

На правах рукописи



Шаненков Иван Игоревич

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

Специальность: 05.14.12 Техника высоких напряжений
05.09.02 Электротехнические материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2018

Работа выполнена в Инженерной школе энергетики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национального исследовательского Томского политехнического университета»

Научный руководитель: доктор технических наук, старший научный сотрудник

Сивков Александр Анатольевич

Официальные оппоненты:

Чолах Сеиф Османович

доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, профессор кафедры «Электрофизики».

Суслеяев Валентин Иванович

кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, доцент кафедры «Радиоэлектроники».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Защита состоится «6» декабря 2018 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.10 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, ул. Усова, 7, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53а, и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2800/worklist>

Автореферат разослан « » октября 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Прохоров А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Электрофизические методы обработки, синтеза и получения в высокодисперсном состоянии металлов и их соединений, такие как искровые, дуговые, СВЧ-методы, пучково-плазменные, плазмохимические, электровзрывные и т.п., успешно развиваются в течение нескольких десятилетий. К их числу относится и плазмодинамический метод на основе сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа. Ускоритель генерирует импульсную сверхзвуковую струю электроразрядной плазмы, в которой происходит синтез и формирование высокодисперсных частиц материалов. Отличительной особенностью и преимуществом метода является то, что он реализуется при напряжении 1-5 кВ за короткое время порядка 10^{-3} с и не требует использования высокого вакуума и давления. Скорость плазменного потока более 3 км/с обеспечивает высокую скорость распыления и кристаллизации материалов, что позволяет получать различные металлы и их соединения в нанодисперсном состоянии. Эти же преимущества позволяют синтезировать уникальные метастабильные фазы, к которым можно отнести эпсилон фазу оксида железа $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Большое внимание, уделяемое в последние 25 лет разработке методов синтеза этой модификации оксида железа, обусловлено рядом ее особенностей: 1) наибольшим значением коэрцитивной силы при комнатной температуре (~ 28 кЭ) среди всех известных простых оксидов металлов; 2) значительным ферромагнитным резонансом в миллиметровом диапазоне длин волн; 3) магнитоэлектрическими особенностями, не наблюдаемыми у других материалов.

Несмотря на то, что первые упоминания о получении данной фазы датируются 1934 годом, *степень разработанности* этого направления остается незначительной, поскольку на сегодняшний день в мире насчитывается не более 100 публикаций, авторы которых заявляют о реализации синтеза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В основном, это коллективы: из Японии под руководством *S. Ohkoshi*, Чехии – *J. Tucek*, Франции – *E. Tronc*, Испании – *M. Gich* и России – *Балаев Д.А.* и *Мартьянов О.Н.*, которые получают $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ преимущественно золь-гель методом в присутствии защитной матрицы. Это обусловлено особенностями указанной фазы, которая может существовать только в наноразмерном состоянии при размерах кристаллитов менее 100 нм и переходит в гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при агломерации частиц и температурах 700-800 °С, что препятствует её синтезу другими традиционными методами. Это же не позволяет достичь высокого выхода $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при использовании электрофизических методов на основе мощных высоковольтных источников и стационарных высокочастотных, искровых и дуговых разрядов из-за высоких температур в зоне реакции.

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

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

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

1. Анализ литературных источников и современного состояния проблемы получения эпсилон фазы оксида железа.

2. Разработка системы плазмодинамического синтеза на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с железными электродами, обеспечивающего генерацию импульсных сверхзвуковых струй железосодержащей электроразрядной плазмы.

3. Исследование влияния энергетических параметров электропитания КМПУ и условий газообразной среды на характеристики дисперсных продуктов ПДС.

4. Исследование влияния конструкционных и режимных параметров системы плазмодинамического синтеза на характеристики дисперсных продуктов ПДС.

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

Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

1. Разработан метод прямого плазмодинамического синтеза дисперсных оксидов железа на основе импульсного сильноточного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа с железными электродами, обеспечивающий преимущественное получение уникальной нанокристаллической фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в составе гетерофазного продукта.

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

3. Определены условия и предложены механизмы образования нанодисперсной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и микронной фазы магнетита Fe_3O_4 в виде полых сферических частиц в процессе истечения высокоскоростной струи железосодержащей плазмы в газообразную смесевую атмосферу $\text{O}_2 + \text{Ar}$ с различным содержанием кислорода.

Практическая значимость работы.

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

2. Продукты плазмодинамического синтеза в виде полых сферических объектов могут быть использованы при изготовлении радиопоглощающих покрытий. Уста-

новлено, что гранулометрический состав частиц синтезированного порошка непосредственно влияет на положение максимума поглощения электромагнитного излучения. Полые сферические частицы с широким распределением по размерам характеризуются зоной эффективного поглощения (менее -10 дБ), шириной около 12 ГГц. Ультрадисперсная фракция с преобладанием $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет максимум поглощения на частоте 130 ГГц.

Реализация работы.

Результаты диссертационной работы реализованы в процессе выполнения научно-исследовательских работ в рамках бюджетного финансирования Российским фондом фундаментальных исследований международного проекта № 17-53-53038 «Плазмодинамический синтез магнитомягких оксидов железа» и проекта № 17-32-50070 «Исследования структуры и магнитных свойств ультрадисперсных порошков оксида железа, полученных методом плазмодинамического синтеза», а также стипендиальной программой президента РФ для обучения аспирантов за рубежом (Цилинский университет, КНР).

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

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертационной работы представлены на таких конференциях и форумах как: «The 12th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (Томск, 2015); «The 11th International Forum on Strategic Technology 2016» (Новосибирск, 2016); 14 Международная конференция «Mössbauer spectroscopy and applications» (Казань, 2016); «5th international congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE2016)» (Томск, 2016); «International conference on industrial engineering (ICIE-2017)» (Санкт-Петербург, 2017). Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается современными методами исследования, которые соответствуют поставленным в работе целям и задачам. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках.

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

Структура и объем диссертации.

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследования, обозначены цель и задачи работы, приведены выносимые на защиту положения научной новизны, показана практическая значимость, приведены данные о структуре диссертационной работы, ее апробации и количестве опубликованных работ.

В первой главе приведены результаты анализа литературных данных по вопросу синтеза ультрадисперсных оксидов железа с высоким содержанием фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отмечены основные особенности данного материала и ограничения, препятствующие его синтезу большинством известных методов. Показано, что на сегодняшний день существует только один способ, позволяющий получать оксиды железа с содержанием $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ свыше 50 масс. % (золь-гель метод), а также отмечается перспективность плазмодинамического синтеза данного материала при истечении сверхзвуковой струи железосодержащей плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем, в кислородсодержащую среду.

Во второй главе описан метод плазмодинамического синтеза ультрадисперсных оксидов железа и система для его реализации, которая принципиально состоит из 3 основных элементов (*рис. 1*): секционированного емкостного накопителя энергии (ЕНЭ), высоковольтного сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с железными электродами и ускорительным каналом (УК), рабочей камеры-реактора (КР). Электропитание КМПУ осуществляется непосредственно от ЕНЭ, секционированное исполнение которого позволяет в широком диапазоне варьировать зарядные параметры (суммарная емкость $C=28,8$ мФ, максимальное зарядное напряжение $U_{зар}=5,0$ кВ, запасаемая энергия - до $W_c=360$ кДж), а блок управления и контроля – реализовывать различные режимы включения секций конденсаторных батарей.

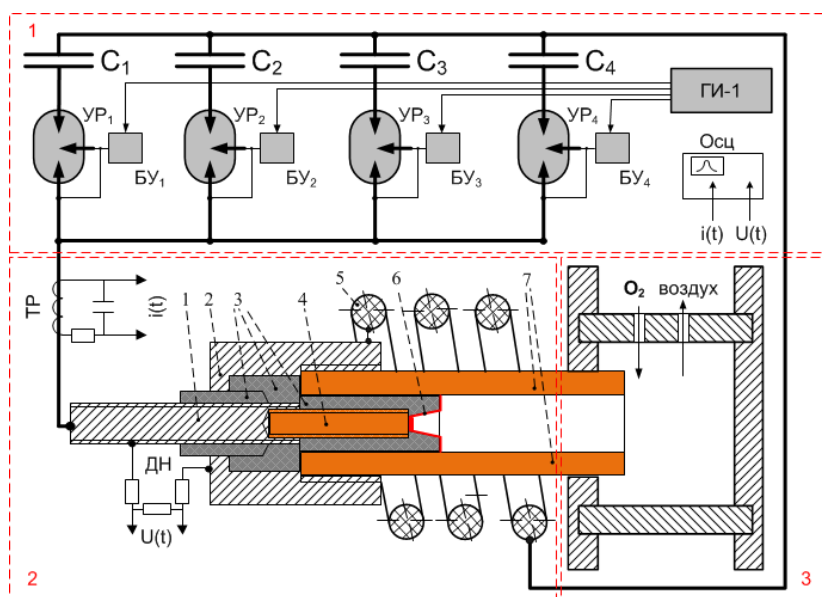


Рисунок 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для реализации ПДС оксидов железа.

1. Секционированный ЕНЭ с блоком управления и контроля (УР – управляемый разрядник (игнитрон); БУ – блок управления разрядниками; ГИ-1 – генератор задержанных импульсов); 2. КМПУ (ТР – трансформатор Роговского; ДН – омический делитель напряжений); 3. Камера-реактор

КМПУ – уникальное высоковольтное устройство для генерации импульсных потоков плазмы – представляет собой классический Z-пинч ускоритель, размещенный внутри мощной индукционной системы. Основными элементами ускорителя являются: центральный электрод, сформированный из металлического токоведущего хвостовика (1) и железной вставки (4); составной изолятор центрального электрода (3); металлическая обойма из нержавеющей стали (2) для обеспечения механической прочности сборки; соленоид внешней индукционной системы (5); разрушаемая перемычка (6); железный электрод-ствол (7). Вставка центрального электрода 4 (железная шпилька диаметром 10 мм) и электрод-ствол 7 (труба с толщиной стенки 2,7 мм, диаметром ускорительного канала (УК) 16 мм и длиной УК 220 мм) изготов-

лены из низкоуглеродистой стали марки Ст.3 с минимальным содержанием примесных элементов. Разрушаемая перемычка 6 выполнена путем графитизации поверхности изолятора между железной вставкой центрального электрода и УК в канале формирования плазменной структуры (КФПС). Такая конфигурация обеспечивает надежное инициирование дугового разряда между электродами КМПУ.

