele U., Nielsch K. Ordered iron oxide nanotube arrays of controlled geometry and tunable magnetism by atomic layer deposition // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – T. 129. – №. 31. – C. 9554-9555.
67. Scheffe J.R., Allendorf M.D., Coker E.N., Jacobs B.W., McDaniel A.H., Weimer A.W. Hydrogen production via chemical looping redox cycles using atomic layer

deposition-synthesized iron oxide and cobalt ferrites // Chemistry of Materials. – 2011. – T. 23. – №. 8. – C. 2030-2038.

68. Yan N., Qin L., Hao H., Hui L., Zhao F., Feng H. Iron oxide / aluminum / graphene energetic nanocomposites synthesized by atomic layer deposition: Enhanced energy release and reduced electrostatic ignition hazard // Applied Surface Science. – 2017. – T. 408. – C. 51-59.

69. Rojac T., Kosec M., Malič B., Holc J. The application of a milling map in the mechanochemical synthesis of ceramic oxides // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – T. 26. – № 16. – C. 3711-3716.

70. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – T. 46. – №. 1-2. – C. 1-184.

71. Kwon Y.S., Gerasimov K.B., Yoon S.K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – T. 346. – №. 1-2. – C. 276-281.

72. Takacs L., McHenry J.S. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills // Journal of Materials Science. – 2006. – T. 41. – №. 16. – C. 5246-5249.

73. Schmidt R., Martin Scholze H., Stolle A. Temperature progression in a mixer ball mill // International Journal of Industrial Chemistry. – 2016. – T. 7. – №. 2. – C. 181-186.

74. Lee J.S., Lee C.S., Oh S.T., Kim J.G. Phase evolution of Fe_2O_3 nanoparticle during high energy ball milling // Scripta Materialia. – 2001. – T. 44. – №. 8-9. – C. 2023-2026.

75. Zhao Y., Wen G. Synthesis and magnetic properties of $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by ball milling and post annealing // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – T. 512. – C. 167039.

76. Itai R., Shibuya M., Matsumura T., Ishi G. Electrical Resistivity of Magnetite Anodes // Journal of The Electrochemical Society. – 1971. – T. 118. – №. 10. – C. 1709.

77. Vella L., Emerson D. Electrical Properties of Magnetite- and Hematite-Rich Rocks and Ores // ASEG Extended Abstracts. – 2012. – T. 2012. – №. 1. C. 1-4.

78. Hou Y., Wang Y., Zhang G.H., Chou K.C. Preparation of fully dense and magnetically controllable $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Fe}_3\text{O}_4$ glass ceramics by hot pressing // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – T. 41. – №. 10. – C. 5201-5213.

79. Ahmad S.I. Nano cobalt ferrites: Doping, Structural, Low-temperature, and room temperature magnetic and dielectric properties – A comprehensive review // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2022. – T. 562. – C. 169840.

80. Narang S.B., Pubby K. Nickel Spinel Ferrites: A review // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – T. 519. – C. 167163.

81. Kalia S., Prasad N. Overview of properties, applications, and synthesis of 4d-series doped/substituted cobalt ferrite // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – T. 147. – C. 110201.

82. Asgarian S.M., Kargar Z., Hasaripour S. Positron annihilation and magnetic studies of gamma irradiated nickel ferrite nanoparticles sintered at various temperature // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2022. – T. 189. – C. 110453.

83. Nadoll P., Angerer T., Mauk J.L., French D., Walshe J. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review // *Ore Geology Reviews*. – 2014. – T. 61. – C. 1-32.

84. López-Sánchez J., Palencia-Ortas A., del Campo A., McIntosh G., Kovacheva M., Martín-Hernández F., Carmona N., Rodríguez de la Fuente O., Marín P., Molina-Cardín A., Osete M.L. Further progress in the study of epsilon iron oxide in archaeological baked clays // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2020. – T. 307. – C. 106554.

85. Oghbaei M., Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – T. 494. – № 1-2. – C. 175–189.

86. Mahale R.S., Shamanth V., Sharath P.C., Shashanka R., Hemanth K. A review on spark plasma sintering of duplex stainless steels // *Materials Today: Proceedings*. 2021. – T. 45. – C. 138-144.

87. Sharifianjazi F., Moradi M., Parvin N., Nemati A., Jafari Rad A., Sheysi N., Abouchenari A., Mohammadi A., Karbasi S., Ahmadi Z., Esmaeilkhani A., Irani M., Pakseresht A., Sahmani S., Shahedi Asl M. Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with

metal ions: A review // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46. – №. 11. – C. 18391-18412.

