

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
НАБЕРЕЖНОЧЕЛНИНСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УДК 537.622.6+621.793

На правах рукописи

Катасонов Павел Андреевич

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ФЕРРОПОРОШКА
ПРИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ
УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ**

Специальность

05.16.09 – «Материаловедение (в машиностроении)»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Набережные Челны 2015

Работа выполнена на кафедре «Материалов, технологии и качества» Набережночелнинского института (филиала) ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Электроэнергетики и электротехники» Набережночелнинского института (филиала) ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Шакиров Юнус Идрисович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материаловедения и физики металлов» Уфимского государственного авиационного технического университета (г. Уфа)
Зарипов Наиль Гарифьянович

доктор технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем Физико-технического института Уральского отделения РАН (г. Ижевск)
Ляхович Алевтина Михайловна

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет»

Защита состоится «23» октября 2015 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.081.31 в при ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 423810, Татарстан, г. Набережные Челны, пр. Мира, 13А, Набережночелнинский институт (филиал) ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», УЛК-5, ауд.309.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Набережночелнинского института (филиала) ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 423810, Татарстан, г. Набережные Челны, пр. Мира, 68/19, диссертационный совет Д 212.081.31.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.081.31



кандидат технических наук, доцент
Мавлеев Ильдус Рифович

Введение

Актуальность. Ферропорошки на основе магнетита, маггемита, а также ферритов других металлов, благодаря уникальности свойств, широко применяются в машиностроении. Магнитные свойства ферропорошков обеспечивают им применение при изготовлении элементов высокочастотных магнитопроводов и СВЧ трактов, а сравнительно высокая электропроводность и исключительная стойкость к анодному растворению – при изготовлении нерасходуемых электродов для электрохимической промышленности и систем катодной защиты от коррозии с наведенным током, а также теплозащитных, коррозионно-стойких и радиопоглощающих покрытий.

Развитие современной техники ставит задачу постоянного улучшения эксплуатационных и технологических характеристик ферропорошков. Основным недостатком таких материалов является неоднородность химического состава вследствие возникновения в их структуре включений из непрореагировавшего сырья. Представляет интерес решение данной проблемы за счет получения ферропорошков плазменно-электролитическим диспергированием углеродистых сталей, поскольку данный процесс характеризуется простотой реализации, дешевизной и доступностью исходных материалов, широкими возможностями по автоматизации, а также высокими скоростями протекания химических реакций, что способствует формированию однородной структуры ферропорошков.

В диссертационной работе приведены результаты экспериментального исследования по получению ферропорошков плазменно-электролитическим диспергированием углеродистых сталей и изучению их свойств для использования этого материала при изготовлении изделий точного и химического машиностроения. Проводилось также исследование генераторов низкотемпературной плазмы с электролитическим катодом, поскольку они находят применение при обработке деталей из металлов и полимеров, в спектральном анализе растворов и получении оксидных материалов.

Диссертация выполнена в рамках научно-исследовательской работы по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (56 очередь – мероприятие 1.4) по теме «Диагностика композитных наноматериалов и наноструктур» в ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» соглашение на предоставление гранта № 14.В37.21.2064 от 28 ноября 2012 г.

Цель работы: экспериментальное исследование режимов плазменно-электролитического диспергирования углеродистых сталей для формирования ферропорошка с заданными структурой, составом и свойствами.

Задачи работы:

1. Исследовать влияние состава исходных материалов и электрических параметров разряда с электролитическим катодом на

особенности протекания и производительность процесса формирования ферропорошка.

2. Провести анализ кристаллической структуры, фазового и химического состава, а также статических и динамических магнитных характеристик ферропорошка различных размерных фракций.

3. Установить основные закономерности процесса плазменно-электролитического диспергирования углеродистых сталей для формирования ферропорошка с заданными гранулометрическим составом и требуемой производительностью.

4. Определить электрохимические характеристики нерасходуемых электродов, полученных газотермическим напылением ферропорошка на подложку из титана.

Объектом исследования является ферропорошок, полученный плазменно-электролитическим диспергированием углеродистых сталей.

Предметом исследования являются структура, химический и фазовый состав, магнитные и электрохимические свойства получаемого ферропорошка, а также изделий из него.

Научная новизна:

1. Выявлено, что регулирование температурного режима процесса плазменно-электролитического диспергирования углеродистых сталей позволяет формировать ферропорошки с заданными структурой, составом и свойствами, а также с необходимой производительностью. При варьировании температуры в диапазоне 1340 – 1534 °С средний размер частиц изменяется от 50 до 160 мкм, соотношение $Fe(II):Fe(III)$ – от 0.43 до 0.51, а удельная производительность – от 20 до 100 г/(кВт·ч).

2. Установлена связь структуры и магнитных свойств различных размерных фракций ферропорошка, получаемого плазменно-электролитическим диспергированием углеродистых сталей. Выявлено, что уменьшение диаметра его частиц от 160 до 50 мкм сопровождается увеличением объемной доли однодоменных кристаллитов с размером не менее 20 нм. Это приводит к росту величины эффективного поля магнитной анизотропии от -1.0 до 2.2 кЭ, а также снижению намагниченности насыщения и начальной магнитной проницаемости с 86 до 82 Гс·см³/г и с 4.98 до 3.68 соответственно, что обуславливает расширение рабочего частотного диапазона с 1 до 10 ГГц.

