

ПОЛУЧЕНИЕ ФАЗ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Свечканева А.А.

Научный руководитель: Сивков А.А., д.т.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: svechkanevaa@mail.ru

В работе приведены результаты исследований по прямому динамическому синтезу ультрадисперсных порошков оксида железа. Нанодисперсные материалы на основе оксидов железа используются в системах записи и хранения информации, в системах магнитного охлаждения, в новых постоянных магнитах [1]. В том числе находят свое применение в медицинской области, например, транспортная доставка лекарств в организм человека, контрастные средства для магнитно-резонансной томографии, воздействие на раковые клетки с помощью гипертермии [2,3]. Так же ультрадисперсные порошки оксида железа используются для получения водорода с помощью электролиза воды под действием солнечного света с участием слабых токов оксида железа.

Ранее в работах [4] была показана возможность получения ультрадисперсных порошков оксидов железа, плазмодинамическим методом. Струя в замкнутом объеме камеры-реактора (КР) генерируется импульсным (порядка 10^{-4} с) сильноточным (порядка 10^5 А) коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) со стальными электродами (сталь3). Электропитание КМПУ осуществляется с помощью емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) с емкостью конденсаторной батареи $C=14,4$ мФ и зарядным напряжением $U_{зар}=4,0$ кВ [4]. Давление в КР составляет $P_0=1,0$ атм. Так же канал формирования плазменной струи (КФПС) заполняется водой массой 1 грамм. Используемая конструкция системы с КМПУ позволяет закладывать в КФПС до 1.0 г необходимого материала для инициирования и дугового разряда с током ~ 100 кА. Используемая экспериментальная технологическая установка для получения ультрадисперсных оксидов железа представлена на рис.1.

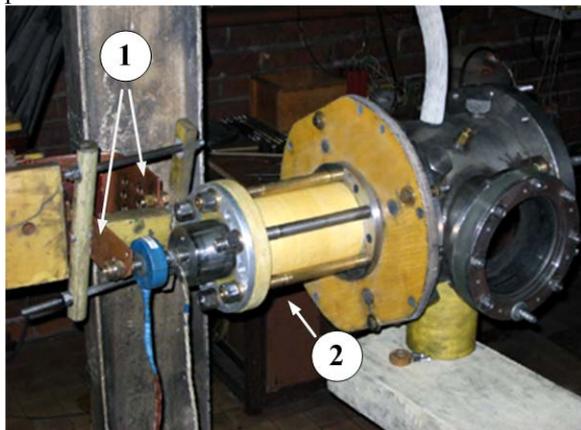


Рис. 1 Экспериментальная технологическая установка. (1-сборный коллектор разрядного контура, 2-коаксиальный магнитоплазменный ускоритель)

В начале рабочего цикла под действием нарастающего тока происходит электроэрозионная наработка материала с поверхности УК, который ускоряется в коаксиальной системе в виде разряда типа Z-пинча. Эродированный металл поступает в плазму разряда и выносится сверхзвуковой струей, распыляясь в КР с образованием ультрадисперсных порошков (УДП) оксидов железа.

На рис.2 приведены характерные рентгеновские дифрактограммы УДП (дифрактометр Shimadzu XRD-6000) полученные в воздушной атмосфере(1) и с использованием 1 грамма воды(2) при давлении в $P_0=1,0$ атм.

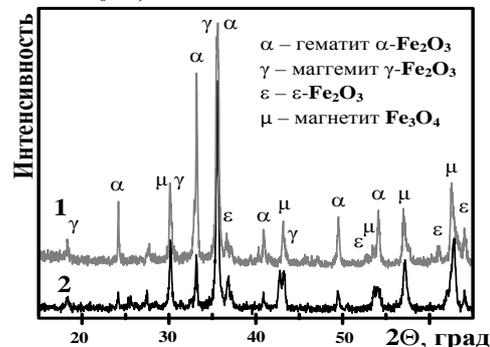


Рис. 2 Характерные дифрактограммы УДП.

Количественный структурно-фазовый анализ дифрактограмм (оценочного характера для гетерофазных систем) проведен с помощью программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4 и базы структурных данных PDF4+.

На рис. 2 видно, что полученные дифрактограммы опытов содержат одинаковые рефлексы, что позволяет говорить о наличии одних и тех же фаз (магнетит Fe_3O_4 (пространственная группа SG: Fd3m); маггемит $\gamma-Fe_2O_3$ (SG:P 4₃ 2₁ 2); орторомбическая модификация $\epsilon-Fe_2O_3$ (SG: P n a 2₁); гематит $\alpha-Fe_2O_3$ (SG: R3c)).

По процентному содержанию масс (таблица 1) видно, что наличие наиболее магнитных фаз во втором случае (рис.2 кривая 2) гораздо выше, чем в первом случае (рис.2 кривая 1). То есть, являясь дополнительным окислителем (в первую очередь это воздушная атмосфера) вода быстрее проводит окислительный процесс, следовательно, в нашем случае мы имеем значительное увеличение магнитных фаз.