В собранном виде КМПУ монтируется в герметичную КР и подключается к шинам ЕНЭ, величина емкости которого варьируется от 1,2 мФ до 28,8 мФ с шагом в 1,2 мФ. ЕНЭ заряжается до необходимой величины $U_{зар}$. При запуске системы ГИ-1 подает импульсы на блоки управления игнитронными разрядниками, что вызывает их срабатывание. ЕНЭ начинает разряжаться, что выражается появлением напряжения на электродах КМПУ и протеканием разрядного тока через индуктивную нагрузку. При достижении током некоторого значения происходит разрушение перемычки с возникновением дуговой стадии разряда в межэлектродном пространстве КФПС, характеризующейся резким снижением напряжения U_d и последующим возрастанием тока с высокой di/dt до максимальной величины I_m . Сформированный сильнотоочный разряд типа Z-пинч с круговой плазменной перемычкой ускоряется в коаксиальной системе до сверхзвуковых скоростей за счет сил индукционной и кондукционной электродинамики, а также электротермического преобразования электромагнитной энергии в кинетическую энергию плазменного течения. В ходе развития дуговой стадии процесса и ускорения плазменной структуры происходит электроэрозионная наработка основного прекурсора – железа – с поверхности УК и железной вставки центрального электрода за счет высокой температуры ($\sim 10^4$ К) в зонах привязки (замыкания) дуги. Эродированный материал вовлекается в движение плазменного потока, ускоряется до сверхзвуковых скоростей и после вылета из УК в рабочую КР распыляется со свободной границы головной ударной волны в газообразной среде, содержащей кислород (второй прекурсор). При распылении происходит реакция окисления железа с последующей кристаллизацией и образованием высокодисперсных частиц оксидов железа. Синтезируемые материалы собираются после вскрытия КР и исследуются современными аналитическими методами.

Энергетические параметры (ток разряда $i(t)$ и напряжение на электродах $u(t)$) рабочего цикла КМПУ регистрируются с помощью цифровых осциллографов Tektronix TDS 1012 и Tektronix TDS 2012. С использованием полученных данных строятся кривые мощности разряда $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$.

Фазовый состав продукта исследовался методом рентгеноструктурного анализа (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK α -излучение) с использованием поисковой системы Crystallographica Search-Match 2.1.1.0., программного пакета анализа рентгеновских дифрактограмм PowderCell2.4 и базы структурных данных «PDF4». Дополнительно использовался метод Мёссбауэровской спектроскопии (спектрометр ядерного гамма-резонанса MS500 Oxford instruments).

Морфология объектов в составе продуктов ПДС исследовалась при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM, Hitachi TM-3000) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ, Jeol JEM 2100F с LaB6-катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ). Высокоскоростная съемка быстропротекающих процессов распространения ударно-волновой структуры гиперзвуковой струи электроразрядной плазмы осуществлялась с использованием камеры Photron FastCAM SA 1.1.

Измерения спектров поглощения электромагнитного излучения в терагерцовом диапазоне (30 ГГц – 2 ТГц) производились с помощью спектрометра СТД-21. Исследования электромагнитного отклика в диапазоне частот 0,1-18,0 ГГц - с использованием векторного анализатора цепей N5247A фирмы Agilent в коаксиальном волноводном тракте размером 7/3,05 мм.

В третьей главе рассмотрено влияние конструкционных, энергетических и режимных параметров высоковольтной системы ПДС на характеристики получаемых ультрадисперсных оксидов железа. Подтверждена принципиальная возможность получения фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в составе гетерофазного продукта при реализации плазмо-динамического синтеза. Описаны предлагаемые технические решения и выявлены основные факторы, влияющие на увеличение выхода $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в рассматриваемой системе. Предложены модель формирования характерных частиц продукта синтеза в гиперсверхзвуковой струе электроразрядной плазмы и способ их разделения.

В рассматриваемой системе ПДС основным фактором, определяющим электро-износ электрода-ствола и влияющим на наработку конечного материала, является величина подведенной энергии W . Оценка влияния энергетических параметров электропитания на электроэрозионную наработку материала ствола m , массу дисперсного продукта $m_{\text{пор}}$ и его фазовый состав реализована в серии экспериментов, в которой величина зарядной энергии W_c варьировались путем изменения $U_{\text{зар}}$ ЕНЭ (*табл. 1*) при давлении в КР 10^5 Па ($\sim 100\% \text{ O}_2$) и $C=14,4$ мФ.

Таблица 1. Данные серии экспериментов по оценке влияния энергетики процесса на эрозию ствола, массу и фазовый состав продуктов ПДС

№ п/п	$U_{\text{зар}}$ кВ	W_c кДж	U_d кВ	I_m кА	P_m МВт	$P_{\text{ср}}$ МВт	W кДж	m г	$m_{\text{пор}}$ г
1	2,5	45,0	0,94	113,0	105,6	55,5	24,2	0,7	0,50
2	2,8	56,5	1,02	167,0	190,0	90,0	43,0	2,7	2,02
3	3,0	64,8	1,02	192,0	201,0	110,0	51,6	4,3	3,41
4	3,2	73,7	1,11	211,0	252,1	130,0	57,9	6,2	4,00
5	3,3	78,4	1,13	220,0	265,2	136,0	61,8	8,2	5,01
6	3,5	88,2	1,16	233,0	287,4	150,0	66,8	9,0	5,10

Установлено, что при увеличении W_c наблюдается соответствующий рост W . При этом, как видно из *рис. 2*, сохраняется известная квадратичная зависимость эродированной массы m от величины W . Увеличение W способствует повышению эрозии с поверхности УК электрода-ствола плазменным потоком, что связано с ростом средней мощности разряда $P_{\text{ср}}$ и выделяемой тепловой энергии. Это обеспечивает линейное увеличение количества синтезируемого порошкообразного материала $m_{\text{пор}}$. Экспериментальные результаты по влиянию энергетических параметров на электроэрозионный износ поверхности УК могут быть обобщены в виде зависимости удельного электроэрозионного износа m/W от удельной подведенной энергии на единицу объема УК $W/V_{\text{ук}}$ (*рис. 3*), которая носит линейный характер и аппроксимируется выражением: $m/W=0,12 \cdot (W/V_{\text{ук}} - 0,36)$, где $V_{\text{ук}}$ – объем УК. Полученная зависимость для железного ствола (5) приведена в сопоставлении с известными данными для стволов из титана (1), нержавеющей стали (2), алюминиевого сплава (3) и меди (4). Она также носит линейный характер, но имеет больший наклон, что обусловле-

но завышенной длиной железного ствола относительно эффективной и связано с технической необходимостью сопряжения КМПУ с КР при работе с кислородом.

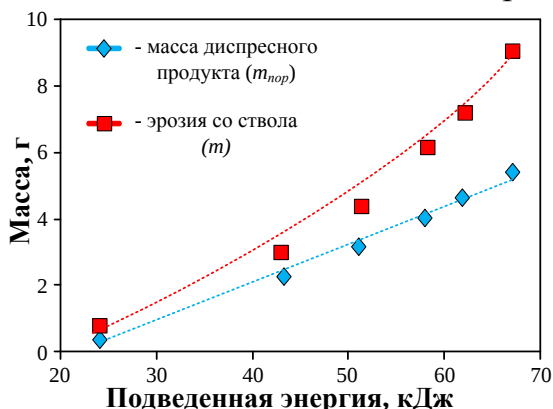


Рисунок 2. Зависимости эрозии ствола m и массы дисперсного продукта $m_{нор}$ от величины подведенной энергии W

Пересечение зависимостей с осью $W/V_{ук}$ показывает нижний предел по величине W , при котором эрозия поверхности УК практически отсутствует. Для рассматриваемого случая железного ствола эта величина составляет $W=18,7$ кДж. Это показывает, что данную конструкцию однозначно не следует использовать при $W<20$ кДж, так как эрозионная наработка и выход дисперсного продукта будут практически отсутствовать. Несмотря на линейную зависимость $m_{нор}$ от W , дальнейшее увеличение энергии также нецелесообразно из-за чрезмерного увеличения разрядного тока до 300 кА и соответственного повышения электродинамических нагрузок на основные элементы конструкции КМПУ.

Влияние величины W на фазовый состав продуктов ПДС оценивалось путем расчёта и сравнения данных XRD (рис. 4) и Мёссбауэровской спектроскопии (рис. 5). Результаты данных независимых методов на примере образца, синтезированного при $W=51,6$ кДж (табл. 1, п.3) позволили установить, что ультрадисперсные порошки ПДС представляют собой гетерофазный продукт, состоящий из 3 основных кристаллических фаз оксида железа: $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 .

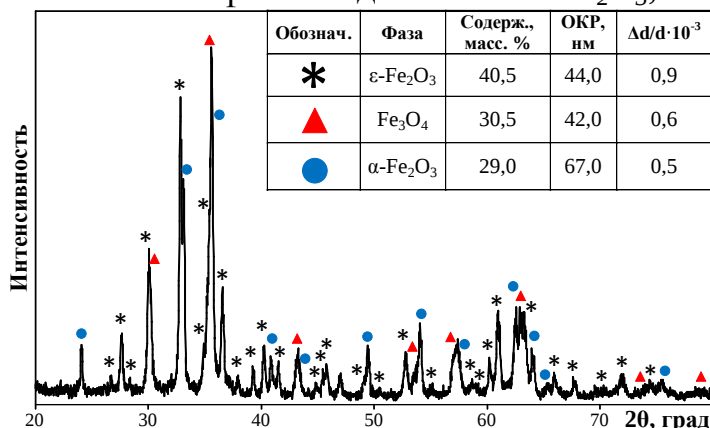


Рисунок 4. Типичная XRD-картина продукта ПДС с результатами полнопрофильного структурно-фазового анализа (табл. 1, п. 3)

Характер изменения фазового состава, определенный путем обработки XRD-картин продуктов ПДС, полученных при различной величине W , показан на рис. 6.