3. Разработан метод управления качеством функциональных газотермических покрытий нерасходуемых электродов ферропорошком, полученным плазменно-электролитическим диспергированием углеродистых сталей. Данный метод основан на изменении соотношения $Fe(II):Fe(III)$ в составе ферропорошка от 0.43 до 0.51, что позволяет воздействовать на величины удельного электрического сопротивления и скорости анодного растворения напыляемых покрытий в диапазонах 10 – 2·10³ МОм·м и 0.025 – 0.035 кг/(А·год) соответственно.

Практическая значимость:

1. Выявлены основные закономерности процесса плазменно-электролитического диспергирования углеродистых сталей, что позволяет осуществлять научно-обоснованный выбор исходных материалов, составов электролита, а также электрических параметров разряда с электролитическим катодом для получения ферропорошка с заданными свойствами и с требуемой производительностью.

2. Установлены статические и динамические магнитные характеристики получаемого ферропорошка, определяющие область применения данного материала для изготовления компонентов высокочастотных магнитных систем, радиопоглощающих покрытий и элементов СВЧ трактов.

3. Получены функциональные газотермические покрытия нерасходуемых электродов из ферропорошка на подложке из титана с низким удельным сопротивлением и высокой анодной стойкостью для электролизеров, гальванических ванн и систем катодной защиты с наведенным током.

4. Показана способность ферропорошка выступать в качестве регенируемого сорбента для очистки воды от загрязнения тяжелыми металлами, а также концентрирования растворов с целью повышения чувствительности методов химического анализа.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования влияния состава исходных материалов и электрических параметров разряда на производительность и гранулометрический состав ферропорошков, получаемых плазменно-электролитическим диспергированием углеродистых сталей.

2. Результаты экспериментального исследования взаимодействия ферропорошков с водными растворами электролитов.

3. Физико-химические основы выбора температурного режима плазменно-электролитического диспергирования для получения ферропорошков с заданными свойствами.

4. Зависимость магнитных, электрических и электрохимических свойств ферропорошков различных размерных фракций от структуры, а также фазового и химического состава.

5. Метод управления качеством газотермических покрытий нерасходуемых анодов из ферропорошков.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современного измерительного оборудования и апробированных методик измерения, а также математических методов метрологической обработки результатов. Контроль достоверности полученных данных также проводился посредством параллельных измерений с применением альтернативных методик и сопоставлением с результатами, опубликованными другими исследователями.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в создании экспериментальной электротермической установки с электролитическим катодом, а также в постановке задач исследования, формировании образцов исследуемого материала, планировании и подготовке экспериментов, получении большей части экспериментальных данных, их интерпретации, анализе, систематизации.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научно-практических конференциях: IV международная научно-практическая конференция «Достижения Вузовской науки» (Новосибирск, 2013), X международная научно-практическая конференция «Современное состояние естественных и технических наук» (Москва, 2013), X международная научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки» (Москва, 2013), Международная научно-практическая конференция «Технические науки: прошлое, настоящее, будущее» (Уфа, 2014), Итоговая научная конференция профессорско-преподавательского состава КФУ (Набережные Челны, 2014), Международная научно-практическая конференция «Тенденции развития технических наук» (Уфа, 2014), Международная научно-практическая конференция «Теоретические и практические аспекты технических наук» (Уфа, 2014).

Публикации

Основное содержание работы отражено в 17 статьях, 8 из которых опубликовано в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 1 статья в журнале, входящем в базу данных Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка использованной литературы. Общий объём составляет 121 страниц машинописного текста, включая 36 рисунков и 13 таблиц. Список используемой литературы содержит 132 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы и поставлены цель и задачи диссертации. Приведены основные результаты исследования и положения, составляющие научную и практическую значимость диссертационной работы, а также кратко изложено содержание её последующих глав.

В первой главе приведен аналитический обзор литературных данных о характеристиках ферропорошков, получаемых в различных физико-химических процессах, а также об областях их применения в машиностроении. Показано, что процессы с использованием источников концентрированных потоков энергии характеризуются значительной гибкостью управления и возможностью формирования материалов с более высокими показателями качества. Большое внимание среди таких источников привлекают генераторы низкотемпературной плазмы с электролитическим

катодом и металлическим анодом, основной вклад в исследование которых сделали Е. Е. Аверьянов, А. Б., Белкин, М. Р. Вэбб, А. Ф. Гайсин, Дж. Губкин, Г. Ю. Даутов, И. А. Максимов, П. Мезеи, В. А. Титов, Т. Церфалви, Ю. И. Шакиров и др. Указывается, что применение метода плазменно-электролитического диспергирования углеродистых сталей может способствовать получению ферропорошков с высокими эксплуатационными и технологическими свойствами.

На основании проведенного обзора и анализа литературных данных сформулированы задачи работы.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования. Показано устройство экспериментальной электротермической установки с электролитическим катодом, предназначенной для получения ферропорошков. Приведен перечень применяемого измерительного и аналитического оборудования.

В качестве исходных материалов для получения ферропорошка использовались углеродистые стали марок 10, 45, 60, У10, состав которых определялся на атомно-эмиссионном спектрометре ДФС-51 в соответствии с ГОСТ 18895-97. Электрические параметры процесса синтеза контролировались приборами МУ68. Температура анода измерялась пирометром ADA TemPro 1600, а также термопарами ТХА и ТВР.

