

PACS numbers: 52.80.-s, 62.50.Ef, 81.07.Wx, 81.16.Be, 81.20.Ka, 81.40.Rs, 82.45.Aa

**Комментарии к статье «Импульсный плазмохимический синтез нанодисперсных порошков на основе железа, их фазовый состав и магнитные свойства», *Металлофизика и новейшие технологии*, т. 35, № 4: 569 (2013)**

С. П. Ошкадёрв

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Показано, что использование явления электровзрыва, вызванного методом разрядки конденсаторной батареи в смеси порошков железа и графита, взятых в разных пропорциях, не может быть отнесено ни к одному из методов плазмохимического синтеза и не может рассматриваться как способ получения частиц наноразмерной величины. Показаны причины ошибочных суждений, высказанных авторами, и сделанных ими выводов по работе.

Показано, що використання явища електровибуху, викликаного розрядом конденсаторної батареї в суміші порошоків заліза і графіту, взятих у різних пропорціях, не може бути віднесено до жодного з методів плазмохімічного синтезу і не може розглядатися як спосіб одержання частинок нанорозмірної величини. Показано причини помилкових суджень, висловлених авторами, і зроблених висновків у роботі.

As shown, the use of electroblasting phenomena induced by discharging of capacitors battery in a mixture of iron and graphite powders taken in different proportions cannot be referred to any of the methods of plasma chemical synthesis and cannot be considered as a way to obtain particles of nanoscale size. The reasons for the errors in consideration and conclusions made by the authors are shown.

**Ключевые слова:** нанодисперсные порошки, пинч-эффект, электровзрыв, плазмохимический синтез.

*(Получено 15 октября 2013 г.)*

Ознакомление с содержанием статьи и со сделанными выводами

стимулировало необходимость обсуждения поставленных в ней задач, полученных экспериментальных результатов, их трактовки и выводов, которые вызывать доверие у специалистов не могут. Эксперимент, как составная и необходимая часть исследовательской деятельности в получении новых знаний о природе явлений в материальном мире, должен быть основан на реальных явлениях, а не на вероятностных предположениях и смутно сформулированных догадках. В ином случае возможно появление ряда коллизий. Амбициозное название обсуждаемой статьи как предикат не соответствует требованию быть сжатой аннотацией, нацеленной на предмет статьи и полученные в ней результаты. После прочтения статьи в ранних редакциях и в окончательном виде после её рецензирования приходится повторить некоторые ранее сделанные замечания, которые авторы не посчитали нужным учесть.

1. Если судить об исследованных в работе порошках, полученных после взрыва, и их исходных составах, то никоим образом говорить о синтезе порошков, тем более наноразмерной дисперсности, не приходится. Под синтезом в терминах технических наук принято понимать получение сложных соединений из простых. В смеси изученного после обработки порошка авторы наблюдают железо, его окислы и графит. Эпизодическое появление частиц аустенита в распылённом порошке просто объясняется теми же причинами, что и появление никеля и хрома. Заметим, что в ранней редакции авторы упоминали о присутствии в порошке атомов алюминия, меди и др. элементов, которые никак не могли возникнуть в результате плазмохимического синтеза [1, 2]. В окончательной редакции из всего набора экзотических элементов, которые отсутствуют в исходном составе (углерод, железо и вода), авторы хром и никель всё же сохранили. Поскольку значимыми элементами для возможного синтеза в работе были определены только железо и углерод, то самым очевидным продуктом их взаимодействия при высоких температурах должен быть цементит ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). То, что авторы его возникновения не наблюдали и даже не предполагали возможность его получения, полностью исключает протекание каких-либо процессов декларируемого ими синтеза [3–8].

2. Говорить о каком-либо плазмохимическом синтезе также не приходится. Потому что по условиям выполнения эксперимента непосредственное импульсное воздействие плазмы [9–11] на набивку трубок с диаметрами отверстия от 2 до 5 мм смесью порошков железа с углеродом в разных пропорциях железа и углерода — от 1 к 1 до 16 к 1 — могло касаться исчезающе малого, подвергнутого воздействию плазмы объёма порошка в набивке, о чём речь пойдёт ниже. Правда и то, что авторы не посчитали нужным отметить, по каким показателям они определяли пропорциональность смеси — по весовым или объёмным характеристикам её вычисляли?