88. Li Z., Liu G., Ren Y., Xu F., Dai B., Zhao Y., Yuan X., Li J., Ye D. Microstructure and Raman spectroscopy analysis of LiNiZn ferrite ceramics sintered by spark plasma method // *Ceramics International*. – 2023. – T. 49. – №. 17. – C. 27837-27847.

89. Mesbahinia A., Almasi-Kashi M., Ghasemi A., Ramazani A. FORC investigation of Co-Ni bulk ferrite consolidated by spark plasma sintering technique // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. T. 497. C. 165976.

90. Liu G., Dai B., Ren Y., Zhang K., Ye D., Hu C., Zhang W., Fu S. Microstructure and magnetic properties of nickel-zinc ferrite ceramics fabricated by spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2022. – T. 48. – № 8. – C. 10412-10419.

91. Aubert A., Garitaonandia J.S., Maccari F., Brötz J., Skokov K., Gutfleisch O. Origin of the uniaxial magnetic anisotropy in cobalt ferrite induced by spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2023. – T. 49. – №. 4. – C. 5630-5636.

92. Mohammed H.G., Albarody T.M.B., Mustapha M., Sultan N.M., Al-Jothery H.K.M. Investigate the effect of process parameters of magnetic inductively assisted spark plasma sintering (SPS) of iron oxide (Fe_3O_4) on microstructure behaviour – Part I // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – T. 42. – C. 2106-2112.

93. Neamțu B. V., Pszola M., Vermeșan H., Stoian G., Grigoraș M., Opreș A., Cotojman L., Marinca T.F., Lupu N., Chicinaș I. Preparation and characterisation of $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fibres based soft magnetic composites // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – №. 1. – C. 581-589.

94. Amini A., Ohno K., Maeda T., Kunitomo K. Effect of particle size and apparent density on the initial stages of temperature increase during the microwave heating of Fe_3O_4 // *Powder Technology*. – 2018. – T. 338. – C. 101-109.

95. Penchal Reddy M., Shakoor R.A., Mohamed A.M.A., Gupta M., Huang Q. Effect of sintering temperature on the structural and magnetic properties of MgFe_2O_4 ceramics prepared by spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – № 3. – C. 4221-4227.

96. Millot N., Le Gallet S., Aymes D., Bernard F., Grin Y. Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – №. 2-3. – С. 921-926.

97. Jenuš P., Topole M., McGuinness P., Granados-Miralles C., Stingaciu M., Christensen M., Kobe S., Žužek Rožman K., Belik A. Ferrite-Based Exchange-Coupled Hard-Soft Magnets Fabricated by Spark Plasma Sintering // Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – Т. 99. – №. 6. – С. 1927-1934.

98. Song S., Song Q., Li J., Mudinepalli V.R., Zhang Z. Characterization of submicrometer-sized NiZn ferrite prepared by spark plasma sintering // Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – № 5. – С. 6473-6479.

99. Wang A., Gao Y., Tan G., Zhong Z., Man Q. Effects of sintering temperature on structural, magnetic and microwave absorption properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Т. 563. – С. 169958.

100. Шаненков И. И. Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.14.12 и 05.09.02: дис. – 2018.

101. 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.

102. Tsimmerman A.I., Shanenkov I.I., Nassyrbayev A.R., Nikitin D.S., Sivkov A.A. Influence of configuration of the electrode system of a coaxial magneto plasma accelerator on arc discharge formation and development // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University Geo Assets Engineering. – 2023. – Т. 334. – №. 8. С. 39-50.

103. Устройство для получения нанокристаллической эpsilon-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.

104. Kozlov A.N., Konovalov V.S. Numerical study of the ionization process and radiation transport in the channel of plasma accelerator // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. – 2017. – Т. 51. – С. 169-179.

105. Astashynski V.M., Ananin S.I., Askerko V. V., Kostyukevich E.A., Kuzmitski A.M., Uglov V. V., Anishchik V.M., Astashynski V. V., Kvasov N.T., Danilyuk A.L. Materials surface modification using quasi-stationary plasma accelerators // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Т. 180-181. – С. 392-395.

106. Klimov N., Podkovyrov V., Zhitlukhin A., Kovalenko D., Bazylev B., Janeschitz G., Landman I., Pestchanyi S., Federici G., Loarte A., Merola M., Linke J., Hirai T., Compan J. Experimental study of PFCs erosion under ITER-like transient loads at plasma gun facility QSPA // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Т. 390-391. – №. 1. – С. 721-726.