Гранулометрический анализ ферропорошков проводился на ситовом анализаторе А-30 согласно ГОСТ 18318-94. Для измерения массы образцов использовались аналитические весы Ohaus Adventurer pro AV2264.

Микроскопические исследования проводились на световом микроскопе Микромед МЕТ, а также растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss EVO-40. Для волнометрических исследований по ГОСТ 23401-90 применялся БЭТ-анализатор Nova-1000E. Рентгенодифракционный анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Для термических исследований применялся прибор Netzsch STA 409 PC Luxx. Магнитные свойства исследовались измерительными комплексами Н-04 и Магнито оригинальной конструкции, а также радиоспектроскопом на базе векторного анализатора цепей Agilent Technologies E8363В.

Элементный состав ферропорошка и электролита определялся рентгенофлуоресцентными спектрометрами Inca X-act и БРА-18, а также атомно-абсорбционным спектрометром Квант Z.ЭТА-1.

Микротвердость частиц ферропорошка и изделий из него измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3М с индентором Викерса согласно ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Адгезия покрытий определялась методом прямого отрыва согласно ИСО 17836:2004 прибором Elcometer 108.

Обработка результатов измерений проводилась с помощью методов математической статистики.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования влияния состава исходных материалов и электрических параметров разряда на производительность и размерное распределение

получаемых ферропорошков. Определены их структура, фазовый и химический состав.

Получаемые ферропорошки представляют собой механическую смесь двух фракций – магнитной и немагнитной в соотношении 5:1 (рисунки 1, а и б). Их образование начинается при достижении температуры анода T_a точки солидус T_S применяемой марки стали. При достижении точки ликвидус T_L анод расплавляется и процесс прекращается. Зависимость производительности Π от T_a описывается уравнением: $\Pi = \Pi_0 \cdot \exp[-E_a/(k_B \cdot T_a)]$, где k_B – постоянная Больцмана; $E_a = 1.16$ эВ – энергия активации процесса окисления материала анода; Π_0 – частотный фактор, определяемый по выражению $\Pi_0 = C \cdot d_a^2$, где d_a – диаметр анода; $C = 1580.4$ кг/(мм²·час) (рисунки 2, а и б).

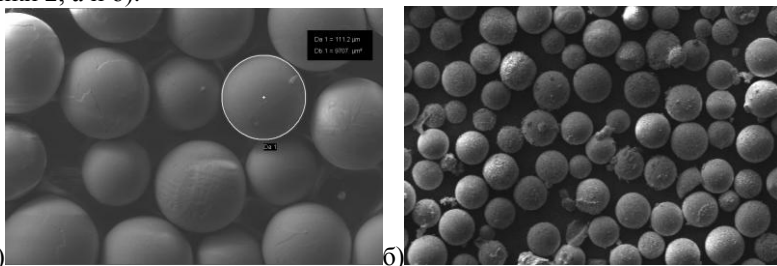


Рисунок 1 – РЭМ изображения ферропорошков: а – магнитная фракция (увеличение 2000^x); б – немагнитная фракция (увеличение 1000^x).

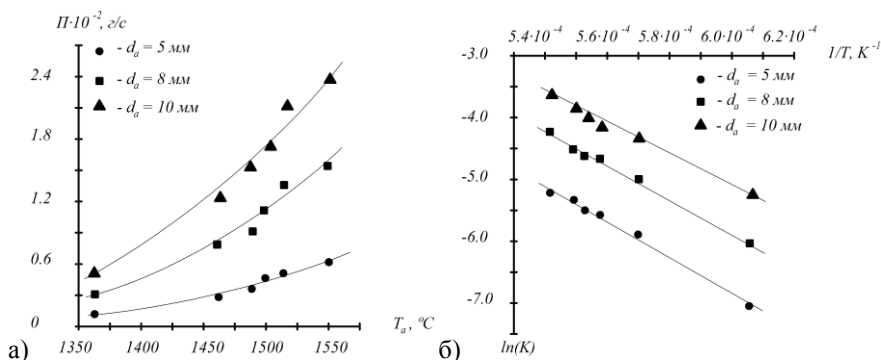


Рисунок 2 – Зависимость производительности синтеза от температуры активной зоны реакции (а) и линеаризованные графики Аррениуса (б).

На рисунке 3, а представлена зависимость температуры анода от вкладываемой электрической мощности.

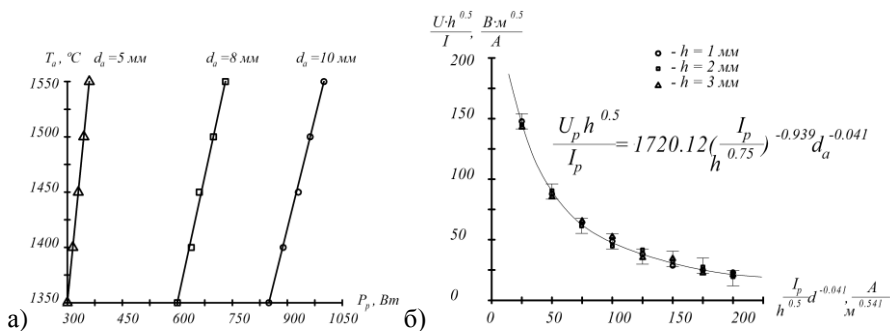


Рисунок 3 – Зависимость температуры металлического анода от мощности разряда (а) и обобщенная ВАХ разряда с электролитическим катодом (б).