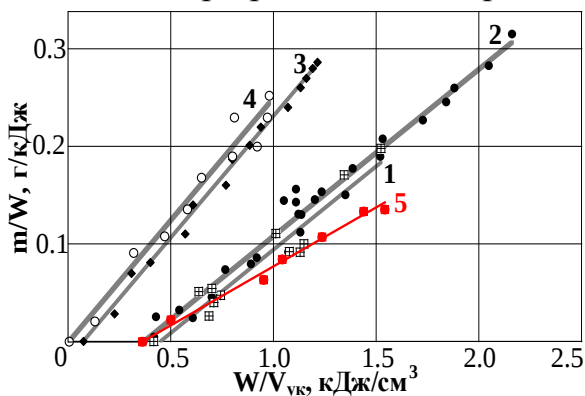


Рисунок 3. Зависимости удельной величины электроэрозионного износа от удельной подведенной энергии

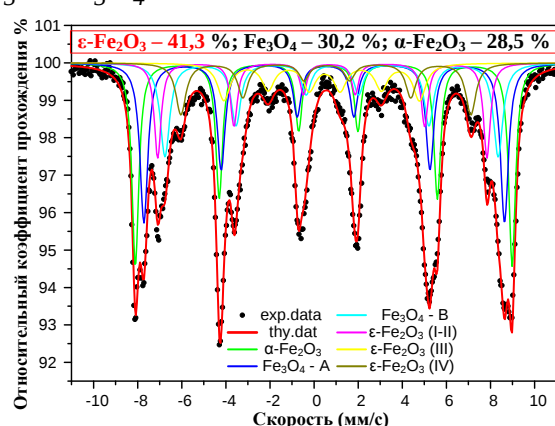


Рисунок 5. Типичный Мёссбауэровский спектр продукта ПДС с расшифровкой (табл. 1, п. 3)

Установлено, что при повышении W наблюдается практически линейный рост содержания $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от 5 % до 63 % за счет снижения содержания фазы Fe_3O_4 (магнетита) при закономерном росте средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) всех кристаллических фаз (рис. 7), обусловленном увеличивающимся тепловым воздействием при протекании разряда с большими энергетическими параметрами. Таким образом, варьированием W за счет изменения $U_{зар}$ и W_c , возможно регулировать фазовый состав синтезируемых оксидов железа, а также средний размер частиц, на который косвенно указывают средние размеры ОКР.

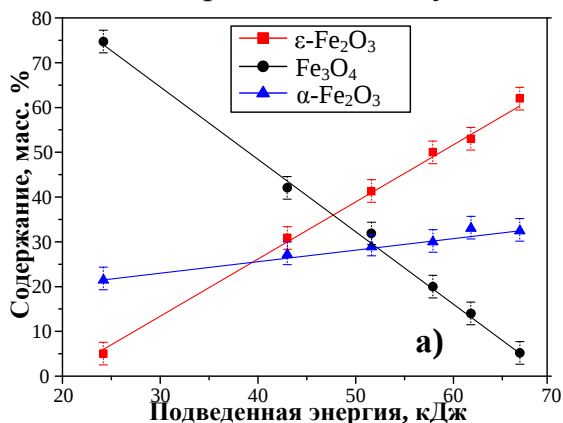


Рисунок 6. Зависимость фазового состава продуктов ПДС от W

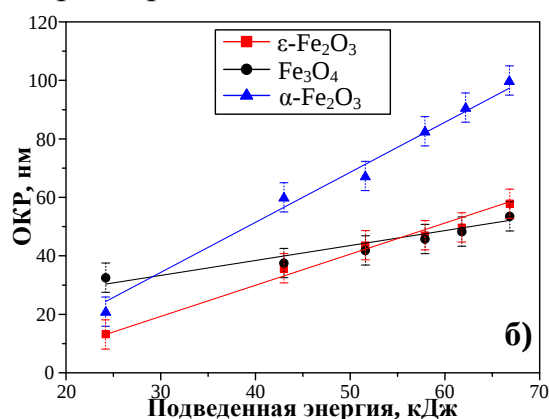


Рисунок 7. Зависимость средних размеров ОКР кристаллических фаз от W

Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа происходит при распылении эродированного материала УК в пространство КР, заполненное вторым прекурсором – кислородом (O_2). Для оценки влияния концентрации O_2 на синтезируемые порошкообразные продукты ПДС реализована серия экспериментов при неизменных энергетических параметрах системы: $U_{зар}=3,0$ кВ, $C=14,4$ мФ, $W_c=64,8$ кДж. КР заполнялась газообразной смесью инертного газа (аргона) с кислородом при атмосферном давлении и комнатной температуре. Изменение содержания кислорода в смеси осуществлялось в пределах от 0% до 100%.

Установлено, что при концентрации кислорода в КР менее 70% доминирующей фазой в продукте является Fe_3O_4 (рис. 8), а ее выход может достигать ~75 масс. % (при $\text{O}_2 < 10\%$). С ростом содержания O_2 свыше 70% в газовой смеси начинает преобладать фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а ее процентное содержание стабилизируется на уровне 45-50 масс. %. При этих же концентрациях, в целом, отмечается стабильность фазового состава продукта ПДС. Из этого следует, что с точки зрения решения поставленной задачи – увеличения выхода $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – оптимальным является диапазон соотношения газообразных компонентов от $\text{O}_2:\text{Ar} = 70\%:30\%$ до $\text{O}_2:\text{Ar} = 100\%:0\%$. Однако увеличение концентрации кислорода и связанное с этим повышение теплового экзотермического эффекта приводит к линейному росту средних размеров ОКР фаз $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на всем диапазоне (рис. 9). Таким образом, за счет изменения концентрации O_2 возможно решать оптимизационные задачи процесса ПДС с позиции преимущественного выхода $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при минимальном среднем размере частиц.

При анализе методом SEM продуктов, синтезированных при разных концентрациях O_2 (рис. 10), установлено, что оксиды железа ПДС характеризуются наличием двух характерных фракций: ультрадисперсной (с размерами до 500 нм) и микронной

(размер частиц до 300 мкм). Причем микронная фракция доминирует при максимальном содержании Fe_3O_4 , а ультрадисперсная при преобладании $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

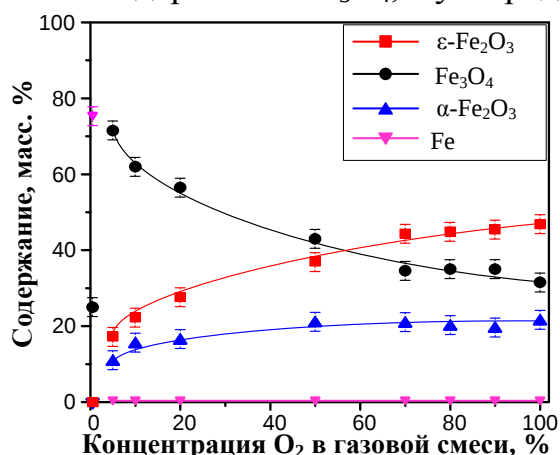


Рисунок 8. Зависимость фазового состава продуктов ПДС от концентрации кислорода

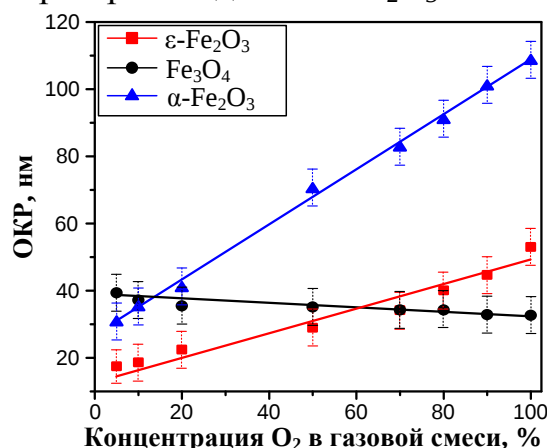


Рис. 9. Зависимость средних размеров ОКР кристаллических фаз от концентрации кислорода

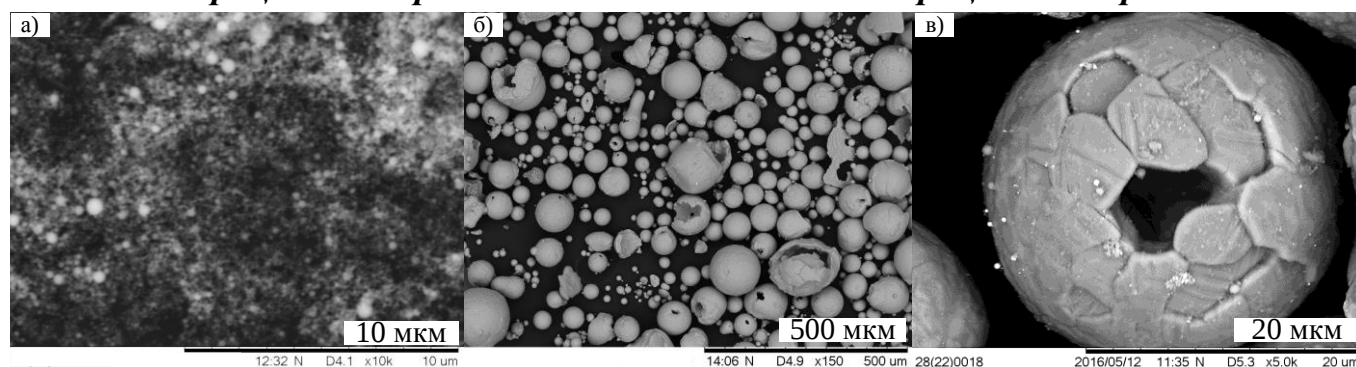


Рисунок 10. SEM-снимки продуктов ПДС: а) ультрадисперсная фракция; б) микронная фракция; в) снимок типичной полый сферической частицы

Образование ультрадисперсной фракции происходит при высокоскоростном распылении материала с границы головной ударной волны (рис. 11) и его последующей быстрой закалке ($\sim 10^8$ К/с), что определяет малый размер частиц (менее 500 нм). Основу данной фракции составляют объекты округлой формы, представляющие собой монокристаллиты с естественной огранкой (рис. 12а).

