

УДК 661.878

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ИНЕРТНОГО ГАЗА НА ПРОЦЕСС ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2022 г. А. И. Циммерман<sup>1, 2</sup>, И. И. Шаненков<sup>1, 2, \*</sup>, А. А. Сивков<sup>2</sup>, А. С. Ивашутенко<sup>2</sup>, А. Р. Насырбаев<sup>2</sup>, В. А. Власов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Тюменский государственный университет”, Тюмень, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

\*E-mail: i.i.shanenkov@utmn.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований по оценке влияния типа инертного газа (гелия, азота или аргона), используемого в смеси с кислородом в качестве газообразной среды камеры-реактора, на продукт плазмодинамического синтеза системы “железо–кислород”. Методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что синтезированные материалы представляют собой ультрадисперсные порошки, преимущественно состоящие из магнетита  $Fe_3O_4$  с небольшими включениями гематита  $\alpha-Fe_2O_3$ , вюститита  $FeO$  и железа  $Fe$ . Экспериментально обнаружено, что при реализации плазмодинамического синтеза в смеси газов  $N_2/O_2$  и  $He/O_2$  содержание магнетита может достигать 85 мас. % в составе продукта, что приводит к достижению наибольшей удельной намагниченности насыщения  $78.3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ .

DOI: 10.31857/S0367676522100222

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям магнитных материалов, в частности, оксидов железа различных структурных модификаций и фазового состава. Известно, что существует семь негидратированных фаз оксида железа, которые обычно разделяются по его валентности в химическом соединении [1]. Оксид железа (IV), известный как минерал магнетит ( $Fe_3O_4$ ), является одним из наиболее известных магнитных материалов. Благодаря расширению областей возможного применения магнетита, интерес к его получению в различных формах (нано- и микропорошки, объемные керамические материалы, покрытия) постоянно повышается. Среди магнитомягких ферритов  $Fe_3O_4$  наиболее подходит для медицинских применений из-за того, что он является нетоксичным (при низких дозах), биосовместимым и биоразлагаемым [2, 3]. Ферромагнитные свойства могут быть использованы в процессах магнитной сепарации для удаления вредных клеток крови, антител и различных биологических субстанций из организма человека. Кроме того, магнетит может применяться в устройствах спинтроники, оптических устройствах, биосенсорах и др. [4–6].

На сегодняшний день разработано множество различных методов получения магнетита в ультрадисперсном виде, например, твердотельные реакции, высокоэнергетический механосинтез, золь–гель метод, химическое осаждение, микроволновое спекание и др. [7–9]. Все эти методы имеют как преимущества, так и недостатки, основными из которых являются время протекания химических реакций (от суток до нескольких недель), использование токсичных химикатов и дорогостоящего процесса. Одним из возможных путей преодоления указанных недостатков является синтез  $Fe_3O_4$  с использованием плазмы дугового разряда, например, плазмодинамическим методом, который характеризуется высоким быстродействием (время синтеза составляет менее 1 мс), низкими удельными энергозатратами ( $10 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$  на 1 кг материала) и использованием относительно дешевых прекурсоров. В ранее опубликованных работах [10, 11] была показана возможность получения магнетита и его использования в качестве радиопоглощающего материала для абсорбции электромагнитного излучения в широком диапазоне частот. Тем не менее, чистота выхода  $Fe_3O_4$ , согласно представленным данным, не превышала 75 мас. %, что, по всей видимости, обусловлено особенностями протекающих процес-

