

Синтез дисперсных оксидов железа с управляемыми магнитными свойствами в импульсной плазме дугового разряда

И. И. Шаненков[✉], А. И. Циммерман, А. Р. Насырбаев, И. С. Жумабаев,
А. С. Ивашутенко, Д. С. Никитин, А. А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

[✉] shanenkovii@tpu.ru

Аннотация. Кристаллические фазы оксида железа (Fe_3O_4 и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), отличающиеся высокими магнитными характеристиками (намагниченность насыщения и коэрцитивная сила) вызывают научный и практический интерес. Несмотря на большое количество известных методов синтеза магнетита, получение эпсилон-фазы по-прежнему остается затруднительным. В данной статье представлены исследования возможности контролируемого получения указанных фаз оксидов железа в едином импульсном высокоэнергетическом процессе плазмодинамического синтеза. Оптимизация параметров процесса позволяет достичь доминирующего выхода каждой из фаз в массовой доле свыше 85 %. Такой управляемый синтез позволяет соответственным образом влиять на изменение магнитных характеристик и магнитное поведение синтезированных дисперсных продуктов.

Ключевые слова: плазма дугового разряда, плазмохимический синтез, оксиды железа, магнитные свойства

Для цитирования: Синтез дисперсных оксидов железа с управляемыми магнитными свойствами в импульсной плазме дугового разряда / И. И. Шаненков, А. И. Циммерман, А. Р. Насырбаев, И. С. Жумабаев, А. С. Ивашутенко, Д. С. Никитин, А. А. Сивков // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2025. Т. 18, № 10. С. 108–119. doi: 10.32603/2071-8985-2025-18-10-108-119.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Original article

Synthesis of Dispersed Iron Oxides with Controlled Magnetic Properties in Pulsed Arc Discharge Plasma

I. I. Shanenkov[✉], A. I. Tsimmerman, A. R. Nassyrbayev, I. S. Zhumabaev,
A. S. Ivashutenko, D. S. Nikitin, A. A. Sivkov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

[✉] shanenkovii@tpu.ru

Abstract. Crystalline phases of iron oxide (Fe_3O_4 and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), characterized by high magnetic characteristics (saturation magnetization and coercive force), attract scientific and practical interest. Despite numerous known methods for the synthesis of magnetite, obtaining the epsilon phase still remains difficult. This paper presents the results demonstrating the possibility of controlled obtaining the considered iron oxide phases in a single pulsed high-energy synthesis process. Optimizing the process parameters results in a dominant yield of each phase at a level exceeded 85 wt. %. Such controlled synthesis provides the corresponding change in magnetic characteristics and magnetic behavior of the synthesized dispersed products.

Keywords: arc discharge plasma, plasma-chemical synthesis, iron oxides, magnetic properties

For citation: Synthesis of Dispersed Iron Oxides with Controlled Magnetic Properties in Pulsed Arc Discharge Plasma / I. I. Shanenkov, A. I. Tsimmerman, A. R. Nassyrbayev, I. S. Zhumabaev, A. S. Ivashutenko, D. S. Nikitin, A. A. Sivkov // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2025. Vol. 18, no. 10. P. 108–119. doi: 10.32603/2071-8985-2025-18-10-108-119.

Conflict of interest. The authors declare no conflicts of interest.

Введение. В последнее время исследователи уделяют особое внимание негидратированным оксидам железа и их различным модификациям в связи с сочетанием превосходных физических свойств [1]. Оксиды железа принято классифицировать в зависимости от валентности. Например, оксид железа (II) FeO с кубической структурой содержит только ионы Fe^{2+} . Модификация Fe_2O_3 , содержащая только ионы Fe^{3+} , считается полиморфной, и в ее структуре принято выделять 5 кристаллических фаз: гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), бета-фаза ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), эпсилон-фаза ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и дзета-фаза ($\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [2]. Последняя модификация, магнетит Fe_3O_4 , характеризуется наличием как ионов Fe^{2+} , так и ионов Fe^{3+} . Наиболее перспективными фазами считаются магнетит и магнетит за счет высокой намагниченности насыщения и суперparamагнитного поведения при малом размере частиц [3], а также гематит, известный как эффективный фотокатализатор [4]. Однако недавние исследования показали, что эпсилон-фаза обладает большой коэрцитивной силой $H_c \approx 25$ кЭ при комнатной температуре и способностью поглощать электромагнитное излучение в диапазоне от 100 до 200 ГГц [5]. Несмотря на имеющиеся исследования, методы синтеза и конечные свойства эпсилон-фазы все еще являются предметом исследований [6].

Одна из ключевых проблем, препятствующих активному исследованию $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, заключается в сложности синтеза, поскольку эпсилон-фаза термодинамически нестабильна и может существовать только в наноразмерном состоянии [7]. При нагревании частицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ агрегируют и легко переходят в гематит за счет низкой поверхностной энергии [8]. Таким образом, синтез эпсилон-фазы с выходом в массовой доле более 70 % большинством известных методов достаточно затруднен, а конечный продукт может содержать другие фазы, что зависит от типа прекурсоров и условий синтеза [9].

В этом случае для получения чистой фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ широкое распространение получили как золь-гель-метод, так и комбинированные золь-гель- и обратномицеллярные методы, поскольку они позволяют осуществлять превращение из одного полиморфа в другой посредством постепенного нагревания в присутствии защитной матрицы, препятствующей агломерации частиц [10]–[12]. Несмотря на широкое распространение, золь-гель-метод имеет свои недостатки [13], ко-

торые вынуждают исследователей искать другие способы получения $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Их не так много из-за жестких требований к условиям синтеза, но можно выделить лазерные методы, включая импульсное лазерное осаждение, лазерно-индукционный пиролиз, соосаждение, облучение γ -лучами, а также синтез посредством термического разложения глинистого минерала нонtronита [14]. Плазменные методы редко упоминаются в литературе применительно к синтезу $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15]. Тем не менее, высокоэнергетические методы можно рассматривать как альтернативу для получения наноразмерных материалов в больших количествах из-за их масштабируемости. Высокоэнергетический плазмодинамический синтез известен своей способностью реализовывать создание уникальных метастабильных фаз, а также многофазного продукта, содержащего $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14].

Таким образом, цель данной статьи заключается в исследовании возможности управления фазовым составом и магнитными свойствами дисперсных продуктов на основе оксидов железа, полученных плазмодинамическим методом с изменением энергетических параметров процесса.