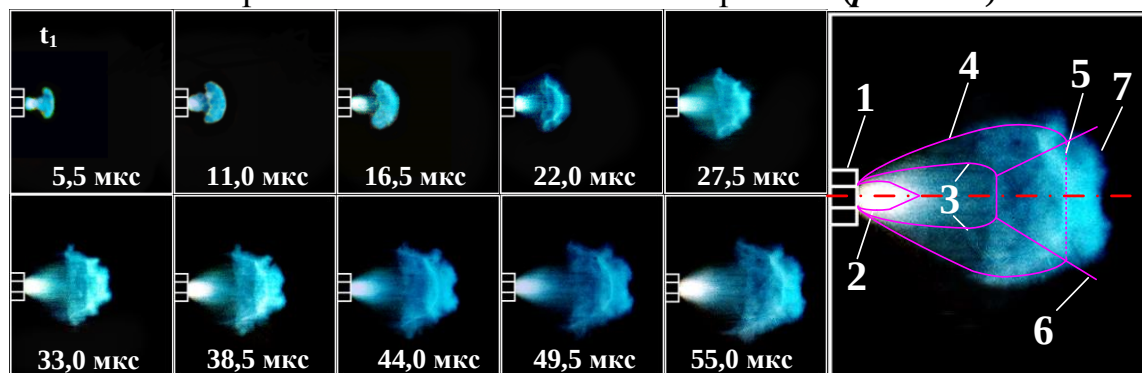


Рисунок 11. Фотограмма высокоскоростной съемки процесса формирования и развития ударно-волновой структуры гиперзвуковой струи электроразрядной плазмы:
 1 – срез УК КМПУ; 2 – косой скачок уплотнения; 3 – висячий скачок уплотнения;
 4 – границы первой «бочки»; 5 – диск Маха; 6 – границы второй «бочки»; 7 – фронт головной ударной волны

Согласно данным электронной микродифракции (*рис. 12б*) и результатам измерений межплоскостных расстояний в телах частиц на микроснимке, полученном в режиме прямого разрешения микроскопа, установлено, что данные объекты преимущественно представляют собой частицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*рис. 12в*) с небольшими локальными включениями кристаллических плоскостей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

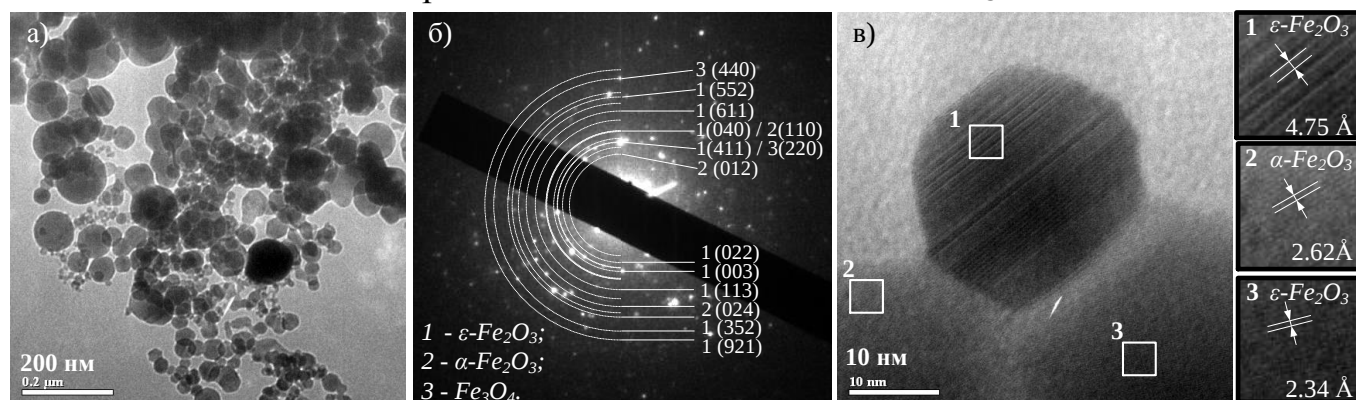


Рисунок 12. Светлопольный ТЕМ-снимок скопления частиц ультрадисперсной фракции (а), картина электронной микродифракции (SAED) с расшифровкой (б), снимок в режиме прямого разрешения (в) с выделенными участками в телах частиц

Механизм формирования полых сферических объектов (*рис. 10в*) значительно отличается. Фронт головной ударной волны выступает в роли «поршня», за которым следует область разряженного состояния (*рис. 11*). Кислород из КР до момента схлопывания фронта не поступает в область первой бочки и никак не влияет на процесс формирования частиц в ней. Там может происходить образование наноразмерных и микроразмерных жидкофазных капель железа и их кристаллизация с образованием кристаллитов. Такие частицы могут спонтанно объединяться и частично спекаться с образованием высокопористых сфероподобных агрегатов (*рис. 14а*). После схлопывания фронта ударной волны такие агрегаты попадают в газообразную среду КР. При отсутствии кислорода они остаются в исходном виде, в случае наличия окислительной среды начинают протекать реакции, представленные на *рис. 13*.

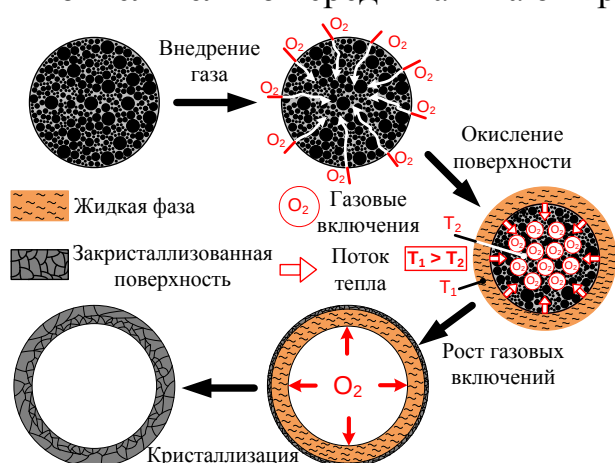


Рисунок 13. Механизм формирования полых сферических объектов

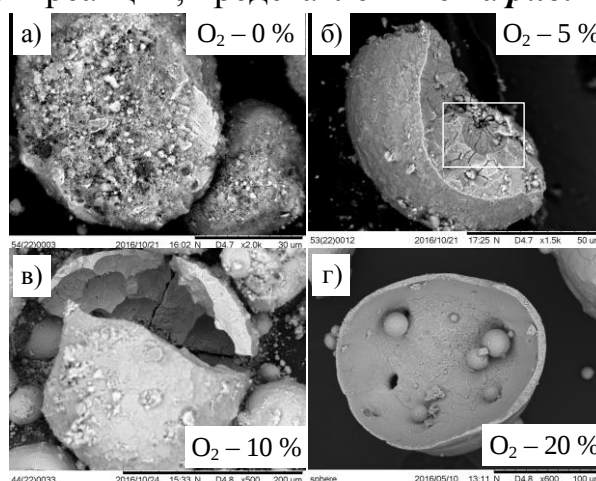


Рисунок 14. SEM-снимки характерных частиц при различной концентрации O_2

Из-за разницы давлений кислород проникает в пористое тело сферических агрегатов. Одновременно с этим начинает происходить послойное (поверхностное) окисление сформированных частиц железа в направлении от внешнего радиуса к

центру сферы. За счет теплового эффекта окислительной реакции синтезируемый материал на внешней границе оказывается в жидкофазном состоянии, и происходит нагрев газа, наполняющего пористый агрегат, который раздувает жидкофазную массу оксида железа в виде сферического пузыря. Одновременно с внешней поверхности пузыря происходит охлаждение и кристаллизация с образованием твердой оболочки с зёрненной микроструктурой. Процесс завершается полной кристаллизацией стенки пузыря и формированием сферической полый частицы. Подтверждением предлагаемого механизма являются наглядные изображения синтезированных продуктов (*рис. 14*). На данных микроснимках с ростом концентрации O_2 наблюдается рост газовых включений вплоть до формирования «гладкой» внутренней поверхности с равномерной по толщине стенкой полых сфер. Установленные особенности процесса ПДС при изменении концентрации O_2 позволяют не только влиять на фазовый состав продуктов ПДС, но и на морфологию частиц.

Рассматриваемую систему ПДС можно представить в виде последовательного соединения емкости, индуктивности и активного сопротивления всех элементов цепи. Справедливо, что при такой конфигурации продолжительность рабочих процессов будет зависеть от величины электроемкости ЕНЭ и оказывать влияние на протекающие реакции. Влияние длительности импульса электропитания $t_{имп}$ на фазовый состав продуктов ПДС исследовано в серии экспериментов с изменением емкости ЕНЭ с шагом 7,2 мФ (*табл. 2*). При этом варьировалась величина $U_{зар}$ таким образом, чтобы суммарная W_c оставалась приблизительно постоянной.