Электрические параметры разряда с электролитическим катодом устанавливаются по экспериментально полученной обобщенной вольтамперной характеристике (рисунок 3, б). ВАХ существенно зависит от состава и концентрации электролита, что связано с переносом в разряд катионов солей. Данные катионы негативно влияют на производительность плазменно-электролитического диспергирования, поэтому для получения ферропорошков использовался 0.05% раствор $NaCl$ в дистиллированной воде.

На рисунке 4 показан результат ситового отсева ферропорошков, полученных из сталей различных марок в течение 1 часа при $d_a = 10$ мм. Разное распределение обеих фракций близко к нормальному. На рисунке 5, а и б. показаны зависимости параметров распределения от T_a .

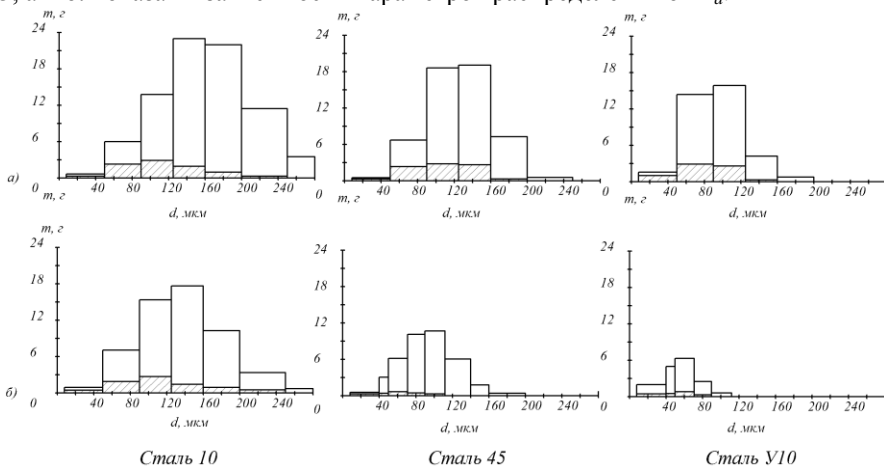


Рисунок 4 – Фракционный состав ферропорошка: а – $T_a = T_L$; б – $T_a = T_S$.

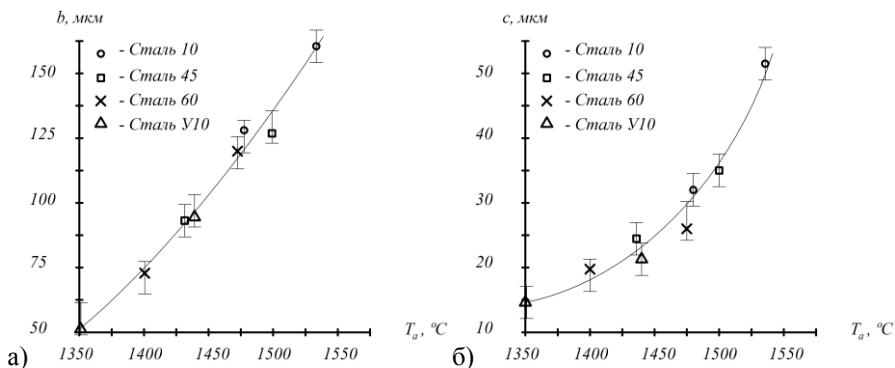


Рисунок 5 – Температурная зависимость параметров размерного распределения ферропорошка: а – средний диаметр; б – среднеквадратическое отклонение.

В таблице 1 представлены результаты структурного и фазового анализа ферропорошков. Магнитная фракция представлена катионодефицитным магнетитом с соотношением $Fe(II):Fe(III) = 0.43$. Немагнитная фракция – вюститом. Основным примесным элементом является Mn , содержание которого варьируется в различных пробах и достигает 0.21% ат.

Таблица 1. Структура и фазовый состав ферропорошков.

Фракция	Размер	Фазы	Объемная доля, %	Параметры решетки, Å	ОКР, нм	Структурные напряжения, $\delta d/d \cdot 10^{-3}$
Магнитная	40 – 50	Fe_3O_4	99%	a = 8.3787	124	0.2
		$\alpha-Fe_2O_3$	1%	a = 5.0424 c = 13.7110	-	3.5
	71 – 112	Fe_3O_4	99%	a = 8.3861	110	0.3
		$\alpha-Fe_2O_3$	1%	a = 5.0430 c = 13.7142	-	3.2
	140 – 160	Fe_3O_4	99%	a = 8.3895	115	0.3
		$\alpha-Fe_2O_3$	1%	a = 5.0390 c = 13.7153	-	2.9
Немагнитная	40 – 160	FeO	100%	a = 4.2774	177	0.6

Устойчивость к температурному воздействию и структурному старению ферропорошка изучалась методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. На полученных термограммах и кривых изотермической выдержки видно, что ферропорошок начинает окисляться при 450 °С (рисунки 6, а и б. Процесс окисления протекает за один этап без образования промежуточной фазы $\gamma-Fe_2O_3$. Экзотермический эффект при температуре 332.4 – 377.6 °С в зависимости от скорости нагрева соответствует рекристаллизации наиболее тонкой составляющей микроструктуры ферропорошка. Эти значения

ограничивают температурный эксплуатации ферропорошков, в котором обеспечивается сохранение их структуры и свойств.