Экспериментальная часть. Изучение закономерностей синтеза дисперсных оксидов железа плазмодинамическим методом осуществлялось в системе (рис. 1), принципиально состоящей:

- 1) из емкостного накопителя энергии (ЕНЭ);
- 2) системы управления и контроля;
- 3) коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с электродами из железа;
- 4) рабочей камеры-реактора (KP).

Существенным преимуществом импульсного источника питания – емкостного накопителя – служит его секционированная конфигурация, что позволяет реализовывать различные режимы электропитания нагрузки – ускорителя. Основные исходные энергетические параметры ЕНЭ могут варьироваться в широких пределах: максимальное зарядное напряжение $U_{\text{зар}}$ – до 5.0 кВ, максимальная емкость $C_{\text{зар}}$ – до 28.8 мФ, а максимальная накапливаемая энергия $W_{\text{зар}}$ – до 360 кДж.

К выводам коллектора ЕНЭ подключается коаксиальный магнитоплазменный ускоритель, который представляет собой нагрузку в цепи разряда конденсаторных батарей. КМПУ предназначен для генерации высокоэнергетических импульсных потоков плазмы и представляет собой разновидность классического Z-пинч-ускорителя эро-

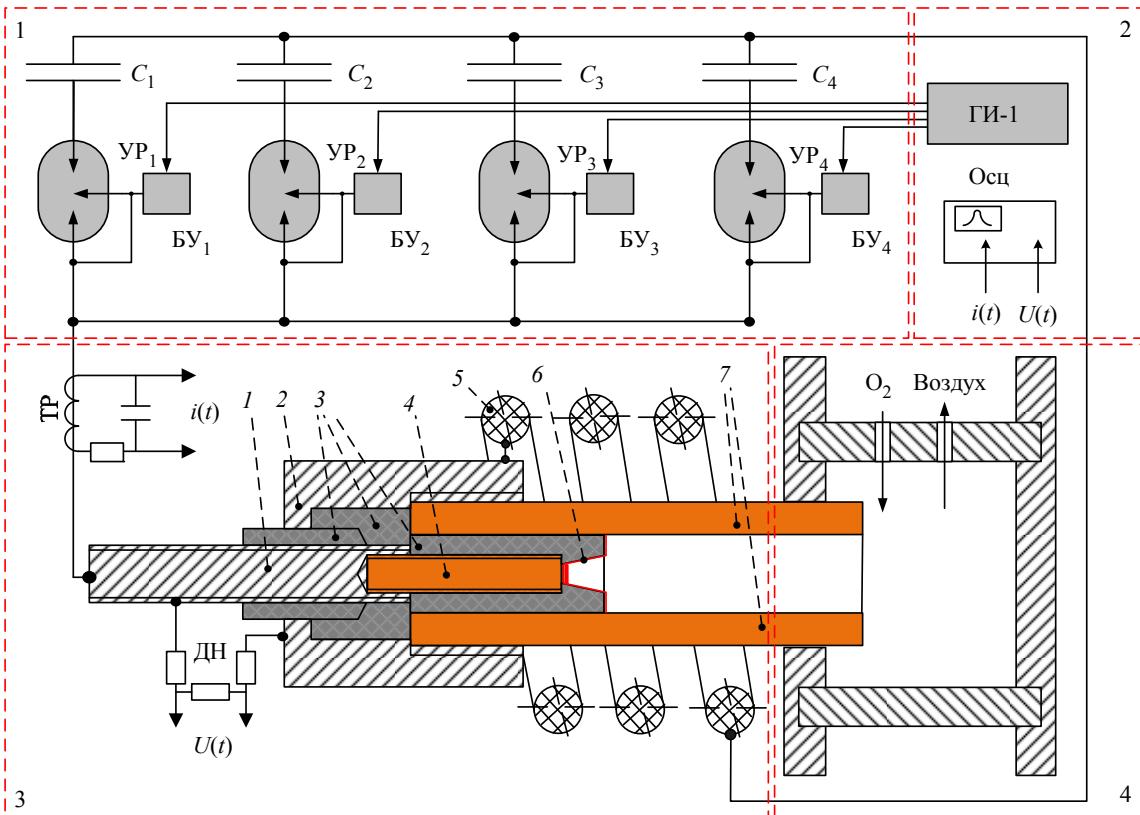


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки плазмодинамического синтеза оксидов железа (1 – центральный электрод, 2 – металлическая обойма, 3 – изоляторы, 4 – стальная вставка/наконечник центрального электрода, 5 – внешняя индукционная система, 6 – разрушаемая перемычка, 7 – стальной электрод-ствол)

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for plasma dynamic synthesis of iron oxides (1 – central electrode, 2 – metal sleeve, 3 – insulators, 4 – steel insert/tip of the central electrode, 5 – external induction system, 6 – destructible jumper, 7 – steel electrode-barrel)

зационного типа с внешней индукционной системой. Электроды КМПУ выполняются из обычной низкоуглеродистой стали марки Ст. 3, которая применяется при изготовлении водопроводных труб, поэтому она повсеместно распространена и относительно дешева. К выводам ускорителя подключается дополнительное регистрирующее оборудование, включая трансформатор Роговского (ТР) и омический делитель напряжения (ДН) для фиксации протекающего импульсного тока $i(t)$ и напряжения $U(t)$ соответственно. Регистрируемые сигналы передаются на пульт управления и контроля, где они обрабатываются и фиксируются с помощью цифровых осциллографов.

КМПУ устанавливается в герметичную КР, оборудованную вакуумной системой и представляющую собой два последовательно соединенных перепускным клапаном 3 объема, называемых основной 1 и буферной 2 камерами (рис. 2). Преимущества такого исполнения продемонстрированы в [16]. Перед проведением экспериментальных исследований осуществляется вакууми-

рование КР с целью удаления воздуха с последующим заполнением основного объема КР ($V_{\text{осн}}$) различными газами при давлениях $p_{\text{осн}}$ от 10^5 до 10^6 Па, например кислородом, азотом или гелием, как по отдельности, так и в виде смесей. Буферный объем ($V_{\text{буф}}$) остается вакуумированным для реализации дифференциально-барической сепарации и выделения высокодисперсной составляющей продуктов после окончания процесса синтеза (рис. 2). Данная процедура позволяет эффективно отделить требуемую наноразмерную составляющую от общей массы порошка, о чем можно судить по микроснимкам характерных фракций.