Таблица 2. Данные серии экспериментов по оценке влияния длительности импульса электропитания за счет изменения электроемкости ЕНЭ

№ п/п	$U_{зар}$ кВ	C мФ	W_c кДж	W кДж	W/W_c %	I_m кА	$t_{имп}$ мкс	m г	$m_{пор}$ г	Фазовый состав, масс. %		
										$\varepsilon-Fe_2O_3$	Fe_3O_4	$\alpha-Fe_2O_3$
1	4,25	7,2	65,0	30,0	46,1	172,1	280	4,5	2,84	31,3	45,7	23,0
2	3,00	14,4	64,8	43,0	66,3	186,4	400	7,6	4,53	40,4	36,6	23,0
3	2,45	21,6	64,0	49,5	77,3	190,0	500	8,0	5,51	46,1	31,4	22,5
4	2,10	28,8	64,8	58,0	89,5	156,2	550	8,9	6,23	50,1	27,9	22,0

С увеличением C наблюдается рост $t_{имп}$ при закономерном увеличении подведенной энергии W и эрозии электрода-ствола m . Это сопровождается значительным повышением КПД преобразования W/W_c до $\sim 90\%$ и увеличением выхода $\varepsilon-Fe_2O_3$ до ~ 50 масс. % при заметном снижении содержания фазы Fe_3O_4 . По всей видимости, отмеченные закономерности обусловлены тем, что повышение $t_{имп}$ характеризуется соответствующим ростом продолжительности устойчивого состояния ударно-волновой структуры гиперзвуковой струи (*рис. 11*). Это способствует более эффективному распылению эродированного материала, перешедшего через границы ударно-волновой структуры, который преимущественно и формирует наноразмерные монокристаллиты $\varepsilon-Fe_2O_3$. Этим же объясняется и снижение содержания Fe_3O_4 . Внутри бочкообразного объема гиперзвуковой струи, в который не поступает кислород, остается меньше непрореагировавшего материала, способного впоследствии доокислиться до Fe_3O_4 и образовывать сферические полые частицы.

Принимая во внимание полученные данные и невозможность дальнейшего увеличения электроемкости ЕНЭ в текущем исполнении, возникла необходимость про-

верки установленной закономерности в большем диапазоне $t_{имп}$. Для этого проведена серия экспериментов с увеличенной длительностью $t_{имп}$ за счет включения в контур электропитания дополнительной индуктивности $L_{доп} = 6,4$ мкГн последовательно с КМПУ (рис. 15). В эксперименте с прежними энергетическими параметрами ЕНЭ ($U_{зар} = 2,10$ кВ; $C = 28,8$ мФ) в полном соответствии с законами электротехники существенно снизилась амплитуда тока I_m до ~ 50 кА, величина подведенной энергии W до 18 кДж и, соответственно, масса синтезированного продукта $m_{пор}$ до 0,02 г, что не позволило провести аналитических исследований. С учетом этого эксперименты с $L_{доп}$ проведены при повышенных энергетических параметрах ЕНЭ, указанных в табл. 3, с постоянной величиной электроемкости $C = 28,8$ мФ.

Таблица 3. Данные экспериментов по оценке влияния длительности импульса электропитания с введением $L_{доп}$ в цепь разряда ЕНЭ

№ п/п	$U_{зар}$ кВ	W_c кДж	$L_{доп}$ мкГн	W кДж	W/W_c %	I_m кА	$t_{имп}$ мкс	m г	$m_{пор}$ г	$m_{пор}/m$ %
1	2,10	64,0	6,4	18,0	28,1	49,9	1100	0,1	0,02	20,0
2	2,20	70,0	6,4	22,7	32,4	78,0	1130	0,5	0,20	40,0
3	2,35	80,0	6,4	38,6	48,2	105,4	1250	2,5	1,23	49,2
4	2,50	90,0	6,4	44,6	49,6	113,6	1300	7,4	2,78	37,6
5	2,80	113,0	6,4	61,8	54,7	121,0	1350	13,5	4,32	32,0

Установлено, что при одинаковой зарядной энергии накопителя W_c использование такого решения позволяет снизить I_m в 3 раза в сравнении с экспериментом без $L_{доп}$ (табл. 2, п.4), а $t_{имп}$ увеличить в 2 раза. Результаты по электроэрозионной наработке материала представлены на рис. 16 в виде зависимости $m/W = f(W/V_{ук})$, которая также носит линейный характер, но ложится значительно выше аналогичной зависимости (рис. 3) при меньшей индуктивности контура электропитания. Их сравнение наглядно показывает существенное повышение эффективности использования W по электроэрозионной наработке основного прекурсора ПДС при введении $L_{доп}$.

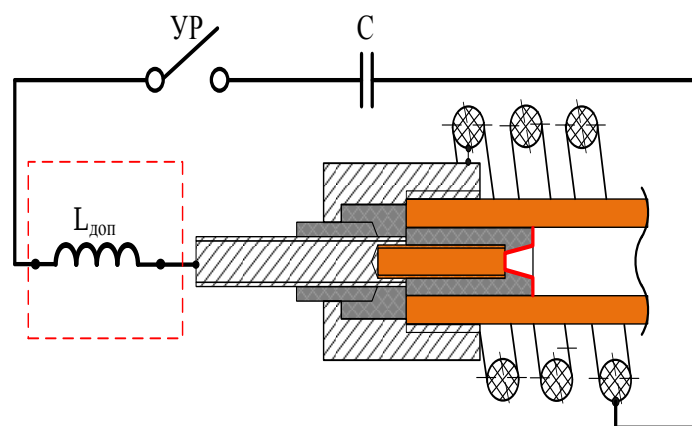


Рисунок 15. Принципиальная схема системы ПДС с введением $L_{доп}$ в цепь разряда ЕНЭ последовательно с КМПУ

С ростом величины W_c , как и ранее, наблюдается стабильное повышение W , влияющее на рост процентного содержания $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при соответствующем снижении доли Fe_3O_4 , в то время как содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ остается практически неизменным (рис. 17). Однако при использовании $L_{доп}$ процентное содержание $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на уровне

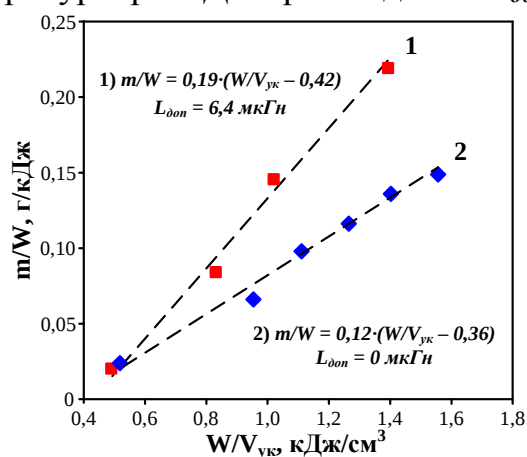


Рисунок 16. Зависимости удельного электроэрозионного износа от величины удельной подведенной энергии

~65% достигается при меньших величинах W и I_m , что, по всей видимости, связано с увеличением продолжительности квазистационарного состояния сверхзвукового течения плазменной струи. При этом, в рассматриваемых условиях сохраняется тенденция повышения средних размеров ОКР (рис. 18) кристаллической фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который достигает значений до ~65 нм, что несколько расширяет диапазон возможного регулирования размеров частиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

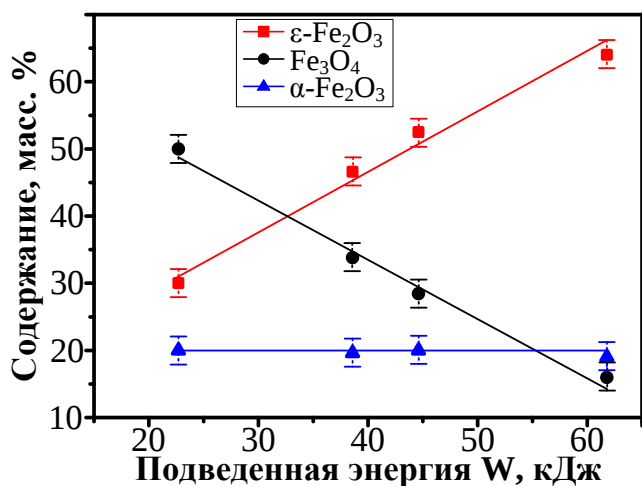


Рисунок 17. Зависимость фазового состава от W при $L_{don}=6,4$ мкГн

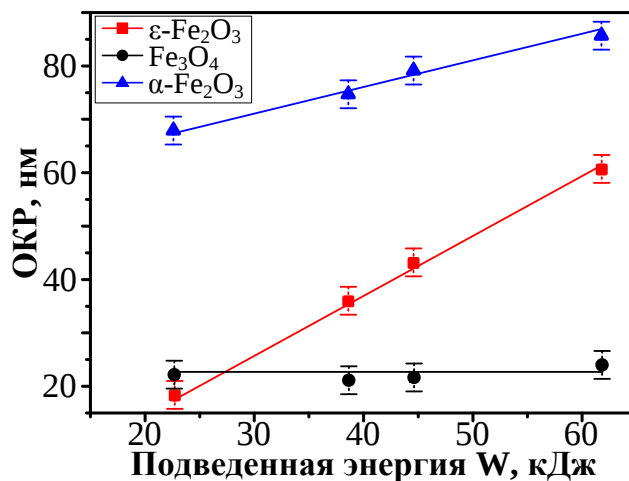


Рисунок 18. Зависимость средних размеров ОКР от W при $L_{don}=6,4$ мкГн

Несмотря на линейный рост содержания $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в конечном продукте, дальнейшее увеличение W представляется нецелесообразным, так как приводит к интенсивному износу поверхности УК электрода-ствола в одном импульсе. Наиболее предпочтительным способом снижения выработки ствола в одном цикле работы КМПУ с повышенной индуктивностью контура электропитания является ограничение $t_{имп}$ за счет отсечки низкоэффективной «хвостовой» части импульса тока. Такой способ может быть реализован путем шунтирования L_{don} параллельно установленным управляемым разрядником (УР) в требуемый момент времени относительно начала протекания тока дугового разряда. Принципиальная схема реализации данного способа приведена на рис. 19а. Запуск УР осуществляется от дополнительного блока управления по сигналу генератора импульсов через некоторый промежуток времени $t_{отс}$ (время отсечки) с момента начала протекания тока электропитания КМПУ.

На рис. 19б приведены типичные осциллограммы $u(t)$ и $i(t)$ при реализации процесса ПДС с введением L_{don} в трех режимах: 1 – без шунтирования L_{don} ; 2 – с шунтированием L_{don} после достижения максимума тока при $t_{отс}=600$ мкс; 3 – с шунтированием L_{don} до момента достижения максимума тока при $t_{отс}=300$ мкс. Основные данные серии сравнительных экспериментов сведены в табл. 4.