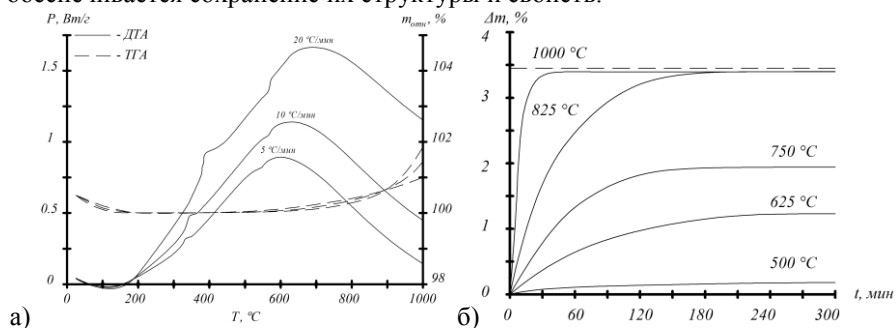


Рисунок 6 – ДТА и ТГА термограммы магнитной фракции ферропорошка в атмосфере воздуха (а) и кривые изотермической кинетики окисления (б).

Катионы солей адсорбируются из электролита поверхностью частиц ферропорошка. Данная адсорбция носит физический характер и подчиняется закону Ленгмюра: $A = A_{max} K_L [C_3] / (1 + K_L [C_3])$, где $[C_3]$ – равновесная концентрация электролита, г/л; K_L – константа Ленгмюра, л/г; A и A_{max} – удельная адсорбция и адсорбция насыщения, г/м². Значения констант, входящих в уравнение для некоторых катионов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры изотерм адсорбции при 25 °С

Параметры изотермы	As	Cu	Ni	Pb
K_L , л/г	0.215	0.292	1.080	56.47
A_{max} , г/м ²	0.97	0.213	0.124	0.037

Физическая адсорбция обратима, и промывка в слабом растворе $NaOH$, HNO_3 или Трилона-Б приводит к десорбции большей части адсорбированных катионов, что позволяет регенерировать ферропорошок и использовать его повторно.

В четвертой главе приведены результаты исследования статических и динамических магнитных характеристик различных размерных фракций получаемых ферропорошков. Разработан метод управления качеством газотермических покрытий покрытий нерасходуемых анодов из ферропорошков за счет изменения их химического состава.

Для исследования магнитных характеристик ферропорошков из них были изготовлены магнитодиэлектрики путем прессования с 15% по массе связующего эпоксидного компаунда DER-330 с триэтилентетрамином в качестве отвердителя. Фотография поперечного сечения магнитодиэлектриков представлены на рисунках 7, а и б. При давлении 100 МПа величина объемной доли связующего составила 10%, а при 150 МПа – 7.5%, поэтому последнее было выбрано для изготовления исследуемых образцов.

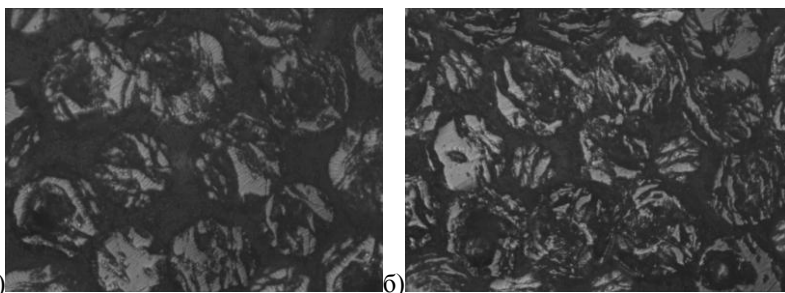


Рисунок 7 – Микроструктура магнитодиэлектриков, прессованных при 100 МПа (а) и 150 МПа (б) при увеличении 200^{\times} .

На рисунках 8, а и б представлены графики полевой зависимости намагниченности и ее второй производной для трех размерных фракций ферропорошка, выделенных ситовым рассевом.

При уменьшении диаметра частиц снижаются намагниченность насыщения M_s и магнитная проницаемость μ одновременно с ростом величины коэрцитивной силы H_c и абсолютного значения поля магнитной анизотропии H_a вследствие увеличения объемной доли однодоменных кристаллитов в структуре ферропорошка. Это проявляется в возникновении гистерезиса и эффектов блокирования на кривых температурной зависимости магнитной проницаемости, а также в уменьшении выраженности резонанса доменных границ и повышении частоты естественного ферромагнитного резонанса f_0 на кривых частотной зависимости магнитной проницаемости (рисунки 9, а и б).