После сборки системы осуществляют непосредственно процедуру синтеза. При выбранном значении электроемкости $C_{\text{зар}}$ ЕНЭ заряжают до напряжения $U_{\text{зар}}$, что обеспечивает варьирование зарядной энергии $W_{\text{зар}}$. При запуске системы генератор импульсов ГИ-1 подает импульсы на блоки управления (БУ) игнитронными управляемыми

мыми разрядниками (УР), что вызывает их срабатывание, которое сопровождается резким возрастанием напряжения на электродах КМПУ и началом протекания разрядного тока (рис. 3). При достижении током определенного значения плавкая перемычка между центральным электродом и электродом-стволом (графитовый токопроводящий слой) термически разрушается, и в межэлектродном пространстве образуется электродуговой разряд. Происходит резкое снижение напряжения при соответствующем росте тока дугового разряда.

В процессе ускорения плазменной структуры она взаимодействует с внутренней поверхностью электрода-ствола и стальной вставкой центрального электрода, что приводит к электроэррозионной наработке основного материала электродов (железа) за счет высокой температуры ($\sim 10^4$ K) в зонах привязки или замыкания дуги. Эродированный материал вовлекается в движение плазменного потока и выносится в основную камеру-реактор, где он распыляется в газообразной среде и вступает в реакцию с кислородом (вторым не-

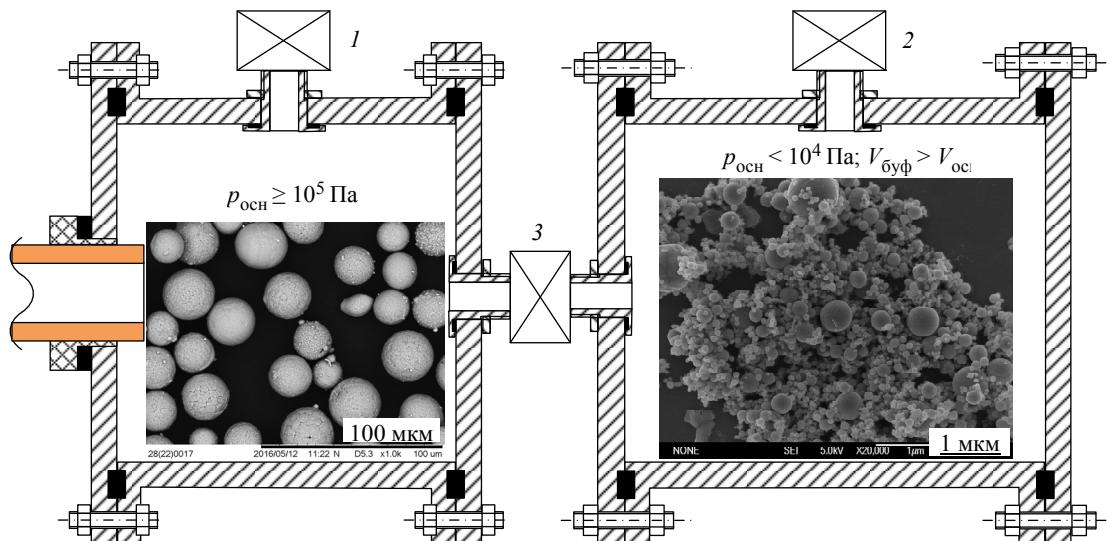


Рис. 2. Принципиальная схема устройства для реализации способа дифференциально-барической сепарации частиц продуктов синтеза и соответствующие SEM-снимки характерных фракций из основной и буферной камер (1 – основная камера, 2 – буферная камера, 3 – перепускной клапан)

Fig. 2. Schematic diagram of the device for implementing the differential-baric separation method to separate the particles of synthesis products and corresponding SEM images of characteristic fractions from the main and buffer chambers (1 – main chamber, 2 – buffer chamber, 3 – bypass valve)

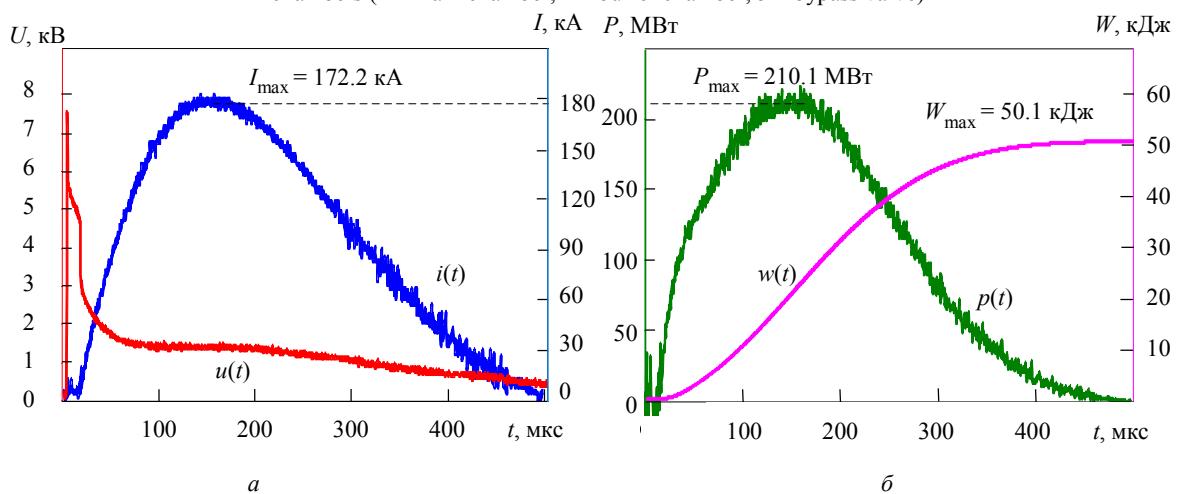


Рис. 3. Характерные осциллограммы рабочего цикла электропитания ускорителя в процессе плазмодинамического синтеза: а – напряжения на электродах $u(t)$ и тока дугового разряда $i(t)$;

б – мощности разряда $p(t)$ и подведенной энергии $w(t)$

Fig. 3. Typical oscilloscopes of the working power supply cycle in the plasma dynamic synthesis process:
a – the voltage $u(t)$ and the arc discharge current $i(t)$; б – the discharge power $p(t)$ and the supplied energy $w(t)$

обходимым прекурсором). В результате плазмохимической реакции образуются кристаллические частицы с достаточно широким распределением по размерам (от десятков нанометров до сотен микрометров). Такой разброс обусловлен переменчивостью условий истечения плазменной струи (температуры и скорости распыления) вследствие апериодического характера дугового разряда, характеризующегося наличием максимума достижимых параметров и постепенным спадом, о чем можно судить по внешнему виду рабочих осцилограмм (рис. 3). Отбор высокодисперсной составляющей осуществляется открытием перепускного клапана и переноса мельчайших синтезируемых частиц в буферный объем вследствие разницы давлений. Разделенные согласно указанной процедуре материалы после естественного осаждения собираются вручную и исследуются независимым образом без дополнительной пробоподготовки.