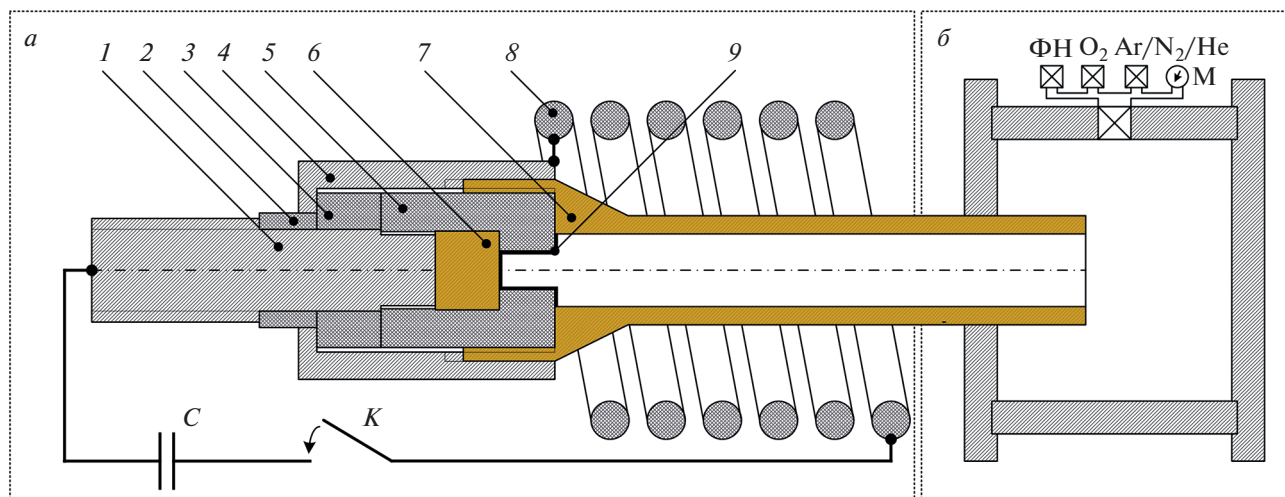


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки по синтезу оксидов железа: коаксиальный магнито-плазменный ускоритель (а); камера-реактор (б).

сов в смеси газов  $\text{Ar}/\text{O}_2$ , которая использовалась в качестве рабочей среды для плазмохимических реакций.

В представленной работе показаны результаты исследований по оценке возможности повышения содержания магнетита в продукте, полученном плазмодинамическим методом, за счет реализации синтеза с использованием другого инертного газа (гелия) и условно инертного газа по отношению к компонентам системы “железо–кислород” (азота). Установлено, что при реализации плазмодинамического синтеза в смеси газов  $\text{N}_2/\text{O}_2$  и  $\text{He}/\text{O}_2$  содержание магнетита может достигать 85 мас. % в составе продукта, что приводит к достижению наибольшей удельной намагниченности насыщения  $78.3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Система плазмодинамического синтеза для получения порошкообразных продуктов системы “железо–кислород” была подробно описана ранее [10]. Основным элементом является коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ), который представляет собой классический Z-пинч ускоритель, размещенный внутри мощной индукционной системы (рис. 1а). Основными элементами ускорителя являются: хвостовик центрального электрода (1), проходной изолятор (2), опорный изолятор (3), металлическая обойма (4), изолятор наконечника (5), стальная вставка центрального электрода (6), стальная электрод-ствол (7), внешняя индуктивная система (8), разрушаемая перемычка (9) – слой графитового спрея. КМПУ герметично монтируется в рабочую камеру-реактор (рис. 1б), в которой протекают основные плазмохимические реакции. Камера-

реактор представляет собой цилиндр с фланцами из нержавеющей стали объемом  $0.034 \text{ м}^3$ . Перед проведением эксперимента камеру вакуумируют при помощи форвакуумного насоса (ФН), после чего заполняют газообразной смесью из инертного газа (азота, гелия или аргона) с добавлением кислорода суммарным давлением 1 атм, регулируемым с помощью манометра (М). Емкостной накопитель энергии (С) заряжается до необходимой величины  $U_{\text{зар}}$ . При замыкании силовых ключей (К) батарея конденсаторов начинает разряжаться, что выражается появлением напряжения на электродах КМПУ и протеканием разрядного тока по цепи. При достижении током некоторого значения происходит разрушение перемычки с возникновением дуговой стадии разряда в межэлектродном пространстве канала формирования плазменной структуры [12, 13]. Сформированная плазменная структура ускоряется в коаксиальной системе за счет индукционных и кондукционных электродинамических сил. В ходе ускорения вследствие термического взаимодействия плазмы дугового разряда со стенками ускорительного канала (электрода-ствола) происходит вовлечение в движение плазменной струи эродированного материала (железа). Это железо и является основным прекурсором плазмодинамического синтеза.