107. Feng J., Fu C., Li Y., Zhang X., Wang J., Li D., Zhu C., Tan J., Mirzaie M., Zhang Z., Chen L. High-efficiency neutron source generation from photonuclear reactions driven by laser plasma accelerator // *High Energy Density Physics*. – 2020. – Т. 36. – С. 100753.

108. Walker P.A., Assmann R.W., Brinkmann R., Chiadroni E., Dorda U., Ferrario M., Kocon D., Marchetti B., Pribyl L., Specka A., Walczak R. Layout considerations for a future electron plasma research accelerator facility EuPRAXIA // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2018. – Т. 909. – С. 111-113.

109. Фортов В.Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Фортов В.Е., М.: Наука, 2000.

110. Вымпина Ю. Н. Плазмодинамический синтез дисперсного диоксида титана: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.14.12: дис. – 2022.

111. Шаненкова Ю. Л. Нанесение медного покрытия на алюминиевые контактные поверхности плазмодинамическим методом: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.14.12: дис. – 2019.

112. Zoli L., Vinci A., Silvestroni L., Sciti D., Reece M., Grasso S. Rapid spark plasma sintering to produce dense UHTCs reinforced with undamaged carbon fibres // *Materials & Design*. – 2017. – T. 130. – C. 1-7.

113. Lee S.H., Oh H.C., An B.H., Kim H.D. Ultra-low temperature synthesis of Al_4SiC_4 powder using spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2013. – T. 69. – №. 2. – C. 135-138.

114. Zheng B., Ashford D., Zhou Y., Mathaudhu S.N., Delplanque J.P., Lavernia E.J. Influence of mechanically milled powder and high pressure on spark plasma sintering of Mg-Cu-Gd metallic glasses // *Acta Materialia*. – 2013. – T. 61. – №. 12. – C. 4414-4428.

115. Olevsky E.A., Kandukuri S., Froyen L. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 102. – №. 11.

116. Deng S., Li R., Yuan T., Cao P. Effect of electric current on crystal orientation and its contribution to densification during spark plasma sintering // *Materials Letters*. – 2018. – T. 229. – C. 126-129.

117. Ortali C., Julien I., Vandenhende M., Drouet C., Champion E. Consolidation of bone-like apatite bioceramics by spark plasma sintering of amorphous carbonated calcium phosphate at very low temperature // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – T. 38. – №. 4. – C. 2098–2109.

118. Decker S., Krüger L. Mechanical properties of a CrMnNi steel/Mg-PSZ-FGM processed by asymmetric Spark Plasma Sintering // *Materials & Design*. – 2017. – T. 115. – C. 8-16.

119. Mu X.N., Cai H.N., Zhang H.M., Fan Q.B., Zhang Z.H., Wu Y., Ge Y.X., Wang D.D. Interface evolution and superior tensile properties of multi-layer graphene reinforced pure Ti matrix composite // *Materials & Design*. – 2018. – T. 140. – C. 431-441.

120. Nazeer F., Ma Z., Gao L., Malik A., Abubaker Khan M., Wang F., Li H. Effect of processing routes on mechanical and thermal properties of copper–graphene

composites // Materials Science and Technology (United Kingdom). – 2019. – Т. 35. – №. 14. – С. 1770-1774.

121. Montgomery D.B., Blewett J.P. Solenoid Magnet Design: The Magnetic and Mechanical Aspects of Resistive and Superconducting Systems // Physics Today. – 1971. – Т. 24. – №. 1. – С. 64-65.

122. Nicholls D. The chemistry of iron, cobalt and nickel: comprehensive inorganic chemistry. – Elsevier, 2013. – Т. 24.

123. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A., Medvedeva T., Shchetinin I. High-energy plasma dynamic synthesis of multiphase iron oxides containing Fe_3O_4 and $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with possibility of controlling their phase composition // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Т. 774. – С. 637-645.

124. Shanenkov I., Tsimmerman A., Nassyrbayev A., Nikitin D., Tabakaev R., Sivkov A. Plasma dynamic synthesis of dispersed metal oxide materials in CO_2 medium // Ceramics International. – 2023. – Т. 49. – №. 21. – С. 34232-34247.

125. Герасимов Д. Ю. Электроэрозионный износ канала коаксиального магнитоплазменного ускорителя: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.14.12: дис. – 2005.