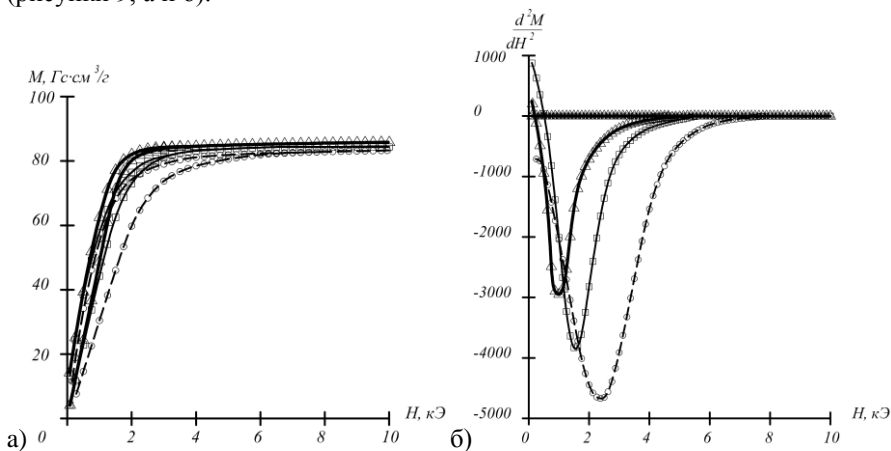


Рисунок 8 – Полевые зависимости намагниченности (а) и ее второй производной (б): ● – фракция 40 – 50 мкм; ■ – фракция 71 – 112 мкм; ▲ – фракция 140 – 180 мкм.

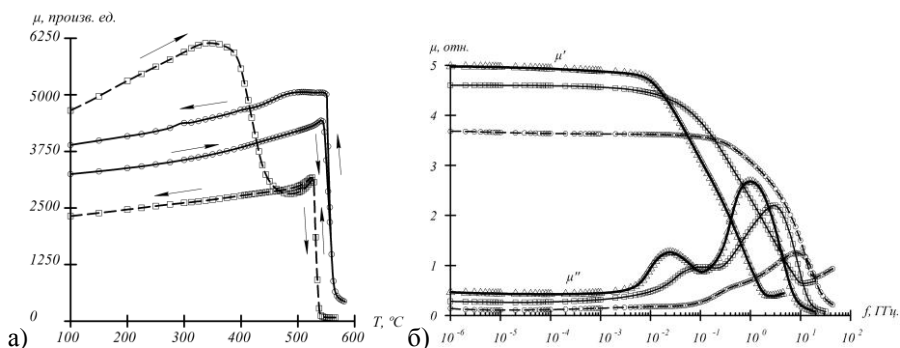


Рисунок 9 – Температурная (а) и частотная (б) зависимости магнитной проницаемости: ● – фракция 40 – 50 мкм; ■ – фракция 71 – 112 мкм; ▲ – фракция 140 – 180 мкм.

Выражение $\tau_r = 10^{-9} \cdot \exp[(K_e \cdot V)/(k_B \cdot T_B)]$, где τ_r – время релаксации; K_e – эффективная константа анизотропии; V – объём частицы; T_B – температура блокирования, позволило определить нижнюю границу размера данных кристаллитов, которая составила приблизительно 20 нм. На значительное содержание данных зерен указывает слабая выраженность области релаксации доменных границ на графиках частотной зависимости начальной магнитной проницаемости (рисунок 6, б).

Спектры ферромагнитного резонансного (ФМР) поглощения радиоволн ферропорошками различных фракций представлены на рисунках 10, а и б. По данным ФМР были рассчитаны величинные гиромагнитных отношений образцов, а также величины эффективных полей магнитной анизотропии. Эти значения H_a соответствуют полученным ранее по методу сингулярной точки.

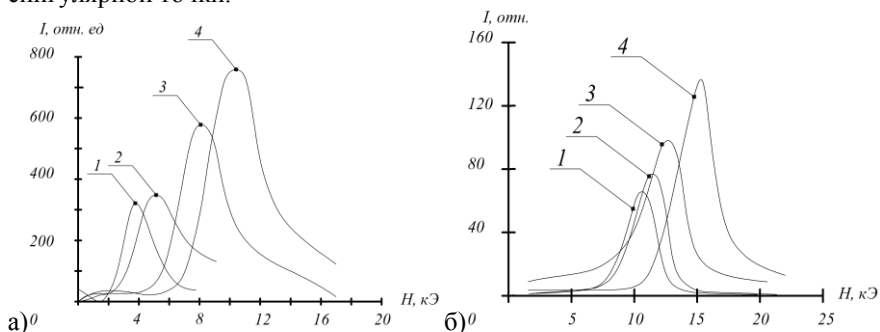


Рисунок 10 – Спектры ферромагнитного резонанса образцов: а – фракция 71 – 112 (1 – 12 ГГц; 2 – 17 ГГц; 3 – 26 ГГц; 4 – 30 ГГц); б – фракция 40 – 50 мкм (1 – 27 ГГц; 2 – 29 ГГц; 3 – 32 ГГц; 4 – 37 ГГц).

Статические и динамические характеристики ферропорошков приведены в таблице 3 вместе с данным крупнокристаллического магнетита для сравнения. Изменение температуры Кюри T_C у образцов связано как с размерными эффектами, так и с вариациями содержания примеси *Mn*. Ферропорошки размерной фракции 40 – 50 мкм обладают наилучшей температурной стабильностью магнитных характеристик и более широким частотным диапазоном.