Таблица 4. Данные серии экспериментов по оценке влияния шунтирования L_{don} в цепи разряда ЕНЭ

№ п/п	$U_{зар}$ кВ	C мФ	W_c кДж	$t_{отс}$ мкс	W кДж	W/W_c %	I_m кА	$t_{имп}$ мкс	m г	$m_{пор}$ г	$m_{пор}/m$ %
1	2,8	28,8	113	-	61,8	54,7	121,0	1350	13,5	4,32	32,0
2	2,8	28,8	113	600	50,3	44,5	112,7	1100	4,4	2,34	53,2
3	2,8	28,8	113	300	77,0	68,1	176,3	975	4,2	3,93	93,5

Сравнительный анализ режимов №2 и №1 (табл. 4) показал, что при $t_{омс}=600$ мкс на этапе снижения тока электропитания при достаточно близких параметрах импульса (I_m , P_m) имеет место ожидаемое уменьшение длительности хвостовой части импульса тока и величины W . Такие условия приводят к очень сильному, практически 3-х кратному снижению m и, соответственно, $m_{нор}$ до $\sim 2,34$ г. Анализ такого режима дает основания предполагать, что искусственное снижение тока на заключительном этапе приводит к уменьшению скорости плазменного течения и его переходу в дозвуковой режим. При этом происходит наслоение эродированного железа на стенки УК и его осаждение на задней стенке КР из-за ее ограниченного объема. Эффективность преобразования эродированной массы в дисперсный продукт $m_{нор}/m$ в таком случае составляет ~ 50 %.

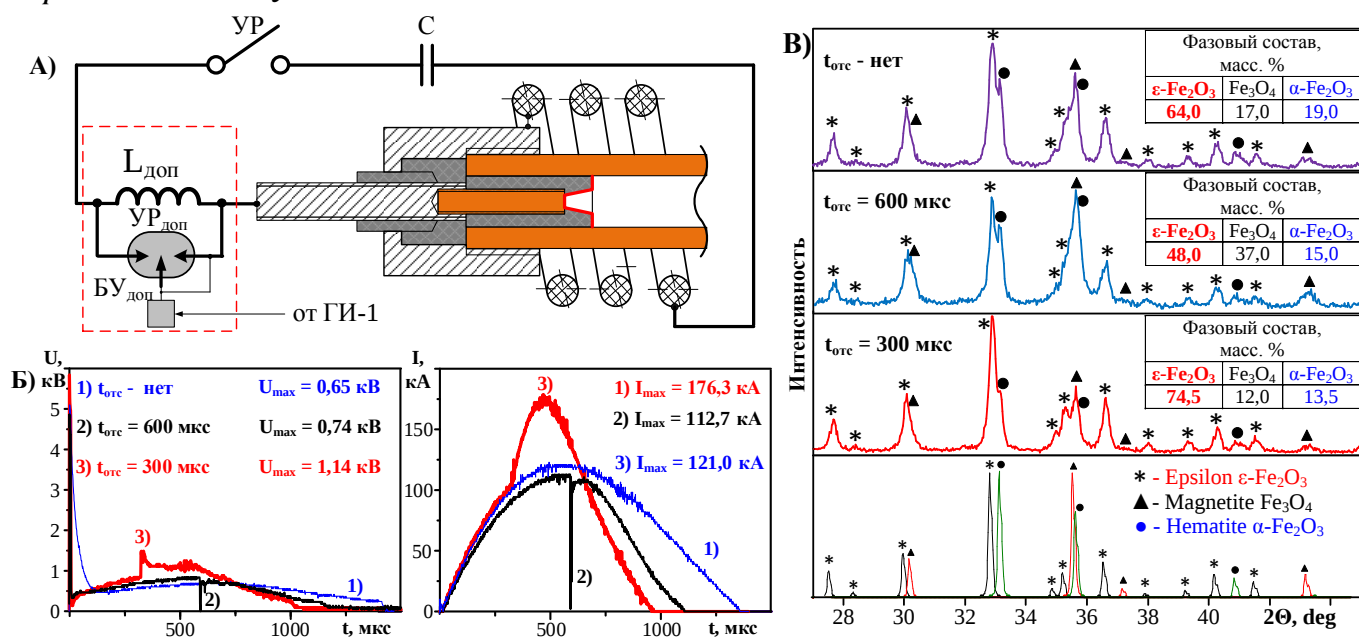


Рисунок 19. Принципиальная схема системы с шунтированием $L_{доп}$ (а), рабочие осциллограммы $u(t)$ и $i(t)$ (б), результаты XRD анализа (в)

Интересные результаты получены в экспериментах с шунтированием $L_{доп}$ при $t_{омс}=300$ мкс (табл. 4, №3), то есть значительно раньше достижения током своего максимума. Основной эффект при реализации данного режима работы и процесса ПДС выразился в значительном увеличении $m_{нор}$, которая составила $\sim 94\%$ от m , что не наблюдалось в других режимах электропитания. Это можно объяснить только тем, что при уже сформировавшейся ударно-волновой структуре плазменной струи относительно небольшого объема и резком повышении динамики внутреннего течения переносимый материал более интенсивно проходит через скачки уплотнения с последующим синтезом оксидных соединений и их кристаллизацией. При этом, согласно высказанного ранее представления, происходит образование наноразмерных кристаллитов, в основном, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. О преимущественном образовании этой фазы свидетельствует сравнительный XRD анализ продуктов (рис. 19в), синтезированных в серии экспериментов с шунтированием $L_{доп}$. Численно этот эффект характеризуется величиной процентного массового содержания $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ около 75%, недостижимой ни при каких условиях (в рассматриваемой системе) при традиционной схеме электропитания. Еще одно существенное отличие заключается в уменьшении содержания не только магнетита Fe_3O_4 , но и немагнитной фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для снижения электродинамических нагрузок на основные элементы конструкции КМПУ рассмотрен «частотный» режим работы, обеспечивающий снижение амплитуды тока в единичном импульсе I_m в 1,5 раза и средней мощности разряда P_{cp} почти в 2 раза (*рис. 20*). Под частотным режимом понимается подача последовательных импульсов электропитания КМПУ с требуемым временем задержки между ними, необходимым для восстановления электрической прочности игнитронных разрядников отработавшей секции конденсаторных батарей.

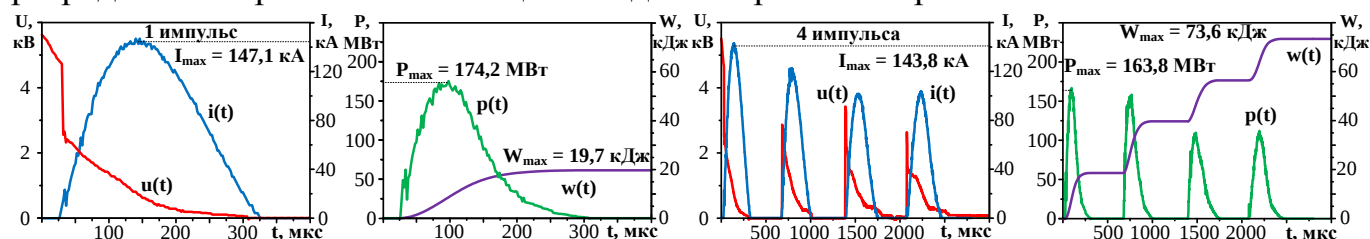


Рисунок 20. Осциллограммы $u(t)$, $i(t)$, кривые $p(t)$ и $w(t)$ в экспериментах с одним и 4 последовательными импульсами электропитания КМПУ

Конфигурация секционированного ЕНЭ и использование генератора задержанных импульсов ГИ-1 обеспечивают реализацию до 4 последовательных циклов работы КМПУ за время менее 5 мс. Оценка влияния частотного режима работы на характеристики продуктов ПДС проведена в серии экспериментов, основные данные которой сведены в *таблицу 5*.

Таблица 5. Данные экспериментов по оценке влияния частотного режима работы КМПУ на характеристики продуктов ПДС

Кол-во импульсов	$U_{зар}$	C	W_c	W	I_m	m	$m_{пор}$	Фазовый состав, масс. %		
	кВ	мФ	кДж	кДж	кА	г		$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	3,0	7,2	32,4	19,7	147,1	0,08	0,01	-	-	-
2	3,0	7,2	64,8	39,9	144,9	0,40	0,30	35,0	50,0	15,0
3	3,0	7,2	97,2	71,3	149,0	8,20	5,03	62,0	13,1	24,9
4	3,0	7,2	129,6	73,6	143,8	12,80	6,60	64,7	8,0	27,3

Установлено, что при указанных зарядных параметрах ($U_{зар}=3,0$ кВ, $C=7,2$ мФ) в случае одного импульса при протекании пониженного тока дугового разряда электроэрозия материала УК практически отсутствует, что не позволяет синтезировать достаточную для исследований массу конечного продукта. Начиная с двух и вплоть до четырех импульсов, происходит, как возрастание подведенной энергии при таких же низких рабочих токах, так и электроэрозии m и выхода $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вплоть до ~65 %.

Принимая во внимание особенности формирования частиц в процессе ПДС и присутствие $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в наноразмерном состоянии, реализована система дифференциально-барической сепарации для разделения получаемого продукта на две характерные фракции. Для этого усовершенствована конструкция КР, суть изменений которой заключается в разделении общего объема на два независимых, названных основным и буферным, соединенных между собой управляемым клапаном (*рис. 21*). Объем основной камеры используется для реализации процесса ПДС при давлении равном или более 10^5 Па. Объем буферной камеры выполняется большим, чем объем основной, и заполняется инертным газом (аргон) при давлении не более 10^4 Па. После окончания протекания плазмодинамических реакций, учитывая особенности формирования частиц, через промежуток времени ~10 секунд осуществляется от-

крытие вентиля 3. Ультрадисперсная фракция, преимущественно представляющая собой сформированные кристаллиты фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и находящаяся в основной камере во взвешенном состоянии, за счет разницы в давлениях перемещается в буферную камеру. Данная процедура позволяет отсеять крупные частицы (более 1 мкм) от ультрадисперсной фракции (< 500 нм).