Фазовый состав синтезируемых материалов анализировался методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (Япония). Исследование полученных рентгеновских дифракций осуществлялся с использованием программного обеспечения «Crystallographica Search-Match» и базы структурных данных PDF4+, а также «PowderCell» для количественного расчета фазового состава. Растровые электронные микроснимки продуктов из основной и буферной камер получены с использованием электронных микроскопов Hitachi TM-3000 (Япония) и JSM-6700F (Япония) соответственно.

Исходя из отмеченных особенностей процесса формирования и истечения плазменной струи в рассматриваемом методе синтеза, логично предположить, что варьирование исходных параметров процесса, а именно его энергетики, должно оказывать первостепенное влияние на фазовый и гранулометрический состав конечных продуктов. В этой связи для демонстрации преимуществ плазмодинамического синтеза в части получения продуктов с управляемым фазовым составом реализована серия экспериментов с варьируемыми начальными зарядными параметрами емкостного накопителя энергии. Для этого осуществлялось практически двукратное изменение зарядной энергии $W_{\text{зар}}$ путем соответствующего увеличения зарядного напряжения $U_{\text{зар}}$ от 2.5 до 3.5 кВ при неизменной величине электроемкости $C_{\text{зар}} = 14.4 \text{ мФ}$. Результаты определения энергетических параметров представлены в табл. 1.

Табл. 1. Энергетические параметры серии экспериментов и результаты количественного расчета фазового состава продуктов синтеза
Tab. 1. Energy parameters of experimental series and calculation results of the phase composition for synthesis products

Номер эксперимента	$C_{\text{зар}}$ мФ	$U_{\text{зар}}$ кВ	$W_{\text{зар}}$ кДж	$I_{\text{макс}}$ кА	$P_{\text{макс}}$ МВт	W кДж	$t_{\text{имп}}$ мкс	$P_{\text{ср}}$ МВт
1	14.4	2.5	45.0	113.8	105.6	24.2	435	55.6
2		2.8	56.5	167.7	190.0	43.0	466	92.3
3		3.0	64.8	172.2	210.1	50.1	436	114.9
4		3.2	73.7	192.1	252.1	57.9	440	131.6
5		3.3	78.4	211.5	265.2	61.8	455	135.8
6		3.5	88.2	233.4	287.4	66.8	445	150.1

Как видно из представленных данных (табл. 1), при практически постоянном времени рабочего импульса электропитания $t_{\text{имп}}$ изменение зарядных параметров накопителя главным образом сказывается на увеличении подведенной и выделившейся энергии в ускорителе W , а также средней мощности разряда $P_{\text{ср}}$. Такое изменение характеристик разряда, в первую очередь, обусловлено ростом амплитуды разрядного тока $I_{\text{макс}}$, что должно очевидным образом сказываться на изменении температуры плазменной структуры и параметрах формирования кристаллических частиц в основной камере. Справедливость данного предположения подтверждается результатами количественного фазового анализа продуктов синтеза из основного объема камеры-реактора, осуществляемого методом Ритвельда на основе расшифровки картин рентгеновской дифракции. Характерная дифрактограмма продукта плазмодинамического синтеза, полученного при $W_{\text{зар}} = 73.7 \text{ кДж}$ (табл. 1), с идентифицированными максимумами с указанием индексов Миллера и результатами количественного расчета приведена на рис. 4. Из рисунка видно, что реализация предложенного метода, основанного на использовании импульсной плазмы дугового разряда, приводит к формированию гетерофазного продукта, содержащего 3 кристаллических фазы оксида железа: кубический магнетит Fe_3O_4 (наиболее близкая структурная модель в базе данных PDF4: № 88-315), ромбоэдрический гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (структурная модель № 79-7) и орторомбическая эпсилон-фаза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (структурная модель № 76-8881). Данные о фазовом составе продуктов из основного и буферного объемов камеры-реактора, полученных в указанной серии экспериментов, приведены в табл. 2.

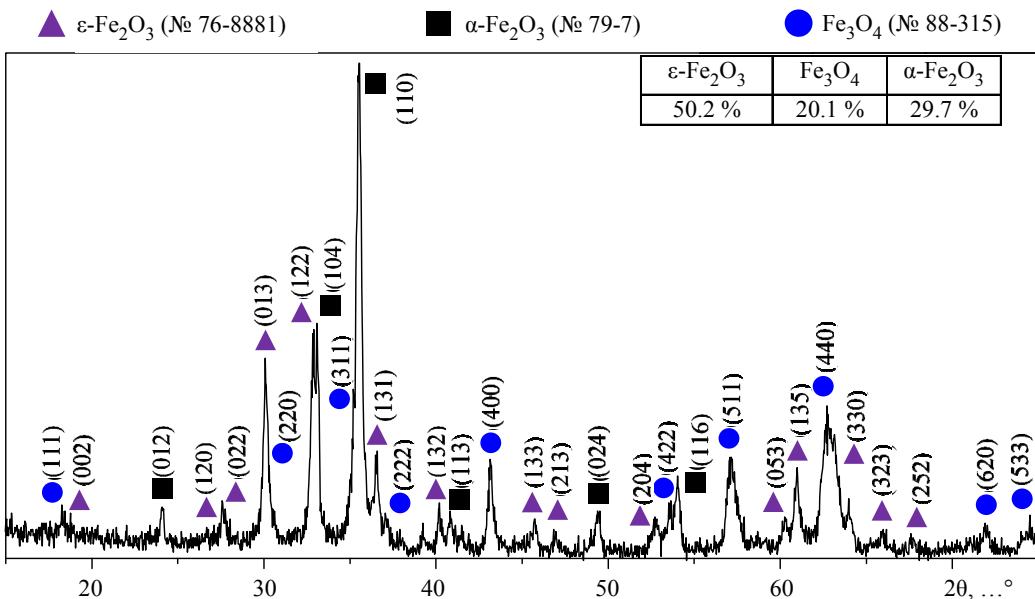


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма (θ – угол дифракции) гетерофазного продукта плазмодинамического синтеза, полученного при величине $W_{\text{зар}} = 73.7 \text{ кДж}$