Таблица 1. Данные рентгеновского анализа

| № кривой | Фаза | Fe_3O_4 | $\gamma-Fe_2O_3$ | $\epsilon-Fe_2O_3$ | $\alpha-Fe_2O_3$ |
|----------|-----------------------|-------------|------------------|--------------------|------------------|
| 1 | Содержание, % масс | 11,9 | 45,5 | 29,4 | 13,5 |
| | Общее содерж., % масс | 57,4 | | | |
| 2 | Содерж., % масс | 41,8 | 43,6 | 12,3 | 2,7 |
| | Общее содерж., % масс | 85,2 | | | |

Так же были проведены дополнительные исследования полученного УДП оксида железа. Полученный порошок был разделен на несколько частей для исследования магнитных свойств и влияние на них температуры. Одна из них была подвергнута быстрому отжигу (б/о) – постепенный нагрев до 550°C. Вторая часть же нагревалась в течение часа при температуре 600°C – долгий отжиг (д/о).

Исследования магнитных свойств УДП оксидов железа (до и после долгого и быстрого отжига) проведены на импульсном магнитометре Н-04 в поле 13,0 кЭ [5]. Нижняя часть каждой кривой соответствует намагничиванию исходного размагниченного материала до насыщения с увеличением внешнего поля H . Верхняя часть – кривая размагничивания при уменьшении внешнего поля до нуля.

На рис. 3 показаны удельные намагниченности при комнатной температуре, которые равны: 56,2 Гс·см³/г; 49,1 Гс·см³/г; 42,6 Гс·см³/г, 27,8 Гс·см³/г соответственно.

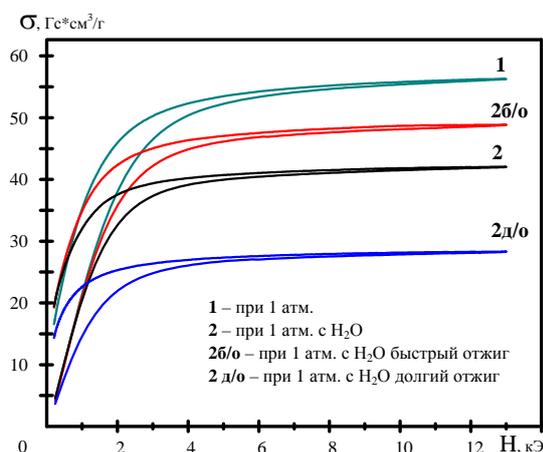


Рис.3. Кривые удельной намагниченности УДП

Видно, что все три образца УДП, собранных со стенок КР, имеют достаточно близкие значения намагниченности насыщения, которые оценочно равны суммарной намагниченности присутствующих магнитных кристаллических фаз (Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$) с учетом их процентного содержания.

Наиболее высокая удельная намагниченность кривой 1 говорит о наличии достаточно больших размеров частиц и собранными из них агломератами. Удельная намагниченность кривой 2б/о объясняется укрупнением частиц под воздействием температуры. Кривая 2д/о с намагниченностью в 27,8 Гс·см³/г говорит о наиболее мелких частицах присутствующих в УДП.

В соответствии с известными представлениями удельная намагниченность насыщения снижается с уменьшением размеров магнитных наночастиц.

Для подтверждения предполагаемых объяснений касательно удельной намагниченности была проведена сканирующая электронная микроскопия (SEM) на микроскопе HITACHI TM-3000. Снимки скопления объектов в составе продукта

приведен на рис.4.

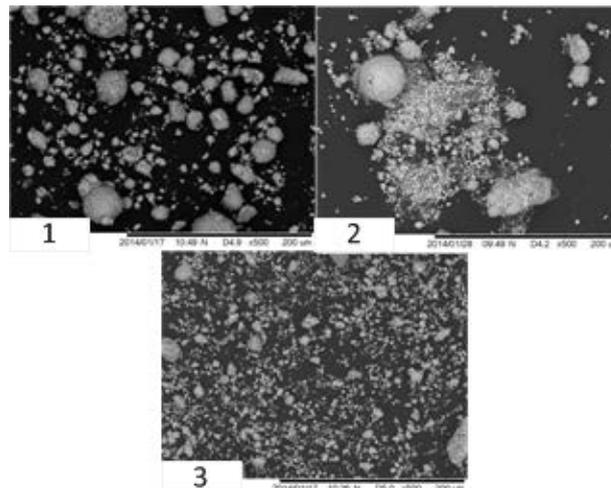


Рис.4. SEM снимок скопления объектов в составе продукта. (1-при 1 атм., 2-при 1 атм. с H₂O, 3-при 1 атм. с H₂O долгий отжиг)

Проведенные исследования показали, что гетерофазные УДП оксидов железа, полученные плазмодинамическим методом обладают высокими магнитными характеристиками, приближающимися с характеристиками объемных материалов.

Магнитные свойства nano размерных частиц определяются многими факторами – химический состав, тип кристаллической решетки, размер и форма, так же и взаимодействие их с другими частицами. Изменяя размеры, форму и состав частиц можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако, контролировать все эти факторы при плазмодинамическом синтезе удается далеко не всегда, поэтому и свойства однотипных материалов могут различаться.

Список литературы.

1. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза// Наносистемы-2009-т.1, номер 1-2, с.129-147
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства// Успехи химии-2005-74(6), с.539-574
3. Осипов В.В., Платонов В.В., Уймин М.А., Подкин А.В. Лазерный синтез нанопорошков магнитных оксидов железа// Журнал технической физики -2012- т. 82, вып.4, с.123-129
4. Колганова Ю. Л. , Свечканева А. А. Плазмодинамический синтез ультрадисперсных оксидов железа //Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск: ТПУ, 2012 - Т. 1 - С. 63-64
5. Найден Е.П. и др. Процессы старения в наноразмерных порошках феррошпинелей// ФТТ, 2009, в.8