3. Совсем остаётся без ответа вопрос, чем руководствовались авторы, подбирая кратность соотношения компонентов и использование воды при так называемом «синтезе» при разряде конденсаторов через набитую в керамические трубочки смесь? В любом случае, углерода всегда было предостаточно, чтобы получить весь набор фаз, согласно диаграмме состояния Fe–C.

4. Авторы не посчитали нужным отразить в описании эксперимента очевидную исходную неодинаковую плотность смеси порошков в трубках, поперечные сечения которых отличаются более чем в шесть раз. Ясно, что плотность набивки в этих условиях отличается существенно, хотя авторы все время настаивают на том, что в эксперименте были использованы «компактные» образцы. В действительности получить беспористые образцы из смеси порошковых материалов даже при наложении высоких давлений проблематично [12]. Причём, содержащие воздух поры при помещении образцов в воду последней не заполняются. Это значит, что поведение пресс-порошков при пропускании через них импульса тока не будет зависеть от того, в какой среде они будут обрабатываться. Принципиальное значение для понимания того, что авторы получают как объект исследования после распыления электровзрывом смеси порошков, является знание специфики импульсного действия токов высокой плотности на материал. Говорить о плазмохимическом воздействии на смесь порошков можно, если воздействие плазмы распространяется на весь объем обрабатываемого материала или, по крайней мере, на большую его часть [9, 10]. Это требование широко реализуется во всем многообразии плазмохимических технологий и с применением различных генераторов плазмы (плазмотронов) с возможностью остановки реакции во времени. Плазмохимическая обработка нашла широкое использование, главным образом, в электронной промышленности и других областях. Даже при поверхностном знании ионно-плазменного воздействия на материал ясно, что оно должно охватывать значащие для технологии объёмы материала в течение сравнительно длительного времени. Для этого разработаны, включая и гибридные, лазерно-плазменные генераторы [13]. При электровзрыве эти условия не выполняются. Электровзрыв является следствием явления самосжатия разряда с образованием токового канала под действием собственного магнитного поля (пинч-эффект). Взрыв происходит при импульсном разряде конденсаторных батарей большой ёмкости на токопроводящий объем. При этом происходит электродинамическое ускорение к оси токового шнура скин-слоя с образованием сходящейся к оси ударной силы. В нашем Институте металлофизики в 60-е годы опыты с электровзрывом тонких стальных проволочек были осуществлены нами с использованием игнитронного реле. Во всех случаях волновая энергия, превращая электрическую энергию в тепловую, созда-

вала плазму с высокой температурой, достаточной для частичного испарения образца в объеме токового шнура с разбросом остальной его части в виде порошка разной дисперсности. Что касается обсуждаемой работы, то говорить о вакуум-плотной «компактной» порошковой смеси железа с углеродом не приходится. При разряде конденсаторной батареи в выполненном авторами эксперименте электровзрыв вызывается именно пинч-эффектом при прохождении импульса тока  $V = 10^{12}$  А/с через воздушно-углерод-железную порошковую смесь. Электрический разряд подобно молнии происходит в воздухе с плотностью  $n = 2,5 \cdot 10^{19}$ , что близко к действительности, тогда число частиц  $N_D$  в сфере радиуса  $D$  значительно:  $N_D = 4\pi D^3 n / 3 \gg 1$ . С повышением температуры до  $T \approx 2 \cdot 10^4$  К, можно определить радиус плазмы как  $D \approx 10^{-7}$  см или 20 нм в диаметре [14]. Оценка диаметра плазменного шнура, при его сопоставлении с диаметрами трубок с затрамбованными в них смесями порошков железа и углерода, позволяет сравнительно точно оценить количество смеси, превращённой в плазму. Для диаметра трубки 2 мм эта оценка даёт  $10^{-5}\%$  от всего количества смеси, а для диаметра 5 мм — это  $2,5 \cdot 10^{-6}\%$ . Здесь следует однозначный вывод о том, что же, в самом деле, описывают авторы рассматриваемой работы как продукт импульсного плазмохимического синтеза. Поэтому плазменное воздействие нужно соотносить уверенно только с одной-двумя десятимиллионными частями смеси, которая взрывается, и продукты которой сепарировать из общего объёма смеси невозможно. Таким образом, становится очевидным, что представленные в работе микрофотографии (рис. 1 и 2) якобы дисперсных наноразмерных порошков, полученных в результате электровзрыва, не что иное, как фотографии исходных порошков, а дифрактограммы сняты с тех же смесей исходного состава. Становится понятно и обнаружение в смеси окислённых порошков железа, которые обычно покрываются в течение хранения пассивирующим слоем окисла.