Для серии экспериментов были выбраны газы с разными физическими свойствами (плотность, теплопроводность и теплоемкость при постоянном объеме). Соотношение парциальных давлений инертного газа и кислорода  $\omega(\text{O}_2)$  во всех экспериментах составляло 90%/10%, соответственно, для наибольшей наработки магнетита [10]. В качестве марки электродов ускорителя была выбрана сталь “Ст20” из-за низкого содержания примесных элементов, которые согласно оценке

**Таблица 1.** Энергетические параметры серии экспериментов

| № | Состав газовой среды           | $\omega(\text{O}_2)$ , % | $U_{\text{зар}}$ , кВ | $C_{\text{зар}}$ , мФ | $W_C$ , кДж | $U_{\text{д}}$ , кВ | $I_{\text{макс}}$ , кА | $P_{\text{макс}}$ , МВт | $W$ , кДж |
|---|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|---------------------|------------------------|-------------------------|-----------|
| 1 | He/O <sub>2</sub>              | 10                       | 2.5                   | 14.4                  | 45          | 1.02                | 139                    | 141                     | 33.1      |
| 2 | N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> |                          |                       |                       |             | 1.00                | 142                    | 142                     | 32.5      |
| 3 | Ar/O <sub>2</sub>              |                          |                       |                       |             | 1.02                | 142                    | 143                     | 33.2      |

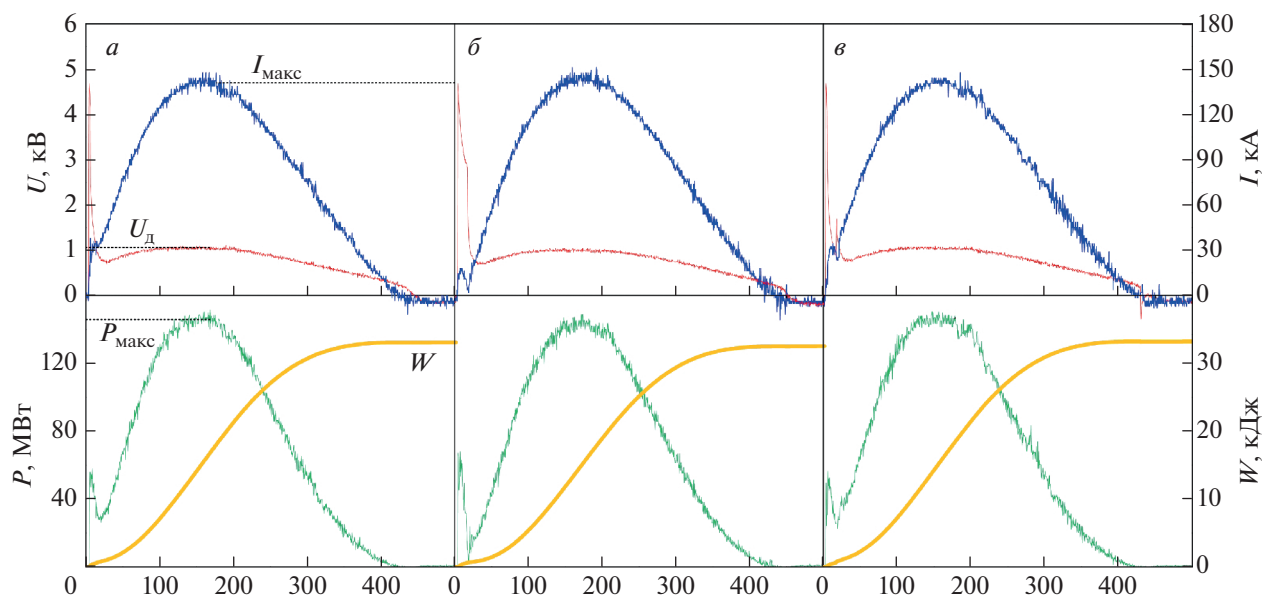
методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии (Shimadzu XRF-1800) составили: Fe – 98.87 мас. %; Mn – 0.45 мас. %, Si – 0.35 мас. %, прочие элементы – менее 0.10 мас. %.