Таблица 3. Магнитные характеристики ферропорошков

Фракция, мкм	M_s , Гс·см ³ /г	H_c , кЭ	H_c , кЭ	μ	T_C , °С	f_0 , ГГц	γ , ГГц/кЭ
40 – 50	82	2.21	0.20	3.68	554	10	2.52
71 – 112	84	1.52	0.12	4.64	546	2	2.66
140 – 180	86	1.02	0.11	4.98	549	1	2.64
Крупнокристаллический магнетит	92	0.68	0.44	5	580	0.5	2.12

В таблице 4 представлены характеристики газотермических покрытий из ферропорошков различных размерных фракций на подложке из титана марки ВТ 1-0, полученных методом плазменного напыления. Наиболее качественные покрытия образуются при напылении размерной фракции 50 – 120 мкм. Получаемые в данном случае покрытия характеризуются низкой пористостью и отсутствием трещин вследствие малого окисления основной фазы Fe_3O_4 . В таблице 5 приведены характеристики покрытий с различными значениями отношения $Fe(II):Fe(III)$. Изменение $Fe(II):Fe(III)$ достигается за счет регулирования содержания немагнитной фракции в напыляемом ферропорошке в диапазоне 0 – 15%. Покрытия с составом, близким к стехиометрическому, менее хрупкие и пористые, а также обладают лучшей адгезией к материалу подложки (рисунки 11, а и б).

Таблица 4. Физические свойства газотермических покрытий при варьировании размерной фракции.

Размерная фракция, мкм	$Fe:O$	Твердость, HV 0.05	Адгезия, МПа	Пористость, %
40 - 50	0.741	537	11.4	5 - 8
50 - 71	0.747	491	16.3	6 - 10
71 - 90	0.748	471	17.2	7 - 10
90 - 120	0.749	468	15.9	8 - 12
120 - 160	0.749	453	9.82	12 - 18

Таблица 5. Параметры газотермических покрытий из ферропорошков размером 71 – 90 мкм при варьировании содержания немагнитной фракции

$Fe(II):Fe(III)$	Твердость, HV 0.05	Адгезия, МПа	Пористость, %
0.43	485	12.6	9
0.45	471	13.8	8
0.47	463	14.2	6
0.49	450	14.7	6
0.51	446	15.0	5

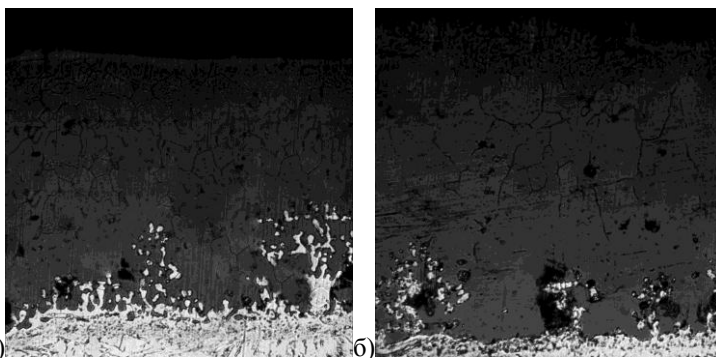


Рисунок 11 – Микрофотографии газотермических покрытий, увеличение $200\times$:
 а – $Fe(II):Fe(III) = 0.43$; б – $Fe(II):Fe(III) = 0.51$.

На рисунках 12, а и б показаны соответственно зависимости удельного электрического сопротивления ρ и скорости анодного растворения Δm_a покрытий из ферропорошков от величины $Fe(II):Fe(III)$. Измерения Δm_a проводились при электролизе раствора 5% $NaCl$ с плотностью тока 5 A/дм^2 .

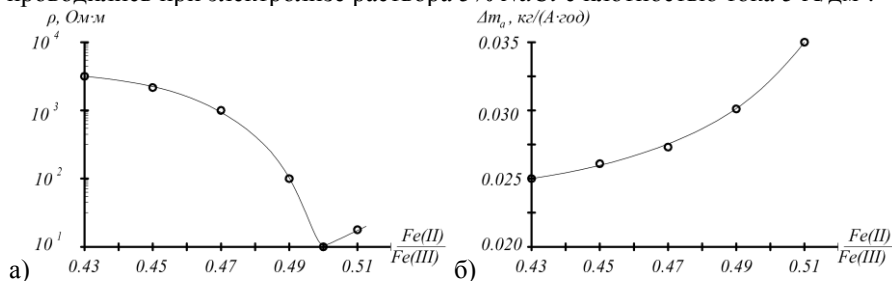


Рисунок 12 – Зависимости удельного электрического сопротивления (а) и скорости анодного растворения (б) от величины $Fe(II):Fe(III)$.

Высокая анодная стойкость и сравнительно низкое удельное сопротивление полученных газотермических покрытий позволяют использовать их для изготовления нерасходуемых электродов, применяемых в различных электрохимических установках.

Основные выводы и результаты работы

1. Производительность и гранулометрический состав ферропорошков, формируемых плазменно-электролитическим диспергированием углеродистых сталей, определяются температурой обращенного к электролиту торца анода. Регулирование ее осуществляется изменением электрических параметров разряда. Температурный диапазон диспергирования ограничивается точками солидус и ликвидус исходного материала.

2. Частицы получаемых ферропорошков имеют сферическую форму. Распределение частиц по крупности носит нормальный характер с математическим ожиданием, изменяющимся в диапазоне 50 – 160 мкм в зависимости от условий плазменно-электролитического диспергирования.