Fig. 4. X-ray diffraction pattern (θ – diffraction angle) of a heterophase plasma dynamic synthesis product obtained at $W_{\text{ch}} = 73.7 \text{ kJ}$

Табл. 2. Данные количественного рентгенофазового анализа продуктов плазмодинамического синтеза

из основной и буферной камер и результаты измерений основных магнитных характеристик

Tab. 2. Data of quantitative X-ray phase analysis for plasma dynamic synthesis products from the main and buffer chambers and results of measurements of the main magnetic characteristics

Номер эксперимента	Массовая доля компонентов фазового состава, %						Магнитные характеристики	
	Основная камера			Буферная камера			H_c , кЭ	σ_s , Гс · см ³ /Г
	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
1	5.1	74.4	20.5	23.1	64.7	12.2	0.14	65.8
2	30.8	41.9	27.3	54.2	32.6	13.3	0.15	57.9
3	40.5	30.4	29.1	62.6	26.0	11.4	0.18	48.8
4	50.2	20.1	29.7	84.8	3.7	11.5	0.20	31.9
5	52.7	14.1	33.2	87.9	1.1	11.0	1.00	16.0
6	62.6	4.8	32.6	90.2	0.0	9.8	2.03	12.7

Ранее показано, что магнетит преимущественно содержится в структуре полых сферических частиц размерами более 1 мкм, которые преимущественно формируются в условиях недостатка кислорода или при снижении скорости плазменного потока на «хвосте» импульса разрядного тока. Эпсилон-фаза, согласно имеющимся представлениям [7], может существовать только в виде наноразмерных частиц до 200 нм. В процессе плазмодинамического синтеза такие условия формируются при достижении амплитудных значений тока дугового разряда, обеспечивая наибольшую скорость кристаллизации ($> 10^8 \text{ К/с}$) и распыления ($> 1 \text{ км/с}$), что благоприятно сказывается на формировании именно данной структурной модификации оксида железа [17]. Таким образом, варьирование энергетических параметров и соответственное изменение амплитуды разрядного тока играют первостепен-

ную роль в наблюдаемом увеличении содержания $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (массовая доля от 0 до ~63 %) при повышении $W_{\text{зар}}$. Гематит в рассматриваемом процессе, по всей видимости, формируется вследствие воздействия остаточного тепла от протекания плазменного потока на уже распыленные и кристаллизовавшиеся частицы при остывании камеры-реактора, поскольку представляет собой самую термодинамически стабильную фазу системы «железо–кислород» [7].

Установленная особенность продуктов синтеза, заключающаяся в наличии двух характерных фракций (микронной с преобладанием частиц Fe_3O_4 и ультрадисперской с преобладанием частиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), послужила основой для разработки способа дифференциально-барической сепарации, суть которой состоит в открытии перепускного газового клапана через 10 с после окончания процесса синтеза и перекачивании мелко-

дисперсной фракции в буферную камеру до полного выравнивания давлений. Таким образом, частицы с размером более 1 мкм осаждаются на дне основной камеры после окончания протекания плазмохимических реакций, а мелкая фракция осаждается в течение около 1 ч в буферной камере, как это видно из SEM-изображений на рис. 2.

Эффективность такого метода разделения и возможность увеличения выхода фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показана с помощью сравнительного анализа дифрактограмм продуктов из основной и буферной камер (рис. 5), полученных в следующих условиях: $U_{\text{зар}} = 3.5$ кВ; $C_{\text{зар}} = 14.4$ мФ; $W_{\text{зар}} = 88.2$ кДж. Фазовый состав продукта в основной камере ожидаемо остался на том же уровне (в массовой доле ~63 %), что и для порошка, полученного в условиях отсутствия дифференциально-барической сепарации. Главным эффектом использования последней стало увеличение выхода $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в массовой доле до ~90 % в буферной камере, что трудно достичь с помощью других известных методов, за исключением золь-гель-метода, комбинированного золь-гель-метода и метода обратных мицелл. Практическое отсутствие отражений Fe_3O_4 на рентгеновской дифрактограмме продукта из буферной камеры согласуется с ранее обнаруженным фактом преимущественного присутствия магнетита

в составе полых сферических частиц размерами более 1 мкм.

Продемонстрированная возможность управления фазовым составом в зависимости от условий синтеза и выделения высокодисперсной фракции с преимущественным содержанием эпсилон-фазы оксида железа должна сказываться и на конечных магнитных свойствах данных продуктов. Для проведения магнитных измерений из полученной партии порошков были отобраны образцы с различным соотношением основных синтезируемых фаз: от максимального содержания магнетита (порошок из основной камеры, эксп. № 1) до преобладания эпсилон-фазы (порошки из буферной камеры, полученные в эксп. № 5 и 6). Также исследованы гетерофазные продукты синтеза из основной камеры с различным соотношением кристаллических фаз (эксп. № 2–4). Сведения о фазовом составе исследуемых образцов и результатах измерения магнитных характеристики приведены в табл. 2. Магнитные измерения проводились с использованием вибрационного магнитометра VSM 250 в максимальном магнитном поле до 20 кЭ с использованием эпоксидных компаундов, наполненных опытными в массовом соотношении 1:1. Такая конфигурация исследуемых образцов позволяет получить интегральные данные для большого массива частиц.