Исходные энергетические параметры накопителя (зарядное напряжение  $U_{\text{зар}}$ , емкость  $C_{\text{зар}}$  и накапливаемая энергия  $W_C$  конденсаторных батарей) в рамках данной серии экспериментов оставались неизменными и были выбраны такими же, как и в ранее проведенных исследованиях [10]. Результаты регистрации энергетических параметров процесса синтеза (табл. 1) получены путем осциллографирования напряжения на электродах КМПУ и импульсного тока электропитания с последующей аналитической обработкой для определения максимальной мощности  $P_{\text{макс}}$  и подводенной энергии  $W$ . Эти данные свидетельствуют об отсутствии влияния типа газовой среды на энергетические характеристики процесса, что позволяет исключить их влияние.

Напряжение на электродах КМПУ  $u(t)$  и импульсный ток электропитания  $i(t)$  в процессе проведения эксперимента регистрировались с помо-

щью омического делителя напряжения и трансформатора Роговского соответственно. Запись массива данных происходила с помощью цифрового осциллографа Tektronix 2012. Используя эти данные, были построены кривые мощности дугового разряда в ускорительном канале  $p(t)$  и подводенной энергии  $w(t)$ , как показано на рис. 2.

В результате проведения экспериментов были получены порошкообразные материалы, которые после полного осаждения из взвешенного состояния без дополнительной обработки исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Shimadzu XRD 7000S, CuK $\alpha$  излучение) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп Hitachi TM3000). Обработка и анализ рентгеновских дифрактограмм для оценки фазового состава синтезированных материалов производились в программной среде Powder Cell 2.4 с использованием базы данных PDF4. Значения удельной намагниченности насыщения синтезированных материалов определены с помощью автоматизированного комплекса для исследования магнитных характеристик в импульсных полях (магнитометр Н-04).



**Рис. 2.** Осциллограммы напряжения на электродах  $u(t)$ , импульсного тока электропитания  $i(t)$ , электрической мощности разряда в ускорительном канале  $p(t)$  и подводенной энергии  $w(t)$ : эксперимент № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в) (номера экспериментов соответствуют номерам в табл. 1).