5. Все рассуждения об особых «некоторых» структурах, вместе со свободным графитом и FeO, представляющих твёрдую матрицу, в которой распределены нанодисперсные частицы железа, не имеют под собой никакого основания. А уплотнение в результате взрыва исходной смеси не что иное, как результат действия ударной волны, что хорошо изучено и описано как основная причина консолидации порошковых материалов в спарк-технологиях [15–17]. И совсем убедительны сделанные авторами прогнозы, что такая матрица из углерода, железа и его окислов будет защищать порошковое железо от окисления при контакте с атмосферным воздухом. Поспешив и толком не разобравшись, авторы в ранней редакции работы назвали такую под прессовку «полимером». Несомненно, что описанный авторами состав смеси существует. Он характерен для материала набивки, не испытавшей прямого температурного воздействия плаз-

мы, но, несомненно, подвергнутого градиентному сжатию вследствие импульсного расширения разрядного канала, создающего давления на порошковую смесь порядка нескольких десятков атмосфер. Ясно, что давление, вызванное взрывом, никак не будет способствовать диспергированию частиц порошка, но скажется заметно на его плотности, как это имеет место в спарк-плазменных процессах консолидации порошковых материалов. При этом авторы, не очень понимая природу пинч-эффекта, вполне серьёзно связывают количество графита в парогазовом состоянии с влиянием диаметра компактного, по их утверждению, образца на энергетику взрыва, забыв о наличии в составе смеси железа. Налицо отсутствие понимания того, что в объёме токового канала происходит образование быстрых заряженных частиц в газоразрядной плазме в виде ионизированного газа, а не образование пара из атомов углерода.

6. Как подтверждение вывода о некорректно поставленном в работе эксперименте, свидетельствует обнаружение в смеси из железа и графита после взрыва ряда металлов (Cr, Ni и др.), которых там не должно быть по определению. Авторы поясняют это эрозией при взрыве электродов и рабочей камерой из нержавеющей сталей. В этом случае понятна и причина обнаружения в продуктах взрыва  $\gamma$ -фазы, поскольку нержавеющие стали в большинстве относятся к классу аустенитных. Возникает вопрос: почему в эксперименте токоподводящие электроды не были изготовлены из электродного графита или компактного железа? Это дало бы возможность выполнить эксперимент более чисто.

7. Удивление вызывает и формула (3), согласно которой произведение ёмкости конденсатора на сопротивление даёт размерность времени. Неужели ни один из восьми соавторов не учил в средней школе физику? Иначе, почему мощность взрыва  $W$  они оценивают, исходя из формулы для постоянного тока  $W = U^2/R$ , тогда как следует исходить из электрической ёмкости конденсаторной батареи и времени разряда  $RC$ -цепочки? Электрический взрыв вследствие пинч-эффекта развивает в импульсе давление  $P = I^2/(200\pi D^2)$ , где  $I$  — сила тока, а  $D$  — радиус плазменного шнура.