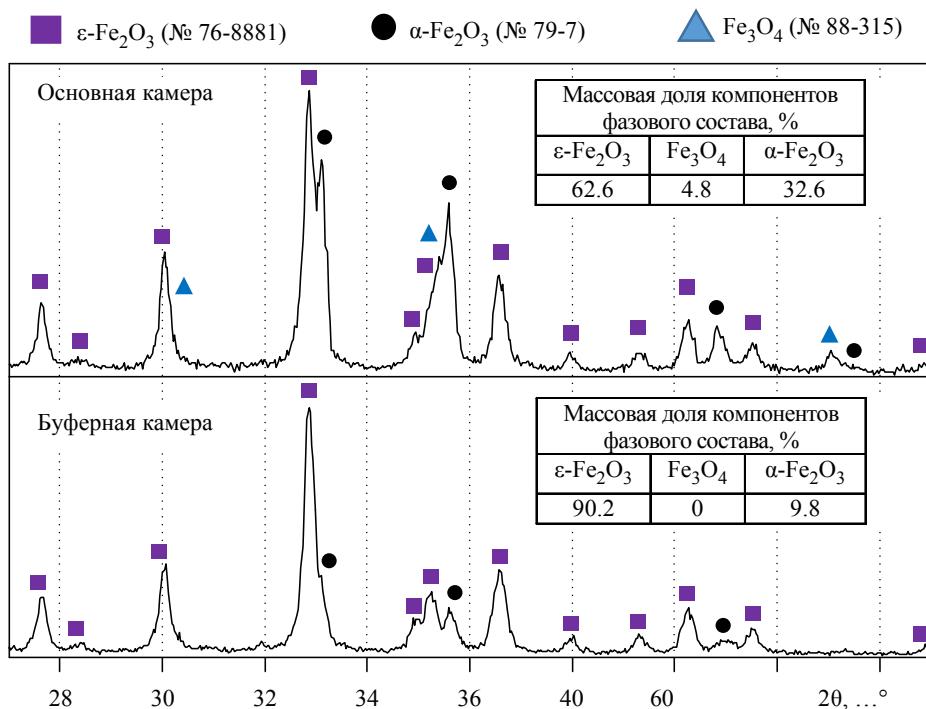


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы продуктов плазмодинамического синтеза из основной и буферной камер, полученных при реализации метода дифференциально-барической сепарации

Fig. 5. XRD patterns of plasma dynamic synthesis products from the main and buffer chambers obtained by implementing the differential pressure separation method

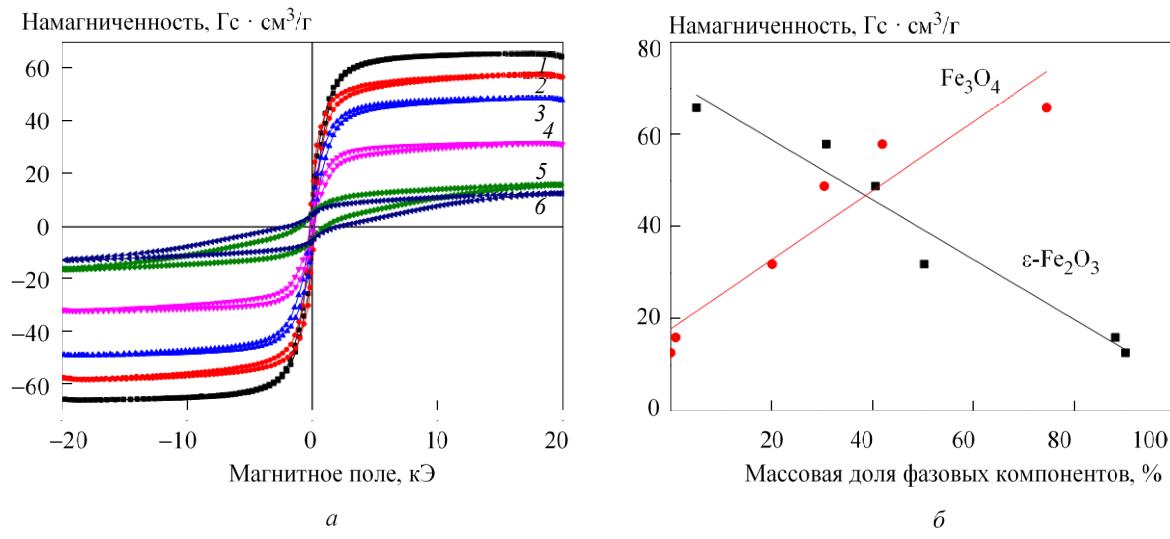


Рис. 6. а – результаты оценки магнитных свойств порошкообразных продуктов плазмодинамического синтеза различного фазового состава (номера соответствуют номерам в табл. 2: 1–4 – продукты из основной камеры; 5, 6 – из буферной); б – зависимость намагниченности насыщения σ_s от содержания кристаллических фаз $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в продуктах плазмодинамического синтеза

Fig. 6. а – results of studying magnetic properties for plasma dynamic synthesis products with different phase composition (numbers correspond to numbers in tabl. 2: 1–4 – products from the main chamber; 5, 6 – from the buffer chamber); б – dependences of saturation magnetization σ_s on the content of crystalline phases $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 in plasma dynamic products

На рис. 6, а представлены петли гистерезиса измеряемых образцов, фазовый состав которых соответствует номерам, указанным в табл. 2. Видно, что с увеличением содержания магнетита и снижением количества $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается рост намагниченности насыщения σ_s , причем при максимальном содержании Fe_3O_4 значение этой величины достигает $\sim 65 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (табл. 2). Рост массовой доли эпсилон-фазы приводит к снижению величины намагниченности насыщения до $\sim 13 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, что, согласно имеющейся литературе, характерно для этой фазы [7].

При этом наблюдается значительный рост коэрцитивной силы H_c до 2 кЭ при содержании эпсилон фазы 90 %. Стоит отметить, что сравнение образцов № 5 и 6 показало двукратное возрастание коэрцитивной силы даже при увеличении чистоты выхода $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ всего на 2 % по массе. Это дает основание предполагать, что при дальнейшем повышении чистоты продукта возможно достичь значений 20 кЭ, получаемых при синтезе эпсилон фазы золь-гель-методом [7].

Подробное изучение данных табл. 2 позволило установить зависимости между соотношением кристаллических фаз магнетита и эпсилон-фазы в образцах и их намагниченностью насыщения. Данные зависимости представлены на рис. 6, б.

Как можно видеть, они носят практически линейный характер, что позволяет установить принципиальную возможность регулирования намагниченности насыщения порошкообразных гетерофазных продуктов, изменяя их фазовый состав, определяемый начальными условиями синтеза.

Заключение. В результате проведенных исследований продемонстрирована возможность управляемого плазмодинамического синтеза дисперсных оксидов железа с различным фазовым составом с преимущественным содержанием кристаллических фаз $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 с помощью изменения энергетических параметров электропитания ускорителя и реализации дифференциальной барической сепарации для выделения высокодисперсной составляющей продуктов после окончания процесса синтеза. Варьирование содержания указанных магнитных фаз ожидаемо влияет на конечные магнитные характеристики гетерофазных продуктов. Преобладание магнетита приводит к росту намагниченности насыщения, в то время как доминирование эпсилон-фазы приводит к росту коэрцитивной силы. Установлена линейная зависимость намагниченности насыщения от содержания эпсилон-фазы и магнетита в образцах, позволяющая предполагать возможность получения дисперсных продуктов с заданными магнитными свойствами, изменения условия синтеза.