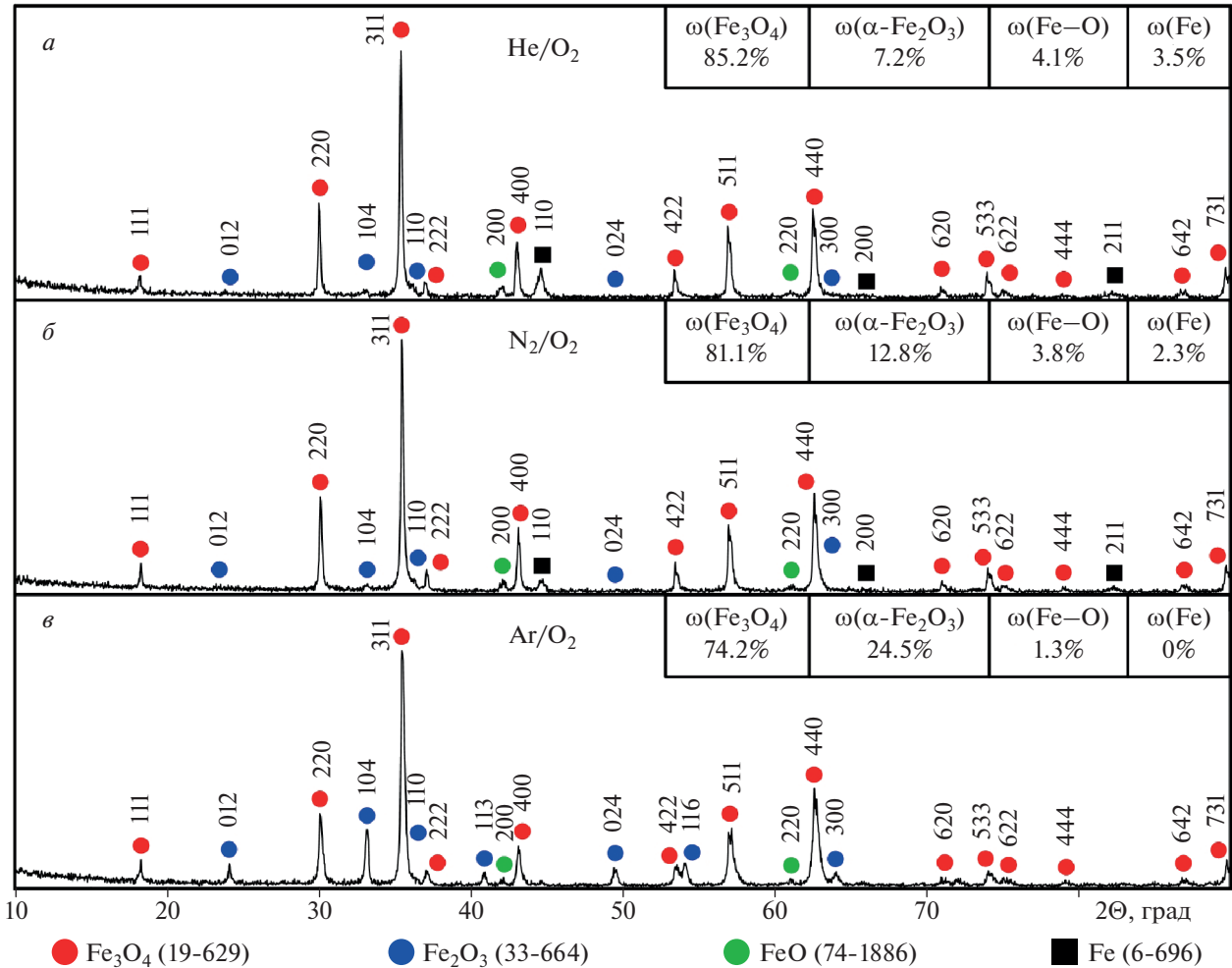


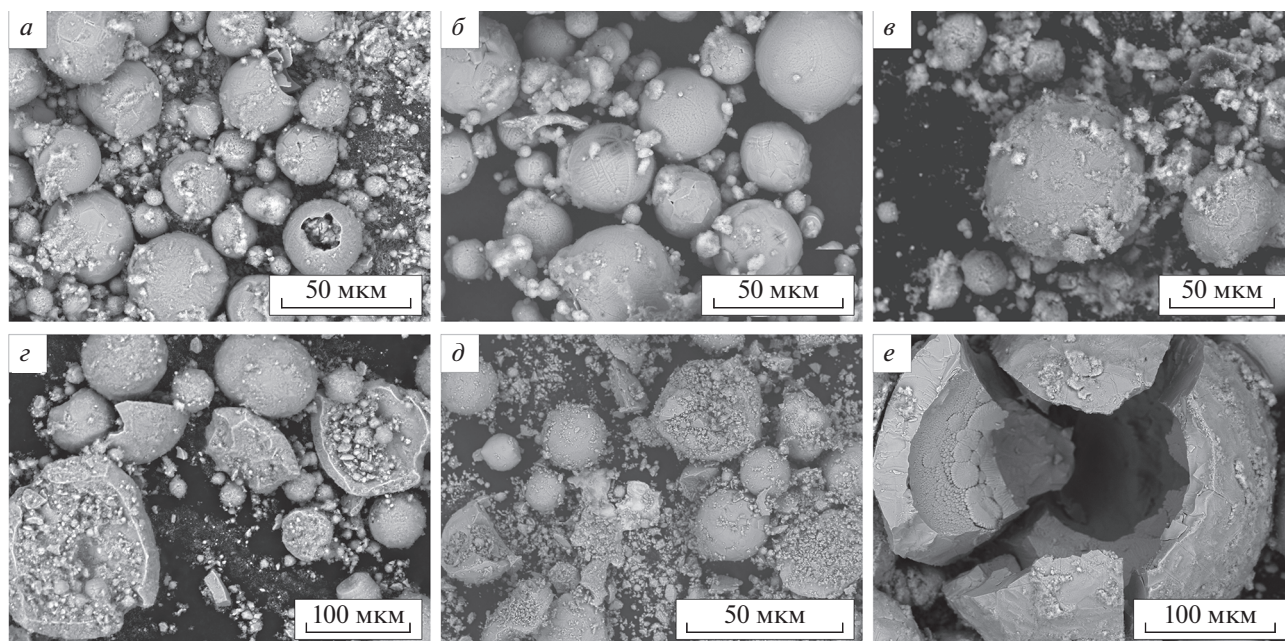
Рис. 3. Дифрактограммы продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в условиях газовой смеси: He/O<sub>2</sub> (а), N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (б) и Ar/O<sub>2</sub> (в).

## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Процесс плазмодинамического синтеза материалов осуществляется при распылении электроэрозионной плазмы в газообразную среду камеры-реактора. Как известно [14], скорость плазменного потока в указанной системе зависит от параметров среды, а именно от давления, плотности, вида и концентрации активных и инертных газов. Условия ускорения плазменного потока и, соответственно, внешнего сопротивления газовой среды влияют на скорость распыления и дисперсность получаемых материалов. Кроме того, в работе [15] было показано, что соотношение парциальных давлений аргона и кислорода в газовой смеси непосредственно влияет на фазовый состав синтезируемых оксидов железа, а получение продукта с преимущественным содержанием магнетита наиболее предпочтительно в условиях низкой концентрации O<sub>2</sub>. Получаемые в таких условиях частицы магнетита отличаются полостью

сферической формой, что обусловлено особенностями их формирования при попадании в кислородсодержащую среду. Подробно механизм формирования таких частиц был изучен в работе [11], где сделан вывод о том, что формирование полостей внутри частиц происходит по модели “пузыря” при наличии жидкой фазы и быстро расширяющегося газа. По всей видимости, нарушение условий отвода тепла способствует увеличению размеров таких полых частиц, но в тоже время приводит к общему снижению содержания магнетита за счет фазовых превращений из магнетита в гематит, вызванных локальным нагревом. Это послужило основанием для проведения серии экспериментов в газовой смеси, содержащей другие инертные и условно инертные газы (гелий и азот).

Полученные в результате проведения таких экспериментов материалы были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 3). Как видно из приведенных данных, дифракто-



**Рис. 4.** СЭМ-снимки продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в условиях газовой смеси: He/O<sub>2</sub> (а), N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (б) и Ar/O<sub>2</sub> (в). СЭМ-снимки продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в условиях газовой смеси (после размола): He/O<sub>2</sub> (з), N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (д) и Ar/O<sub>2</sub> (е).

граммы представляют собой совокупность когерентных отражений трех основных фаз оксидов железа (магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, гематит α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вюстит FeO). Также для образцов, полученных в экспериментах с гелием (рис. 3а) и азотом (рис. 3б), на дифрактограммах идентифицируется наличие максимумов высокой интенсивности, характерных для чистого металлического железа (Fe). Стоит отметить, что в случае плазмодинамического синтеза в среде гелия интенсивность рентгеновских пиков, соответствующих фазе гематита α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, является минимальной, а для аргона максимальной.