3. Ферропорошки представляют собой механическую смесь двух фракций: магнитной и немагнитной. Магнитная фракция состоит из нестехиометрического магнетита с отношением $Fe(II):Fe(III)$ равным 0.43. Доля немагнитной фракции, представленной вюститом, составляет 15% от общей массы. Основным примесным элементом ферропорошка является *Mn*, обнаруживаемый в количестве до 0.21% ат.

4. Уменьшение диаметра частиц ферропорошка от 160 до 50 мкм сопровождается увеличением объемной доли однодоменных кристаллитов размером не менее 20 нм. Это приводит к тому, что у магнитодиэлектриков из данного ферропорошка растет величина эффективного поля магнитной анизотропии от -1.0 до 2.2 кЭ, а также снижается намагниченность насыщения и начальная магнитная проницаемость с 86 до 82 Гс·см³/г и с 4.98 до 3.68 соответственно, что обуславливает расширение рабочего частотного диапазона с 1 до 10 ГГц.

5. Ферропорошки характеризуются высокой адсорбцией катионов *Ni*, *Cu*, *Pb*, *As* из водных растворов. Обратимый характер данной адсорбции позволяет использовать их для очистки воды от неорганических загрязнителей и повышения чувствительности методов аналитической химии.

6. Варьирование доли немагнитной фракции в составе ферропорошка от 0 до 15% изменяет величину отношения $Fe(II):Fe(III)$ в нем от 0.43 до 0.51. Это позволяет управлять показателями качества газотермических покрытий нерасходуемых электродов, а именно удельным сопротивлением и скоростью анодного растворения в диапазонах 10 – 2·10³ Ом·м и 0.025 – 0.035 кг/(А·год) соответственно.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Катасонов П.А., Гарифуллин Р.А. О технологии изготовления и микроструктуре магнетитовых анодов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2012. – № 2. – С. 38-41.

2. Катасонов П.А., Гарифуллин Р.А., Пронин В.П. Структура и химический состав магнетита, синтезированного в плазмохимическом процессе // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2013. – № 157. – С. 83-89.

3. Катасонов П.А., Дворяк С.В., Гарифуллин Р.А., Маврин Г.В., Харлямов Д.А., Шакиров Ю.И. Сорбция ионов трехвалентного мышьяка из водного раствора сферическими частицами синтетического магнетита // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – № 6. – С. 68-70.

4. Катасонов П.А., Гарифуллин Р.А. Особенности окисления дисперсного магнетита, синтезируемого в плазменно-электролитическом процессе // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 4. – С. 53-56.

5. Катасонов П.А., Гарифуллин Р.А. Термический анализ дисперсного магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе // Письма о материалах. – 2013. – Т. 3, № 4 (12). – С. 322-325.

6. Катасонов П. А., Сафронов Н. Н., Шакиров Ю. И., Мартемьянов Д. С., Гарифуллин Р. А. Технология изготовления составных магнетитовых анодов, полученных с использованием плазменно-электролитического анодирования // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 4. – С. 250-252.

7. Катасонов П. А., Мартемьянов Д. С. Адсорбция катионов свинца на магнетите, полученном плазменно-электролитическим диспергированием углеродистых сталей // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. – № 6. – С. 48-50.

8. Катасонов П. А., Мартемьянов Д. С. Особенности магнитных свойств ферропорошка, получаемого плазменно-электролитическим диспергированием железоуглеродистых сплавов // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 30-34.

Научные статьи и материалы докладов:

9. Katasonov P.A., Kharlyamov D.A., Mavrin G.V., Sippel I.Y., Miftahov M.N. Sorption concentration of arsenic ions by magnetite // Modern Applied Science. – 2015. – № 9 (3). – P. 71-79.

10. Катасонов П. А., Гарифуллин Р. А. Окисление дисперсного магнетита, полученного в плазменно-электролитическом процессе // Достижения вузовской науки: сборник материалов IV Международной научно-практической конференции. – 2013. – С. 109-114.

11. Катасонов П. А., Гарифуллин Р. А. Применение дисперсных оксидов железа в качестве сорбента ионов тяжелых металлов на примере Pb^{2+} // Современное состояние естественных и технических наук: Материалы X Международной научно-практической конференции. - 2013. – С. 48-51.

12. Катасонов П. А., Гарифуллин Р. А. Термический анализ дисперсного магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе. Актуальные вопросы науки: Материалы X Международной научно-практической конференции. – 2013. – С. 30-34.

13. Катасонов П. А. Физико-химические трансформации при термообработке синтетического дисперсного магнетита // Сборник статей международной научно-практической конференции "Тенденции развития технических наук". – 2014. – С. 28 – 31.

14. Катасонов П. А. Магнитные свойства дисперсного магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе // Сборник статей международной научно-практической конференции "Технические науки: прошлое, настоящее, будущее". – 2014. – С. 26 – 28.

15. Катасонов П. А. Особенности кристаллического строения дисперсного магнетита, полученного методом плазменно-электролитического синтеза // Итоговая научная конференция профессорско-преподавательского состава. В 3-х частях. Часть 1. – 2014. – С. 454 – 459.

16. Катасонов П. А., Мартемьянов Д. С. Характеристики составных нерасходуемых анодов из синтетического магнетита // Сборник статей Международной научно-практической конференции "Теоретические и практические аспекты технических наук". – 2014. – С. 30 – 31.

Соискатель

П. А. Катасонов