Список литературы

1. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy / S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet // J. of Materials Chem. 2004. Vol. 14, no. 14. P. 2161–2175. doi: 10.1039/b402025a.
2. Zeta- Fe_2O_3 —A new stable polymorph in iron (III) oxide family / J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshihiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. Zbořil // Sci. Reports. 2015. Vol. 5, no. 1. P. 15091.
3. Synthesis and characterization of stable iron oxide nanoparticle with amino covalent binding on the surface for biomedical application / M. Singh, N. Sviridenkova, T. Nazamov, A. Savchenko, I. Shetinin, A. Majouga // J. of Cluster Sci. 2016. Vol. 27, no. 4. P. 1383–1393. doi: 10.1007/s10876-016-1007-x.
4. Dendritic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposites with improved visible light photocatalytic activity / X. Li, H. Lin, X. Chen, H. Niu, J. Liu, T. Zhang, F. Qu // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18, no. 13. P. 9176–9185. doi: 10.1039/c5cp06681f.
5. Mesoscopic bar magnet based on $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hard ferrite / S. I. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshihiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umetsu, K. Nakagawa, H. Tokoro // Sci. Reports. 2016. Vol. 6, no. 1. P. 27212. doi: 10.1038/srep27212.
6. Dmitriev A. I. Temporal stability of magnetization of $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ nanoparticles // Techn. Phys. Lett. 2018. Vol. 44, no. 2. P. 137–140. doi: 10.1134/S1063785018020207.
7. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling / J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S. I. Ohkoshi // Chem. of Materials. 2010. Vol. 22, no. 24. P. 6483–6505.
8. Stabilization of metastable phases in spatially restricted fields: the case of the Fe_2O_3 polymorphs / M. Gich, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, C. Bonafos, E. Snoeck // Faraday Discussions. 2007. Vol. 136. P. 345–354. doi: 10.1039/B616097B.
9. Formation of nanoparticles of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ from yttrium iron garnet in a silica matrix: An unusually hard magnet with a Morin-like transition below 150 K / M. Kurmoo, J. L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orléans, S. Vilminot, C. Estournès, D. Niznansky // Chem. of materials. 2005. Vol. 17, no. 5. P. 1106–1114. doi: 10.1021/cm0482838.
10. Influence of annealing treatment on magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and formation of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase / V. N. Nikolić, M. Tadić, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjetićanin, V. Spasojević // Ceramics Intern. 2017. Vol. 43, no. 3. P. 3147–3155. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.132.
11. Re-formation of metastable $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in post-annealing of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanostructure: Synthesis, computational particle shape analysis in micrographs and magnetic properties / V. N. Nikolic, V. Spasojevic, M. Panjan, L. Kopanja, A. Mrakovic, M. Tadic // Ceramics Intern. 2017. Vol. 43, no. 10. P. 7497–7507. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.030.
12. Direct observation of chemical conversion from Fe_3O_4 to $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by a nanosize wet process / H. Tokoro, W. Tarora, A. Namai, M. Yoshihiyo, S. I. Ohkoshi // Chem. of Materials. 2018. Vol. 30, no. 9. P. 2888–2894. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03708.
13. Nanowire Structural Evolution from Fe_3O_4 to $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Y. Ding, J. R. Morber, R. L. Snyder, Z. L. Wang // Advanced Functional Materials. 2007. Vol. 17, no. 7. P. 1172–1178. doi: 10.1002/adfm.200601024.
14. High-energy plasma dynamic synthesis of multi-phase iron oxides containing Fe_3O_4 and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with possibility of controlling their phase composition / I. Shanenkov, A. Sivkov, A. Ivashutenko, T. Medvedeva, I. Shchetinin // J. of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 774. P. 637–645. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.019.
15. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized in atmospheric-pressure microwave torch / B. David, N. Pizúrová, P. Synek, V. Kudrle, O. Jašek, O. Schneeweiss // Materials Lett. 2014. Vol. 116. P. 370–373. doi: 10.1016/j.matlet.2013.11.057.
16. Пат. 2752330 (RU). Способ получения нанокристаллической эпсилон-фазы оксида железа / И. И. Шаненков, А. А. Сивков, А. И. Циммерман, Д. С. Никитин, А. С. Ивашутенко. Заявл. 27.01.21; опубл. 26.07.21, Бюл. № 21. 13 с.
17. Optimizing the process of plasma dynamic synthesis for increasing the yield and purity of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase / I. Shanenkov, A. Sivkov, A. Ivashutenko, M. Gukov, W. Han // J. of Phys.: Conf. Series. 2019. Vol. 1393, no. 1. P. 012128. doi: 10.1088/1742-6596/1393/1/012128.

Информация об авторах

Шаненков Иван Игоревич – канд. техн. наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия.

E-mail: shanenkovii@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Циммерман Александр Игоревич – канд. техн. наук, ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия.

E-mail: alextsimmer@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0008-9474-7899>

Насырбаев Артур Ринатович – ассистент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия.

E-mail: arn1@tpu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Жумабаев Искандер Сабитович – аспирант отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия.

E-mail: isz6-24@yandex.ru

Ивашутенко Александр Сергеевич – канд. техн. наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия.

E-mail: ivashutenko@tpu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6513-5438>

Никитин Дмитрий Сергеевич – канд. техн. наук, доцент отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия.

E-mail: nikitindmsr@tpu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5015-6092>

Сивков Александр Анатольевич – д-р техн. наук, профессор отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия.

E-mail: sivkov@tpu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7685-5502>

Вклад авторов

Шаненков И. И. – идея научного исследования, подготовка обзора литературы и написание статьи.

Циммерман А. И. – обработка экспериментальных данных, подготовка статьи.

Насырбаев А. Р. – проведение серии экспериментов, обработка экспериментальных данных.

Жумабаев И. С. – проведение серии экспериментов.

Ивашутенко А. С. – идея научного исследования, аналитические исследования.

Никитин Д. С. – критический пересмотр статьи с внесением ценных замечаний, аналитические исследования.

Сивков А. А. – идея научного исследования.