Здесь оценка радиуса плазмы даёт (см. выше) 10 нм при нарастании тока в импульсе до  $10^{12}$  А/с [14]. Понятно, что обеспечить такую плотность при использовании постоянного тока невозможно. О том, какие результаты авторы получили при измерении магнитных свойств, лучше не говорить при их утверждении о том, что более 90%, якобы «нанодисперсных» порошков находятся в суперпарамагнитном состоянии. Все изложенное выше приводит к выводу об отсутствии у авторов обобщающей идеи и желания приблизиться к объективной истине. Она не зависит от единодушного согласия соавторов, не желающих отказываться от собственных наивных гипотез, не находящих подтверждения результатами теоретических и

экспериментальных исследований известных научных школ.

8. Не иначе как парадоксальные следует оценить данные результатов элементного рентгеноспектрального анализа порошков, приведённые в табл. 2. Здесь после электровзрыва смеси при соотношении железа и углерода 50 на 50 в порошке появилось уже железа 74%, а углерода только 8,9%. Вопрос в том, куда девалось 80% углерода из исходной смеси, и как в порошке кроме всего оказалось ещё суммарно 6,2% вес. никеля и хрома? Это притом, что согласно ранней редакции статьи в порошке были обнаружены медь, алюминий и др. металлы в количествах до нескольких процентов. На удивление всем авторы обнаружили там ещё 10,9% кислорода, взявшегося ниоткуда. И так по всем остальным позициям данной таблицы. Возникает вопрос и о том, что авторы и как изучали в действительности? На него ответ может быть получен после оценки данных по углероду, взятых из той же таблицы.

9. Поскольку углероду отведена авторами главная роль в т.н. плазмохимическом «синтезе», нужно отметить то обстоятельство, что в работе настойчиво повторяется тезис о том, что «... общее количество графита, переведённого в пароплазменное состояние при разных его диаметрах, может быть разным. Разной также может быть скорость изменения тока ...». Заметим, что авторы образование плазменного шнура и мифического пара связывают только с углеродом, забыв о том, что в смеси набивки из порошков преобладает железо. Синтез его и углерода должен приводить к образованию карбида при нагреве до температур, которые, по крайней мере, более чем на два порядка ниже температуры плазмы. Но карбидов авторы так и не обнаружили. Зато неизвестно, откуда появилось до 10% вес. кислорода.

В таблице 2 приведены данные по рентгеноспектральному анализу содержания в продуктах взрыва углерода, количество которого меняется от 2,1 до 8,9% вес. Возможно, что в рентгеноспектральном анализе за последние годы произошёл невиданный прорыв, поскольку рентгеновские спектры, согласно закону Мозли [18], надёжно могут быть использованы для анализа элементов с № 13 (Al), но никак не углерода (№ 6). Кроме того, для оценки количественного содержания углерода методом сравнения интенсивностей, необходимо иметь не существующие в природе эталонные образцы. Что касается обнаруженной  $\gamma$ -фазы, то не ясно, как авторы её сепарировали из общего количества порошка, в котором воздействию плазмы подверглось всего 10<sup>-5</sup>% засыпки. И только незначительная часть этого количества могла быть вовлечена якобы в синтез, хотя образование аустенита как синтез не может рассматриваться по определению. Подчеркнём также, что для получения рентгеновского спектра необходимый вес пробы должен достигать 500 мг.

Публикацию венчают невразумительные рассуждения о влиянии углерода на температуры разных по своей природе превращений. Здесь нужно обратиться к тексту авторов со ссылкой на работы, якобы подтверждающие их выводы, которые не имеют ни малейшего отношения к предмету исследования. Говоря о температуре аллотропического превращения железа  $910^{\circ}\text{C}$ , они утверждают, что эта аллотропическая температура может с увеличением содержания углерода понизиться до  $723^{\circ}\text{C}$ . Видимо, не зная, что такое снижение температуры связано со сменой аллотропического превращения на эвтектоидное, которое, в отличие от аллотропического, происходит при наличии двух фаз при тех же  $723^{\circ}\text{C}$ . Совершенно неверно утверждение, что при содержании в  $\gamma$ -фазе 1,75% углерода температура аллотропического или, если угодно, эвтектоидного превращения, понизится на несколько сотен градусов. Как и все то, что говорится авторами об аллотропическом превращении в порошках со ссылкой на свою же с подобным уровнем понимания работу, перепутав и уравнив аллотропическое и эвтектоидное фазовые превращения I рода, смешав их с мартенситным фазовым превращением II рода.