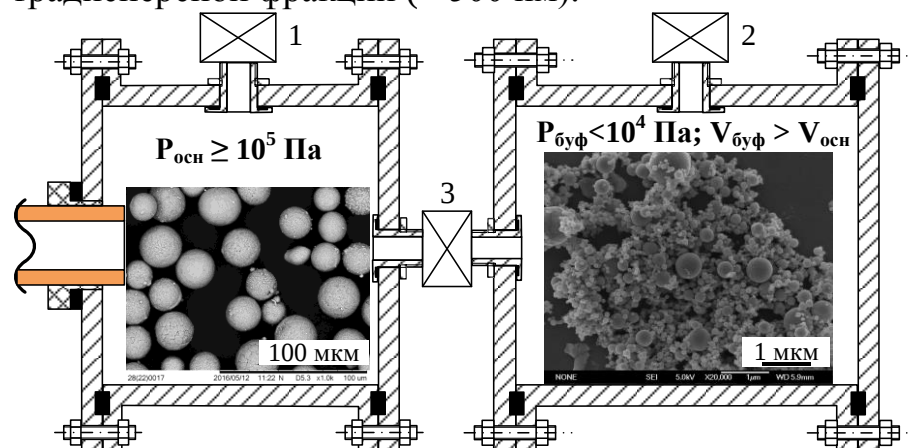


Рисунок 21. Устройство КР при дифференциально-барической сепарации продуктов ПДС и SEM-снимки характерных фракций. 1, 2 – управляемые клапаны для напуска рабочих газов; 3 – переключной управляемый клапан

Для оценки эффективности такого схемного решения реализованы эксперименты с использованием $L_{дон}$ и шунтирующего ее разрядника ($t_{отс} = 300$ мкс) и частотный режим работы с 4 импульсами электропитания, которые показали наилучший результат с позиции снижения электродинамических нагрузок и высокого выхода $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Результаты XRD анализа синтезированных при отмеченных условиях продуктов ПДС из основной и буферной камер представлены на **рис. 22**. Эти данные свидетельствуют о перспективности использования такого технического решения для получения оксидов железа с высоким содержанием фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, чистота выхода которой в обоих случаях составила ~ 90 масс. %.

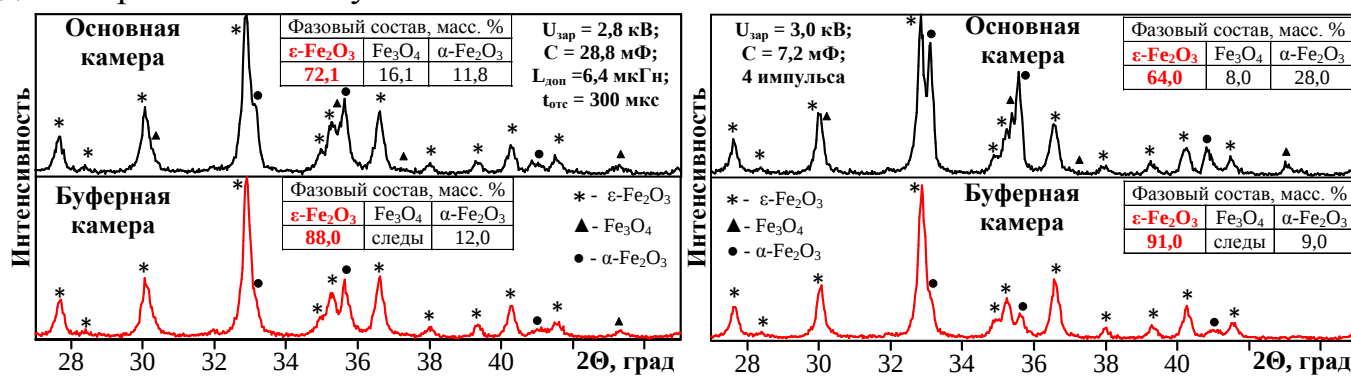


Рисунок 22. Результаты XRD продуктов ПДС из основной и буферной камер при реализации дифференциально-барической сепарации

В четвертой главе рассмотрена температурная эволюция структуры и фазового состава синтезируемых оксидов железа при нагреве образцов в атмосферной печи с шагом 100°C до 1000°C . Известно, что в рассматриваемой системе «железо-кислород» самой термодинамически устойчивой модификацией является гематит, поэтому в температурном ходе должны происходить фазовые превращения из $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это подтверждается и данными XRD продуктов ПДС (**рис. 23**), согласно которым до $\sim 600^\circ\text{C}$ наблюдается стабильность фазового состава, после чего начинаются указанные превращения, окончательно завершающиеся при 800°C . При этом, переход $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит в диапазоне температур

~750-800 °C, а Fe_3O_4 в $\alpha-Fe_2O_3$ в диапазоне 600-750 °C, что несколько выше известных литературных данных.

Установлено, что повышенная температурная устойчивость Fe_3O_4 ПДС обусловлена полым строением частиц. Согласно данным SEM-снимков отожженных частиц (рис. 24), при нагреве на внутренней и внешней поверхности полых сфер образуется слой пористого материала, по всей видимости, $\alpha-Fe_2O_3$, наличие которого позволяет сохранить зёрненную структуру, характерную для Fe_3O_4 , в материале оболочки. Это подтверждается данными XRD перемолотого материала сферических частиц, отожженных при 900 °C, согласно которым Fe_3O_4 присутствует в продукте на уровне 25 масс. %. Таким образом, полые сферические частицы магнетита, полученные методом ПДС, должны сохранять свои магнитные свойства даже после нагрева до 900 °C с последующим охлаждением.

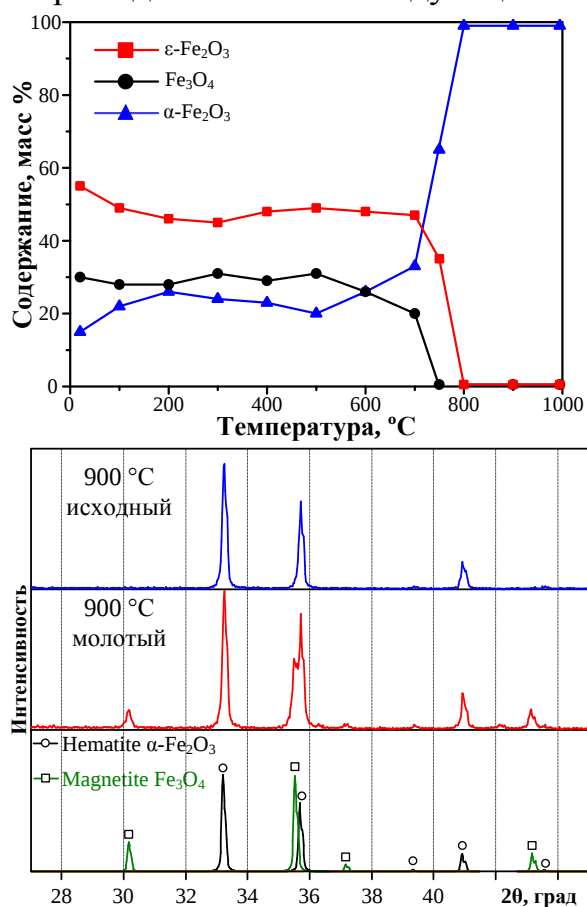


Рисунок 23. Фазовый состав в температурном ходе и XRD-картины продукта ПДС при 900°C

В пятой главе рассмотрены свойства поглощения (абсорбции) электромагнитного излучения (ЭМИ) продуктами ПДС. Известно, что $\epsilon-Fe_2O_3$ и Fe_3O_4 обладают ферромагнитным резонансом в миллиметровом и сантиметровом диапазоне длин волн, соответственно. Абсорбционные свойства продуктов ПДС исследованы на примере дисперсных материалов, отобранных из буферной и основной камер. Порошок из основной камеры (микронная фракция), характеризующий широким распределением частиц по размерам, разделялся на 3 фракции со средними размерами частиц менее 30 мкм (фр. №1), от 30 до 100 мкм (фр. №2) и от 100 до 350 мкм (фр. №3), кото-

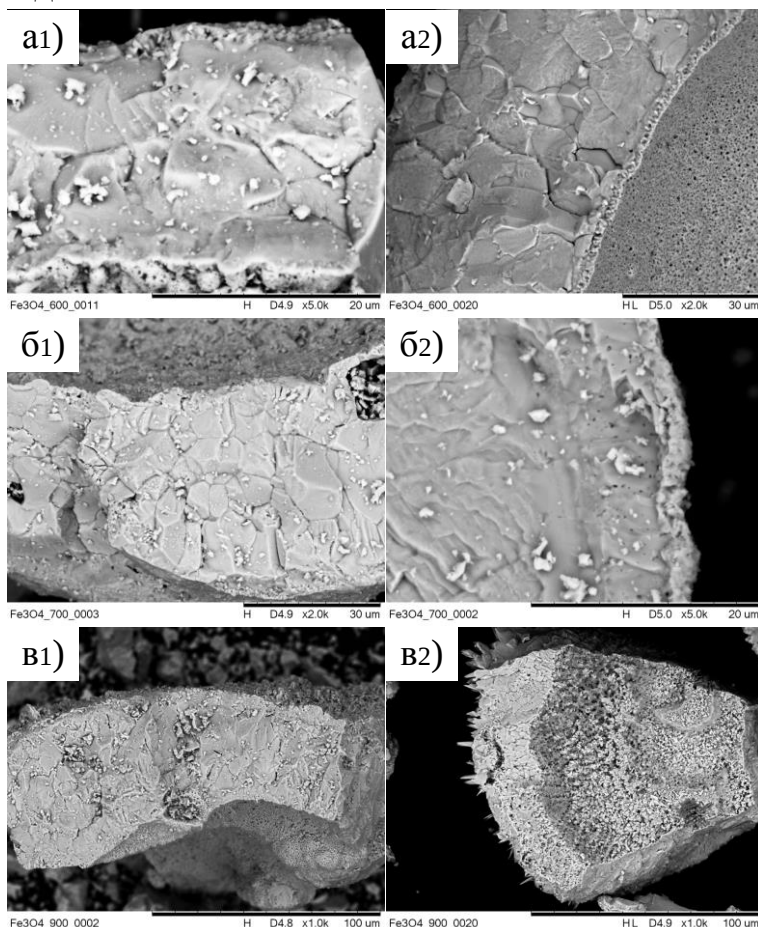


Рисунок 24. SEM-снимки структуры сферических частиц: а₁-а₂) 600°C; б₁-б₂) 700°C; в₁-в₂) 900°C

рые заливались в эпоксидные компаунды с коэффициентом наполнения 50 масс. %. Продукт из буферной камеры (ультрадисперсная фракция) без какой-либо дополнительной обработки также заливался в эпоксидный компаунд с тем же самым коэффициентом наполнения. Полученные таким образом образцы исследовались на поглощение ЭМИ в диапазонах 2-18 ГГц (для микронной фракции) и 80 – 180 ГГц для ультрадисперсной фракции (*рис. 25*).