Содержание кристаллических фаз в продуктах плазмодинамического синтеза, определенное по результатам количественного рентгеноструктурного анализа, представлено на рис. 3. Наибольшее содержание Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (до 85 мас. %) наблюдается в условиях использования газовой смеси азота и кислорода, а наименьшее – при использовании аргона в смеси с кислородом. Соответственно, обратные эффекты наблюдаются для фазы гематита (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Этот момент является весьма показательным, если учесть тот факт, что гематит – наиболее термодинамически стабильная фаза в рассматриваемой системе “железо–кислород”, и ее формирование в указанных условиях возможно вследствие высокотемпературного воздействия, оказываемого плазменным потоком на газовую среду, особенно обладающую низкой теплоотводящей спо-

собностью. Таким образом, чрезмерный нагрев жидкофазного материала может приводить не только к формированию полых частиц, но и служить причиной фазовых превращений Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этой связи для подтверждения высказанных предположений были проведены исследования структуры синтезируемых частиц магнетита, полученных в каждом из экспериментов.

На рис. 4 приведены характерные микроснимки частиц магнетита, полученных в условиях газовой среды He/O<sub>2</sub> (рис. 4а и 4з), N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (рис. 4б и 4д) и Ar/O<sub>2</sub> (рис. 4в и 4е). Во всех случаях основу синтезированных продуктов преимущественно составляют частицы сферической формы с достаточно широким распределением по размерам от единиц до сотен микрометров (а–в), мало отличающиеся внешне. Для изучения внутренней структуры этих сферических частиц был осуществлен помол в агатовой ступке, что позволило обнаружить ряд характерных особенностей. В случае использования аргона, отличающегося наименьшей теплопроводностью, также, как и в ранних работах [11], были получены полые сферические частицы (рис. 4е), что согласуется с данными рентгенофазового анализа, на которых видно увеличение содержания фазы гематита. Размол частиц, синтезированных в азоте и гелии, позволил обнаружить, что они преимущественно представляют собой агрегаты, состоящие из большого количества более мелких частиц. Несмотря на наличие локальных участков, где, по всей ви-

**Таблица 2.** Удельные намагниченности насыщения продуктов синтеза

| № | Состав газовой среды           | $U$ , В | $H$ , кЭ | $\sigma_s$ ,<br>Гс · см <sup>3</sup> /г |
|---|--------------------------------|---------|----------|---|
| 1 | He/O <sub>2</sub>              | 200     | 18.6     | 78.3 ± 0.2                              |
| 2 | N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> |         |          | 74.4 ± 0.2                              |
| 3 | Ar/O <sub>2</sub>              |         |          | 70.9 ± 0.2                              |

димости, происходило расширение газа, можно утверждать, что вследствие высокой теплопроводности этих газов, отвод тепла осуществлялся более эффективно, что не приводило к росту “пузыря”. Таким образом, это позволило избежать чрезмерного нагрева жидкофазного материала и предотвратить фазовые превращения Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следовательно, удалось сохранить исходную структуру магнетита, что и отразилось положительным образом на увеличении его содержания в составе конечных продуктов, согласно данным рентгенофазового анализа.

Увеличение процентного содержания магнетита в составе синтезируемых продуктов ожидаемо должно приводить к росту их магнитных свойств. В этой связи была проведена оценка величины удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s$  для всех синтезируемых материалов. Данные результаты были получены с использованием автоматизированного комплекса для исследования магнитных характеристик в импульсных полях при заряде конденсаторов магнитометра до 200 В, что соответствует намагничивающему полю величиной 18.6 кЭ. При больших значениях заряда конденсаторов и, соответственно, величине поля удельная намагниченность не изменялась. В табл. 2 приведены удельные намагниченности насыщения для синтезированных порошкообразных материалов, значения которых, как оказалось, достаточно близки к известным литературным данным (~80 Гс · см<sup>3</sup>/г) [16].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения ультрадисперсных частиц в системе “железо–кислород” плазмодинамическим методом и изменения фазового состава продуктов за счет варьирования типа инертного газа (азот, аргон, гелий) в смеси с кислородом. Установлено, что использование гелия и азота вместо аргона позволяет увеличить содержание магнетита с 75 до 85 мас. % и, следовательно, увеличить удельную намагниченность насыщения продукта с 70.9 до 78.3 Гс · см<sup>3</sup>/г. Методом сканирующей электронной микроскопии