Данная публикация не появилась бы, если бы авторы обсуждаемой в ней статьи снизошли до того, чтобы понять суть сделанных рецензентами критических замечаний. Этого не случилось. Они ограничились небольшой косметической правкой при абсолютном игнорировании высказанных им соображений, затрагивающих ключевые вопросы, относящиеся к физике описываемых явлений и объяснению представленных результатов. По этой причине, во-первых, чтобы у читателя не сложилось ошибочного мнения о том, что кто-либо из рецензентов хотя бы частично разделяет точку зрения авторов, и был подготовлен настоящий критический отзыв. Вторая причина заключается в том, чтобы обратить внимание не очень щепетильных рецензентов на недопустимость поверхностного рассмотрения работ.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Кропивина, *Плазмохимические технологические процессы* (Ленинград: Химия: 1981).
2. И. В. Уварова, *Плазменные и плазмохимические технологии. Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии* (Киев: Наукова думка: 2008), т. 2, кн. 2, с. 49.
3. А. И. Райченко, *Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока* (Москва: Металлургия: 1987).
4. К. Е. Белявин, В. В. Лиозюк, Д. В. Минька, В. К. Шелег, *Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов* (Минск: 1997).
5. Л. О. Андрущик, Ю. В. Корнюшин, С. П. Ошкадеров, *Спекание металличе-*

- ских порошков электрическим током* (Киев: ИПМ АН УССР: 1984), с. 225.
6. Л. О. Андрущик, О. Н. Балакшина, Ю. В. Корнюшин, С. П. Ошкадеров, В. А. Швитай, *Металлофизика*, **9**, № 2: 32 (1987).
  7. Л. О. Андрущик, Ю. В. Корнюшин, С. П. Ошкадеров, *Вестник АН УССР*, № 3: 21 (1988).
  8. Л. О. Андрущик, Э. Дудрова, М. Кобатова, С. П. Ошкадеров, *Порошковая металлургия*, № 1: 33 (1993).
  9. П. П. Малюшевский, *Основы разрядно-импульсной технологии* (Киев: Наукова думка: 1983).
  10. Г. А. Гулый, *Научные основы разрядно-импульсных технологий* (Киев: Наукова думка: 1990).
  11. Г. А. Бовкун, *Электроразрядные технологии в материаловедении. Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии* (Киев: Наукова думка: 2008), т. 2, кн. 2, с. 762.
  12. Г. Г. Сердюк, Т. М. Павлыго, *Прессование и формирование порошков. Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии* (Киев: Наукова думка: 2008), т. 2, кн. 2, с. 124.
  13. И. В. Кривцун, *Гибридные лазер-плазменные процессы обработки материалов и интегрированные плазмотроны для их реализации. Актуальные проблемы современного материаловедения* (Киев: Академперіодика: 2008), т. 1, с. 248.
  14. Б. А. Трубников, *Плазма. Физический энциклопедический словарь* (Москва: Советская энциклопедия: 1983), с. 536.
  15. M. Tokika, *Second Scientific Workshop 'Advanced Technologies of Electromagnetic Field Assisted Consolidation of Materials' (May 20–23, 2013, Moscow)* (Moscow: 2013), p. 8.
  16. В. Н. Чувилдеев, *2-й Научный семинар «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей (20–23 мая, 2013)»* (Москва: МИФИ: 2013), с. 20.
  17. E. A. Olevsky, *Second Scientific Workshop 'Advanced Technologies of Electromagnetic Field Assisted Consolidation of Materials' (May 20–23, 2013, Moscow)* (Moscow: 2013), p. 17.
  18. *Физический энциклопедический словарь* (Москва: ГИИ «Советская энциклопедия»: 1963), т. 3, с. 279.