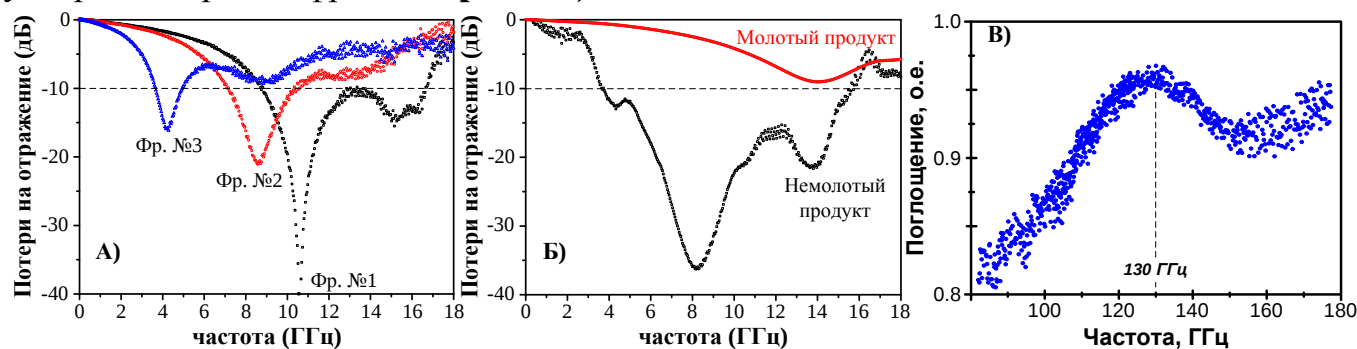


Рисунок 25. Результаты исследований продуктов ПДС по поглощению ЭМИ:

а) микронные фракции с разным размером частиц; б) исходные молотый и немолотый продукты неразделенной микронной фракции; в) ультрадисперсная фракция

Обнаружено, что от размера полых сфер в микронной фракции зависит положение максимума поглощения на частотной оси. Причем, чем мельче частицы, тем в сторону больших частот смещается максимум (*рис. 25а*). Все из выделенных фракций имеют некоторую ширину зоны эффективного поглощения (уровень ниже -10 дБ, соответствующий поглощению 90% ЭМИ). Особо стоит отметить, что микронная фракция, неразделенная по размерам, содержащая в своем составе полые сферы всех диаметров, отличается шириной зоны эффективного поглощения почти в 12 ГГц, что соответствует лучшим мировым результатам на сегодняшний день. Столь эффективное поглощение, несомненно, обеспечивается полой структурой частиц, что заметно при сравнении спектров немолотого продукта с размолотым (*рис. 25б*). Ультрадисперсная фракция, содержащая в своем составе преимущественно ϵ - Fe_2O_3 , отличается поглощением ЭМИ в диапазон частот 100-150 ГГц с максимумом на 130 ГГц (*рис. 25в*). Некоторое отклонение от заявленного в литературе положения максимума можно объяснить присутствием примесной фазы α - Fe_2O_3 , которая, согласно научным статьям, вносит существенные искажения в измерения электромагнитных характеристик ϵ - Fe_2O_3 .

ОСНОВНЫЕ ВЫВООДЫ ПО РАБОТЕ:

1. Разработана система на основе импульсного высоковольтного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с железными электродами, обеспечивающая реализацию прямого плазмодинамического синтеза и получение гетерофазного продукта, состоящего из уникальной нанокристаллической фазы ϵ - Fe_2O_3 , магнетита Fe_3O_4 и гематита α - Fe_2O_3 .

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

3. Определены граничные условия и параметры системы (зарядная энергия не менее 60 кДж, емкость накопителя - не менее 14,4 мФ, концентрация кислорода - не менее 80% при давлении 10^5 Па), обеспечивающие получение порошкообразных продуктов с преимущественным содержанием фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (более 50 масс. %).

4. Выход фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до 90 масс. % обеспечивается применением метода дифференциально-барической сепарации либо при введении в цепь разряда дополнительной индуктивности, либо при реализации «частотного» режима работы КМПУ.

5. Продукты плазмодинамического синтеза с преимущественным содержанием фазы магнетита Fe_3O_4 в виде полых сферических объектов могут быть использованы при изготовлении радиопоглощающих покрытий. Установлено, что гранулометрический состав частиц синтезированного порошка непосредственно влияет на положение максимума поглощения ЭМИ. Частицы Fe_3O_4 с широким распределением по размерам, характеризуется зоной эффективного поглощения (менее -10 дБ), шириной около 12 ГГц. Ультрадисперсная фракция с преобладанием $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет максимум поглощения на частоте 130 ГГц.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Sivkov A.A., Shanenkov I.I., Ivashutenko A.S., Murzakaev A.M., Li L., Li G., Effect of oxygen concentration in a gaseous mixture with argon on the phase composition of plasmodynamic synthesis products in an iron-oxygen system // *Nanotechnologies in Russia*. – 2017. – Vol. 12. – № 7-8. – с.352-359.
2. Сивков А.А., Шаненков И.И., Ивашутенко А.С., Мурзакаев А.М., Ли Л., Ли Г., Влияние концентрации кислорода в газообразной смеси с аргоном на фазовый состав продуктов плазмодинамического синтеза в системе «железо — кислород» // *Российские нанотехнологии*. – 2017. – Т. 12. – № 7-8. – с.25-32.
3. Шаненков И.И., Сивков А.А., Пак А.Я., Колганова Ю.Л., О возможности плазмодинамического синтеза ультрадисперсных кристаллических фаз в гиперсверхзвуковой плазменной струе, истекающей в воздушную атмосферу // *Известия высших учебных заведений: Физика*. – 2014. – Т. 57. - № 12-3. – с. 324-328

Статьи в журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus:

4. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A., Zhuravlev V., Qing G., Li L., Li G., Wei G., Han W., Magnetite hollow microspheres with a broad absorption bandwidth of 11.9 GHz: Toward promising lightweight electromagnetic microwave absorption // *Physical chemistry chemical physics*. – 2017. – Vol. 19. – P. 19975-19983.
5. Sivkov A.A., Naiden E.P., Ivashutenko A.S., Shanenkov I.I., Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2016. – Vol. 405. – P. 158-168.
6. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A., Influence of oxygen concentration on plasma dynamic synthesis product in Fe-O system // *Solid state phenomena*. – 2017. – Vol. 265. – P. 652-656.
7. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A., Zhuravlev V., Li G., Wei G., Han W., The radar absorption properties of the hollow Fe_3O_4 microspheres synthesized by the plasma dynamic method // *Progress In Electromagnetics Research Symposium-Spring (PIERS)*, 2017. – IEEE, 2017. – P. 2889-2893.

8. Shanenkov I.I., Sivkov A.A., Ivashutenko A.S., Gukov M.I. Plasma dynamic synthesis of iron oxides in a discharge plasma jet with possibility to control final phase composition // Journal of Physics: Conference Series. – 2017 – Vol. 830 – №. 1, P. 012116.
9. Shanenkov I.I., Pak A.Ya., Sivkov, A.A., Shanenkova Yu.L., Energy efficiency of electric pulse installation based on a high-current plasma accelerator (Article number 01030) // MATEC Web of Conferences. – 2014. – Vol. 19. – P. 1-4.

Материалы конференций:

10. Гуков М.И. , Шаненков И.И. , Циммерман (Иванов) А.И. Оценка абсорбционной способности порошка оксида железа, полученного плазмодинамическим способом // Интеллектуальные энергосистемы: материалы V Международного молодёжного форума. В 3т., Томск, 9-13 Октября 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 2 - С. 243-247
11. Шаненков И.И., Хаскова Е.С. Влияние концентрации кислорода на фазовый состав продуктов плазмодинамического синтеза в системе Fe-O // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 29 Мая-1 Июня 2017. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017 - С. 115-116.
12. Гуков М.И., Шаненков И.И., Циммерман (Иванов) А.И. Оценка влияния тока разряда на выход фазы e-Fe₂O₃ // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 25-28 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 2. Химия - С. 87-89.
13. Гуков М.И., Шаненков И.И., Циммерман (Иванов) А.И. Исследование абсорбционной способности ЭМИ порошка оксида железа с преимущественным содержанием фазы Fe₃O₄, полученного плазмодинамическим способом // Наука. Технологии. Инновации: сборник научных трудов в 10 ч., Новосибирск, 4-8 Декабря 2017. - Новосибирск: НГТУ, 2017 - Т. 7 - С. 139-143
14. Шаненков И.И., Рахматуллин И.А. Плазмодинамический синтез кубического нитрида бора в гиперсверхзвуковой струе бор-углеродной плазмы // Современные техника и технологии: сборник трудов XVIII Международной научно-прак. конф студентов, аспирантов и молодых ученых. ТПУ. – Томск: ТПУ. – 2012, т. 3, с. 389.
15. Шаненков И.И., Рахматуллин И.А. О возможности синтеза карбида бора в гиперсверхзвуковой струе бор-углеродной плазмы // Современные техника и технологии: сборник трудов XVIII Международной научно-прак. конф студентов, аспирантов и молодых ученых. ТПУ. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2012, т. 3, с. 401.