установлено, что условия газовой среды оказывают непосредственное влияние на структуру получаемых частиц магнетита. Таким образом, в условиях плазмодинамического синтеза возможно не только управлять фазовым составом конечных продуктов за счет изменения газообразной среды, но и изменять структуру частиц магнетита, что положительным образом сказывается на конечных магнитных свойствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках темы государственного задания № FEWZ-2021-0014 (Научно-технические основы и прикладные решения комплексной энерго-теплотехнологической переработки биомассы для обеспечения экологически чистых технологий в энергетике и металлургии).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuček J., Machala L., Ono S. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. Art. No. 15091.
2. Marinca T., Chicinaş H., Neamţu B. et al. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 171. P. 336.
3. Li J., Ji H., Xu Y. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. No. 1. P. 762.
4. Venugopal R., Dhanyaprabha K., Thomas H., Sini R. // Mater. Today. Proc. 2020. V. 25. P. 1.
5. Pekdur Ö., Yıdırım S., Büyükmumcu Z. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1222. Art. No. 128895.
6. Goikhman A., Shvets P., Koneva U. et al. // Thin Solid Films. 2018. V. 652. P. 28.
7. Saeed M., Seyed-Yazdi J., Hekmatara H. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 843. Art. No. 156052.
8. Dehkordi R., Toghraie D., Hashemian M. et al. // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2020. V. 116. Art. No. 104653.
9. Chen T., Wang Q., Lyu J. et al. // Sep. Purif. Meth. 2020. V. 231. Art. No. 115930.
10. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 774. P. 637.
11. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. No. 30. Art. No. 19975.
12. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Froloko P.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 830. No. 1. Art. No. 012049.
13. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Y. // Appl. Sci. 2022. V. 12. No. 7. P. 3610.
14. Sivkov A., Shanenkova Y., Vympina Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 440. Art. No. 128484.
15. Сивков А., Шаненков И., Иващутенко А. и др. // Росс. нанотехнол. 2017. Т. 12. № 7–8. С. 25; Sivkov A., Shanenkov I., Ivashutenko A. et al. // Nanotechnol. Russ. 2017. V. 12. No. 7. P. 352.
16. Del Bianco L., Spizzo F., Barucca G. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. No. 22. Art. No. 10896.

**Studying the influence of the inert gas type  
on the plasma dynamic synthesis process of iron oxides**

**A. I. Tsimmerman<sup>a, b</sup>, I. I. Shanenkov<sup>a, b, \*</sup>, A. A. Sivkov<sup>b</sup>, A. S. Ivashutenko<sup>b</sup>,  
A. R. Nassyrbayev<sup>b</sup>, V. A. Vlasov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Tyumen State University, Tyumen, Russia

<sup>b</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

\*e-mail: i.i.shanenkov@utmn.ru

The results of experimental studies to assess the influence of the inert gas type (helium, nitrogen, or argon) used in a mixture with oxygen as the working atmosphere of the reactor chamber on the plasma dynamic synthesis product in the “iron–oxygen” system are presented. By applying X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, it was found that the synthesized materials are ultrafine powders, mainly consisting of magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  with small inclusions of hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , wustite  $\text{FeO}$ , and iron  $\text{Fe}$ . It has been experimentally shown that when implementing plasma dynamic synthesis in  $\text{N}_2/\text{O}_2$  and  $\text{He}/\text{O}_2$  gas mixtures, the magnetite content can reach 85 wt % in the product composition that leads to the achievement of the highest specific saturation magnetization up to 78.3 emu/g.