References

1. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy / S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet // J. of Materials Chem. 2004. Vol. 14, no. 14. P. 2161–2175. doi: 10.1039/b402025a.
2. Zeta- Fe_2O_3 -A new stable polymorph in iron (III) oxide family / J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. Zbořil // Sci. Reports. 2015. Vol. 5, no. 1. P. 15091.
3. Synthesis and characterization of stable iron oxide nanoparticle with amino covalent binding on the surface for biomedical application / M. Singh, N. Sviridenko, T. Nazarov, A. Savchenko, I. Shetinin, A. Majouga // J. of Cluster Sci. 2016. Vol. 27, no. 4. P. 1383–1393. doi: 10.1007/s10876-016-1007-x.
4. Dendritic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposites with improved visible light photocatalytic activity / X. Li, H. Lin, X. Chen, H. Niu, J. Liu, T. Zhang, F. Qu // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18, no. 13. P. 9176–9185. doi: 10.1039/c5cp06681f.
5. Mesoscopic bar magnet based on $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hard ferrite / S. I. Ohkoshi, A. Namai, T. Yamaoka, M. Yoshikiyo, K. Imoto, T. Nasu, S. Anan, Y. Umeta, K. Nakagawa, H. Tokoro // Sci. Reports. 2016. Vol. 6, no. 1. P. 27212. doi: 10.1038/srep27212.
6. Dmitriev A. I. Temporal Stability of Magnetization of $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ Nanoparticles // Techn. Phys. Lett. 2018. Vol. 44, no. 2. P. 137–140. doi: 10.1134/S1063785018020207.
7. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling / J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, S. I. Ohkoshi // Chem. of Materials. 2010. Vol. 22, no. 24. P. 6483–6505.

8. Stabilization of metastable phases in spatially restricted fields: the case of the Fe_2O_3 polymorphs / M. Gich, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, C. Bonafo, E. Snoeck // Faraday Discussions. 2007. Vol. 136. P. 345–354. doi: 10.1039/B616097B.
9. Formation of nanoparticles of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ from yttrium iron garnet in a silica matrix: An unusually hard magnet with a Morin-like transition below 150 K / M. Kurmoo, J. L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orléans, S. Vilminot, C. Estournès, D. Niznansky // Chem. of Materials. 2005. Vol. 17, no. 5. P. 1106–1114. doi: 10.1021/cm0482838.
10. Influence of annealing treatment on magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and formation of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase / V. N. Nikolić, M. Tadić, M. Panjan, L. Kopanja, N. Cvjetićanin, V. Spasojević // Ceramics Intern. 2017. Vol. 43, no. 3. P. 3147–3155. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.132.
11. Re-formation of metastable $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in post-annealing of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanostructure: Synthesis, computational particle shape analysis in micrographs and magnetic properties / V. N. Nikolic, V. Spasojevic, M. Panjan, L. Kopanja, A. Mrakovic, M. Tadic // Ceramics Intern. 2017. Vol. 43, no. 10. P. 7497–7507. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.030.
12. Direct observation of chemical conversion from Fe_3O_4 to $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by a nanosize wet process / H. Tokoro, W. Tarora, A. Namai, M. Yoshiaki, S. I. Ohkoshi // Chem. of Materials. 2018. Vol. 30, no. 9. P. 2888–2894. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03708.
13. Nanowire structural evolution from Fe_3O_4 to $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Y. Ding, J. R. Morber, R. L. Snyder, Z. L. Wang // Advanced Functional Materials. 2007. Vol. 17, no. 7. P. 1172–1178. doi: 10.1002/adfm.200601024.
14. High-energy plasma dynamic synthesis of multi-phase iron oxides containing Fe_3O_4 and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with possibility of controlling their phase composition / I. Shanenkov, A. Sivkov, A. Ivashutenko, T. Medvedeva, I. Shchetinin // J. of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 774. P. 637–645. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.019.
15. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized in atmospheric-pressure microwave torch / B. David, N. Pizúrová, P. Synek, V. Kudrle, O. Jašek, O. Schneeweiss // Materials Lett. 2014. Vol. 116. P. 370–373. doi: 10.1016/j.matlet.2013.11.057.
16. Pat. 2752330 (RU). Sposob poluchenija nanokristallicheskoy jepsilon-fazy oksida zheleza / I. I. Shanenkov, A. A. Sivkov, A. I. Cimmerman, D. S. Nikitin, A. S. Ivashutenko. Zajavl. 27.01.21; opubl. 26.07.21, Bjul. No. 21. 13 s. (In Russ.)
17. Optimizing the process of plasma dynamic synthesis for increasing the yield and purity of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase / I. Shanenkov, A. Sivkov, A. Ivashutenko, M. Gukov, W. Han // J. of Physics: Conf. Series. 2019. Vol. 1393, no. 1. P. 012128. doi: 10.1088/1742-6596/1393/1/012128.

Information about the authors

Ivan I. Shanenkov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering. National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av., 30, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: shanenkovii@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Aleksandr I. Tsimmerman – Cand. Sci. (Eng.), Teaching Assistant, Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering. National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av., 30, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: alextsimmer@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0008-9474-7899>

Artur R. Nassyrbayev – assistant, Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering. National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av., 30, Tomsk, 634050, Russia.
E-mail: arn1@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4761-8863>

Iskander S. Zhumabaev – postgraduate student, Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering. National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av., 30, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: isz6-24@yandex.ru

Aleksandr S. Ivashutenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering. National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av., 30, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: ivashutenko@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6513-5438>

Dmitry S. Nikitin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering. National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av., 30, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: nikitindmsr@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5015-6092>

Aleksandr A. Sivkov – Dr Sci. (Eng.), Professor, Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering. National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Av., 30, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: sivkov@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7685-5502>

Contribution of the authors

Shanenkov I. I. – idea of scientific research, literature review and writing the article.

Tsimmerman A. I. – processing experimental data, preparing the article.

Nassyrbayev A. R. – performing a series of experiments, processing experimental data.

Zhumabaev I. S. – performing a series of experiments.

Ivashutenko A. S. – idea of scientific research, analytical studies.

Nikitin D. S. – critical revision of the article with valuable comments, analytical studies.

Sivkov A. A. – idea of scientific research.

Статья поступила в редакцию 15.08.2025; принята к публикации после рецензирования 05.10.2025; опубликована онлайн 30.12.2025.

Submitted 15.08.2025; accepted 05.10.2025; published online 30.12.2025.