

УДК 621.762.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-49-59

## Получение порошкового материала $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разноуровневой градиентной пористостью

© 2021 г. **А.П. Демиров, И.В. Блинков, Д.В. Кузнецов, К.В. Кусков, Е.А. Колесников, А.С. Седегов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 01.10.20 г., доработана 01.12.20 г., подписана в печать 10.12.20 г.

**Аннотация:** Исследованы способы получения материала с градиентной разноуровневой пористостью путем спекания по-слойно распределенных нано- и субмикropорошков  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нанопорошки со средним размером частиц 12 нм были получены методом соосаждения, а субмикropорошки, представляющие собой полые сферы, – спрей-пиролизом. Консолидация порошков осуществлялась спеканием в муфельной печи, горячим прессованием и искровым плазменным спеканием (SPS) при различных температурах, нагрузках и времени выдержки. Показано, что методы спекания в муфельной печи и горячим прессом не позволяют получить компактный образец достаточной прочности по причине различной активности нано- и субмикropорошков. Методом искрового плазменного спекания были получены порошковые материалы при температурах выдержки 700, 750, 800 и 900 °С в течение 3 мин. Установлено, что серия образцов, полученных методом SPS при температуре 750 °С, обладает достаточной прочностью и открытой пористостью 20 % при общей пористости 37 %. Увеличение температуры при использовании метода SPS приводит к увеличению размера частиц в объеме нанопорошков до микронного размера и частичному разрушению полых субмикросфер. При исследовании фазового состава полученных образцов выявлено, что он идентичен фазовому составу исходных порошков. Однако для серий образцов, изготовленных методами горячего прессования и SPS, в объеме нанопорошков наблюдается направленный рост кристаллов в направлении наибольшей электро- и теплопроводности [001] по оси пуансонов. Это связано с температурным градиентом между объемом порошка и пуансонами и наименьшим значением поверхностной энергии плоскости (110), включающей в себя направление [001].

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанопорошки, полые субмикросферы, искровое плазменное спекание, горячее прессование, разноуровневая пористость.

**Демиров А.П.** – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (ФНСиВТМ) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: apdemirov@misis.ru, apdemirov@gmail.com.

**Блинков И.В.** – докт. техн. наук, профессор кафедры ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: biv@misis.ru.

**Кузнецов Д.В.** – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС». E-mail: dk@misis.ru.

**Кусков К.В.** – инженер НИЦ «Конструкционные керамические материалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: kkuskov@misis.ru.

**Колесников Е.А.** – ассистент кафедры ФНСиВТМ, инженер Учебно-научного центра «Международная школа микроскопии» НИТУ «МИСиС». E-mail: kea.misis@gmail.com.

**Седегов А.С.** – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, инженер НИЦ «Конструкционные керамические материалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: sedegov.alex@yandex.ru.

**Для цитирования:** Демиров А.П., Блинков И.В., Кузнецов Д.В., Кусков К.В., Колесников Е.А., Седегов А.С. Получение порошкового материала  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разноуровневой градиентной пористостью. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 2. С. 49–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-49-59.

## Production of $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder material with multilevel gradient porosity

**A.P. Demirov, I.V. Blinkov, D.V. Kuznetsov, K.V. Kuskov, E.A. Kolesnikov, A.S. Sedegov**

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 01.10.2020, revised 01.12.2020, accepted for publication 10.12.2020

**Abstract:** The paper studies methods for obtaining a multilevel gradient porous material by the layer-by-layer sintering of distributed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders and submicron powders. Nanopowders with an average particle size of 12 nm were obtained

by the coprecipitation method, and submicron powders, which are hollow spheres, were obtained using the spray pyrolysis method. Powders were consolidated by sintering in a muffle furnace, hot pressing, and spark plasma sintering (SPS) at various temperatures, loads, and holding times. It was shown that muffle furnace sintering and hot pressing methods cannot provide a compact of enough strength due to the different activity of nanopowders and submicron powders. Powder materials were obtained by spark plasma sintering when holding at 700, 750, 800, and 900 °C for 3 min. It was found that a series of samples obtained by SPS at 750 °C has sufficient strength and open porosity of 20 % with a total porosity of 37 %. Rising temperature in this method leads to an increase in the particle size in the nanopowder volume to a micron size and partial destruction of hollow submicron spheres. It was found during the study that the phase composition of samples obtained is identical to the phase composition of initial powders. However, for a series of samples obtained by hot pressing and SPS in the nanopowder volume, there is a directed growth of crystals towards the highest electrical and thermal conductivity [001] along the punch axis. This is due to the temperature gradient between the powder volume and punches and the lowest value of the plane surface energy (110), which includes direction [001].

Keywords:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanopowders, hollow microspheres, spark plasma sintering (SPS), hot pressing (HP), multilevel porosity.

**Demirov A.P.** – Postgraduate student of the Department of functional nanosystems and high temperature materials (FNS&HTM), National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: apdemirov@misis.ru.

**Blinkov I.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: biv@misis.ru.

**Kuznetsov D.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Head of the Department of FNS&HTM, NUST «MISIS». E-mail: dk@misis.ru.

**Kuskov K.V.** – Engineer of the Research Center «Structural ceramic materials», NUST «MISIS». E-mail: kkuskov@misis.ru.