126. Samal S. High-temperature oxidation of metals. – London, UK: IntechOpen, 2016. – Т. 12. – С. 11-17.

127. Mascolo M. C., Pei Y., Ring T. A. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases // Materials. – 2013. – Т. 6. – №. 12. – С. 5549-5567.

128. Shanenkov I., Ivashutenko A., Sivkov A., Vympina Y., Shanenkova Y., Tsimmerman A. Studying the photocatalytic activity of iron oxides synthesized by plasma dynamic method // Proceedings - 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020. – 2020. – С. 1314-1318.

129. Jiang Q.H., Shen Z.J., Zhou J.P., Shi Z., Nan C.W. Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – №. 1. – С. 279-284.

130. Bautin V.A., Rytov R.A., Nalench Y.A., Chmelyuk N.S., Antoshina I.A., Usov N.A. Specific absorption rate in quasispherical and elongated aggregates of magnetite nanoparticles: Experimental characterization and numerical simulation // *Ceramics International*. – 2023. – T. 49. – № 10. – C. 16379-16384.

131. Suppiah D.D., Julkapli N.M., Johan M.R. Correlation on precipitation parameters towards ferromagnetism and stabilization of the magnetite nanoparticles // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2022. – T. 315. – C. 123459.

132. Horta A.C., Amorim C.O., Soares S.F., Bañobre-López M., Daniel-da-Silva A.L., Trindade T., Amaral J.S. High yttrium retention in magnetite nanoparticles functionalized with hybrid silica-dextran shells // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2023. – T. 36. – C. 101065.

133. Kalidass J., Sivasankar T. Facile one-pot rapid sonoelectrochemical synthesis of mesoporous magnetite nanospheres: A Chimie Douce approach // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – T. 301. – C. 127620.

134. Mukhortova Y.R., Pryadko A.S., Chernozem R. V., Pariy I.O., Akoulina E.A., Demianova I. V., Zharkova I.I., Ivanov Y.F., Wagner D. V., Bonartsev A.P., Surmenev R.A., Surmeneva M.A. Fabrication and characterization of a magnetic biocomposite of magnetite nanoparticles and reduced graphene oxide for biomedical applications // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2022. – T. 29. – C. 100843.

135. J Crangle G.G. The magnetization of pure iron and nickel // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1971. – T. 321. – №. 1547. – C. 477-491.

136. Danan H., Herr A., Meyer A.J.P. New Determinations of the Saturation Magnetization of Nickel and Iron // *Journal of Applied Physics*. – 1968. – T. 39. – №. 2. – C. 669-670.

137. Popova A. N. Synthesis and characterization of iron-cobalt nanoparticles // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2012. – T. 345. – №. 1. – C. 012030.

138. Mehdipour M., Gloag L., Lian J., Tilley R.D., Gooding J.J. Zero-valent iron core-iron oxide shell nanoparticles coated with silica and gold with high saturation magnetization // *Chemical Communications*. – 2021. – T. 57. – № 97. – C. 13142-13145.

139. Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. Magnetic properties of nanostructured materials // *Chemistry of Materials*. – 1996. – T. 8. – №. 8. – C. 1770-1783.
140. Smit J., Wijn H.P.J. Physical Properties of Ferrites // *Advances in Electronics and Electron Physics*. – 1954. – T. 6. – №. C. – C. 69-136.
141. Sun S., Meng X., Lv Z., Jiang T., Liang Q., Shi L., Feng J. Research progress on the removal of pesticides in water by Fe₃O₄-based adsorbents in the past decade: A review // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2024. – T. 17. – №. 1. – C. 105405.
142. Wang X., Xing X., Zhu H., Li J., Liu T. State of the art and prospects of Fe₃O₄/carbon microwave absorbing composites from the dimension and structure perspective // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2023. – T. 318. – C. 102960.
143. Yew Y.P., Shameli K., Miyake M., Ahmad Khairudin N.B.B., Mohamad S.E.B., Naiki T., Lee K.X. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – T. 13. – №. 1. – C. 2287-2308.
144. Nguyen M.D., Tran H.V., Xu S., Lee T.R. Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications // *Applied Sciences*. – 2021. – T. 11. – №. 23. – C. 11301.
145. Salidkul N., Pinitsoontorn S. Cold sintering process for densification of Fe₃O₄ ceramic magnets with improved properties // *Ceramics International*. – 2024. – T. 50. – №. 7. – C. 10873-10880.
146. Jankovic A. Developments in iron ore comminution and classification technologies // *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*. – 2015. – C. 251-282.
147. Lysenko E., Nikolaev E., Vlasov V., Surzhikov A. Microstructure and reactivity of Fe₂O₃-Li₂CO₃-ZnO ferrite system ball-milled in a planetary mill // *Thermochimica Acta*. – 2018. – T. 664. – C. 100-107.
148. Нагата Т. Магнетизм горных пород / Нагата Т., М.: Издательство иностранной литературы, 1956.
149. Beygelzimer E., Beygelzimer Y. Generalized estimates for the density of oxide scale in the range from 0 to 1300 °C // *Measurements*. – T. 21. – C. 59-64.