## REFERENCES

1. S. A. Kropivina, *Plazmokhimiicheskie Tekhnologicheskie Protsestry* (Leningrad: Khimiya: 1981) (in Russian).
2. I. V. Uvarova, *Plazmennye i Plazmokhimiicheskie Tekhnologii. Neorganicheskoe Materialovedenie. Materialy i Tekhnologii* (Kiev: Naukova Dumka: 2008), vol. 2, book. 2, p. 49 (in Russian).
3. A. I. Raychenko, *Osnovy Protsestry Spekaniya Poroshkov Propuskaniem Elektricheskogo Toka* (Moscow: Metallurgiya: 1987) (in Russian).
4. K. E. Belyavin, V. V. Liozyuk, D. V. Min'ka, and V. K. Sheleg, *Teoriya i Praktika Elektroimpul'snogo Spekaniya Poristykh Poroshkovykh Materialov* (Minsk: 1997) (in Russian).
5. L. O. Andrushchik, Yu. V. Kornyushin, and S. P. Oshkadyorov, *Spekanie Metallicheskikh Poroshkov Elektricheskim Tokom* (Kiev: IPM AN USSR: 1984),

- p. 225 (in Russian).
6. L. O. Andrushchik, O. N. Balakshina, Yu. V. Korniyushin, S. P. Oshkadyorov, and V. A. Shvitay, *Metallofizika*, **9**, No. 2: 32 (1987) (in Russian).
  7. L. O. Andrushchik, Yu. V. Korniyushin, and S. P. Oshkadyorov, *Vestnik AN USSR*, No. 3: 21 (1988) (in Russian).
  8. L. O. Andrushchik, Eh. Dudrova, M. Kobatova, and S. P. Oshkadyorov, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 1: 33 (1993) (in Russian).
  9. P. P. Malyushevskiy, *Osnovy Razryadno-Impul'snoy Tekhnologii* (Kiev: Naukova Dumka: 1983).
  10. G. A. Gulyy, *Nauchnye Osnovy Razryadno-Impul'snykh Tekhnologiy* (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
  11. G. A. Bovkun, *Elektrozaryadnye Tekhnologii v Materialovedenii. Neorganicheskoe Materialovedenie. Materialy i Tekhnologii* (Kiev: Naukova Dumka: 2008), vol. 2, book 2, p. 762 (in Russian).
  12. G. G. Serdyuk and T. M. Pavlygo, *Pressovanie i Formirovanie Poroshkov. Neorganicheskoe Materialovedenie. Materialy i Tekhnologii* (Kiev: Naukova Dumka: 2008), vol. 2, book 2, p. 124 (in Russian).
  13. I. V. Krivtsun, *Gibridnye Lazer-Plazmennye Protsessy Obrabotki Materialov i Integrirovanye Plazmotrony dlya Ih Realizatsii. Aktual'nye Problemy Sovremennogo Materialovedeniya* (Kiev: Akadempriodika: 2008), vol. 1, p. 248 (in Russian).
  14. B. A. Trubnikov, *Plazma. Fizicheskyy Ehntsiklopedicheskiy Slovar'* (Moscow: Sovetskaya Ehntsiklopediya: 1983), p. 536 (in Russian).
  15. M. Tokika, *Second Scientific Workshop Advanced Technologies of Electromagnetic Field Assisted Consolidation of Materials (May 20–23, 2013, Moscow)* (Moscow: 2013), p. 8.
  16. V. N. Chuvildeev, *2-nd Nauchnyy Seminar 'Perspektivnye Tekhnologii Konsolidatsii Materialov s Primeneniem Elektromagnitnykh Poley (May 20–23, 2013)* (Moscow: MIFI: 2013), p. 20 (in Russian).
  17. E. A. Olevsky, *Second Scientific Workshop Advanced Technologies of Electromagnetic Field Assisted Consolidation of Materials (May 20–23, 2013, Moscow)* (Moscow: 2013), p. 17.
  18. *Fizicheskyy Ehntsiklopedicheskiy Slovar'* (Moscow: GNI 'Sovetskaya Ehntsiklopediya': 1963), vol. 3, p. 279 (in Russian).