150. Pouyan S., Bassett W.A., Lin-Gun L. Experimental determination of the effects of pressure and temperature on the stoichiometry and phase relations of wüstite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1983. – T. 47. – №. 4. – C. 773–778.

151. Minervini L., Grimes R.W. Defect clustering in wüstite // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1999. – T. 60. – № 2. – C. 235-245.

152. Tanaka R., Sakamaki T., Ohtani E., Fukui H., Kamada S., Suzuki A., Tsutsui S., Uchiyama H., Baron A.Q.R. The sound velocity of wüstite at high pressures: implications for low-velocity anomalies at the base of the lower mantle // *Progress in Earth and Planetary Science*. – 2020. – T. 7. – №. 1. – C. 1-7.

153. Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M. Spark Plasma Sintering of Alumina // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – T. 85. – №. 8. – C. 1921-1927.

154. Raghavender A.T., Shirsath S.E., Pajic D., Zadro K., Milekovic T., Jadhav K.M., Kumar K.V. Effect of Al doping on the cation distribution in copper ferrite nanoparticles and their structural and magnetic properties // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2012. – T. 61. – №. 4. – C. 568-574.

155. Yao Y., Cai Y., Lu F., Wei F., Wang X., Wang S. Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – T. 270. – C. 61-70.

156. Hashimoto H., Fujii T., Nakanishi M., Kusano Y., Ikeda Y., Takada J. Synthesis and magnetic properties of magnetite-silicate nanocomposites derived from iron oxide of bacterial origin // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – T. 136. – №. 2-3. – C. 1156-1161.

157. Zhang Y., Jia C., Wang Q., Kong Q., Chen G., Guan H., Dong C. MOFs-Derived Porous NiFe_2O_4 Nano-Octahedrons with Hollow Interiors for an Excellent Toluene Gas Sensor // *Nanomaterials*. – 2019. – T. 9. – №. 8. – C. 1059.

158. HP Myers W.S. The spontaneous magnetization of cobalt // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1951. – T. 207. – №. 1091. – C. 427-446.

159. Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C. Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles // *Physical Review B*. – 1995. – T. 51. – №. 17. – C. 11527.
160. Salavati-Niasari M., Davar F., Mazaheri M., Shaterian M. Preparation of cobalt nanoparticles from [bis(salicylidene)cobalt(II)]–oleylamine complex by thermal decomposition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – T. 320. – № 3-4. – C. 575-578.
161. Bird S.M., Galloway J.M., Rawlings A.E., Bramble J.P., Staniland S.S. Taking a hard line with biotemplating: cobalt-doped magnetite magnetic nanoparticle arrays // *Nanoscale*. – 2015. – T. 7. – №. 16. – C. 7340-7351.
162. Mozaffari M., Hadadian Y., Aftabi A., Oveis Moakhar M. The effect of cobalt substitution on magnetic hardening of magnetite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – T. 354. – C. 119-124.
163. Cernea M., Galizia P., Ciuchi I., Aldica G., Mihalache V., Diamandescu L., Galassi C. CoFe_2O_4 magnetic ceramic derived from gel and densified by spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – T. 656. – C. 854-862.
164. Karaagac O., Yildiz B.B., Köçkar H. The influence of synthesis parameters on one-step synthesized superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles with high saturation magnetization // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – T. 473. – C. 262-267.
165. Costa A.C.F.M., Tortella E., Morelli M.R., Kiminami R.H.G.A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – T. 256. – №. 1-3. – C. 174-182.
166. Kim G.Y., Jeon J.H., Kim M.H., Suvorov D., Choi S.Y. Microstructural development of cobalt ferrite ceramics and its influence on magnetic properties // *Metals and Materials International*. – 2013. – T. 19. – №. 6. – C. 1209-1213.