**Kolesnikov E.A.** – Assistant of the Department of FNS&HTM, Engineer of the Educational and scientific center «International school of microscopy», NUST «MISIS». E-mail: kea.misis@gmail.com.

**Sedegov A.S.** – Postgraduate student of the Department of PM&FC, Engineer of the Research Center «Structural ceramic materials», NUST «MISIS». E-mail: sedegov.alex@yandex.ru.

**For citation:** Demirov A.P., Blinkov I.V., Kuznetsov D.V., Kuskov K.V., Kolesnikov E.A., Sedegov A.S. Production of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder material with multilevel gradient porosity. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 49–59 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-49-59.

## Введение

Дисперсный гематит ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) используется в изготовлении порошковых материалов для газовых датчиков [1], фильтров газов и жидкостей [2, 3], катализаторов [4–6], фотоэлектродов для получения водорода путем расщепления воды [7–9] и др. Повышение эффективности порошковых материалов для работы в качестве фильтров и фотоэлектродов может быть достигнуто путем создания в них разноуровневой пористости при использовании в качестве сырья порошков различной дисперсности — от нано- до субмикронного размера [10]. Такая структура обеспечит высокие фильтрационные свойства материала, а также может увеличить его коэффициент адсорбции солнечного света за счет наличия нанопор [11] с одновременным повышением смачиваемости материала водой со стороны субмикронных пор [12], что способствует повышению эффективности фотоэлектрода.

Целью данного исследования являлся выбор метода и оптимального режима получения материала с разноуровневой пористостью путем спекания послойно распределенного в пресс-форме

порошка  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различной дисперсности. Исследованы фазовый состав, морфология и плотность компактных образцов, изготовленных методами спекания в муфельной печи, горячего прессования и искрового плазменного спекания (SPS).

## Методика проведения экспериментов

Для формирования материала с разноуровневой пористостью использовались порошки нано- и субмикронных размеров. Нанопорошки были получены методом химического соосаждения 10 %-ных водных растворов соли Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и щелочи КОН при постоянном значении pH = 10,5 [13]. Полученный после соосаждения порошок отмывался от анионов путем фильтрации смеси порошка и дистиллированной воды. Содержание анионов контролировалось pH-метром. Операция повторялась до достижения pH, равного значению pH дистиллированной воды. Полученные порошки отжигались при температуре 500 °C в течение 3 ч с

целью превращения гидроксида железа в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Порошки субмикронных размеров синтезировались методом спрей-пиролиза из 10 %-го водного раствора  $\text{Fe}(\text{NO})_3$  с использованием ультразвукового генератора аэрозоля [14].

Фазовый состав порошков и спеченных образцов определялся методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Дифрей-401 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Анализ фаз проводился путем сравнения межплоскостных расстояний с базой данных ICDD-PDF-2. Дифракционные пики на дифрактограммах от нано- и субмикророшков (рис. 1) аналогичны друг другу и соответствуют  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (пространственная группа R-3c).

По формуле Шеррера были рассчитаны области когерентного рассеяния (ОКР), которые составили 12 и 135 нм для порошков, приготовленных методами соосаждения и спрей-пиролиза соответственно.

Величина удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) порошков определялась на анализаторе NOVA 1200e («Quantachrome Instruments», США) многоточечным методом БЭТ. В качестве газа-адсорбента использовался азот. Значения  $S_{\text{уд}}$  составили 98 и 6,29 м<sup>2</sup>/г для порошков, полученных методом соосаждения и спрей-пиролиза соответственно.

Из предположения, что частицы имеют сферическую форму и порошки монодисперсны, были рассчитаны средние значения диаметра частиц порошков, полученных методом соосаждения и спрей-пиролиза, — 12 и 191 нм соответственно.

Морфология порошков и спеченных образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Vega 3 («Tescan», Чехия). Порошки, полученные методом спрей-пиролиза, представляют собой полые субмикросферы (рис. 2, а) [15]. Обсчетом СЭМ-изображений получено распределение полых сфер по размерам (рис. 3), погрешность измерения размера частицы составила 25 нм. Распределение логарифмически нормальное, среднее геометрическое значение  $d_g = 971$  нм при стандартном геометрическом отклонении  $\sigma_g = 1,3$ . Отличие среднего геометрического размера субмикрочастиц от значений ОКР и среднего размера частиц, рассчитанного из значения удельной поверхности, связано с особенностями структуры частиц субмикророшка. Полая субмикросфера представляет собой агломерат из мелких частиц (рис. 2, б).

Порошки различного уровня дисперсности укладывались послойно в пресс-форму слоями массой по 2 г и подпрессовывались при нагрузке 10 МПа. Спекание порошков проводилось тремя различными способами:

— в муфельной печи 6.7/1300, SNOL при температуре 900 °С в течение 15 мин (обр. МП900) без приложения давления в процессе спекания;

— методом горячего прессования на установке HPW 200/250-2200-180, КСЕ (рис. 4) с косвенным нагревом при  $t = 900$  °С и давлении  $P = 10$  МПа в течение 10 мин (обр. ГП900);

— по технологии искрового плазменного спекания (SPS) на установке Labox 650 («Sinter Land»,

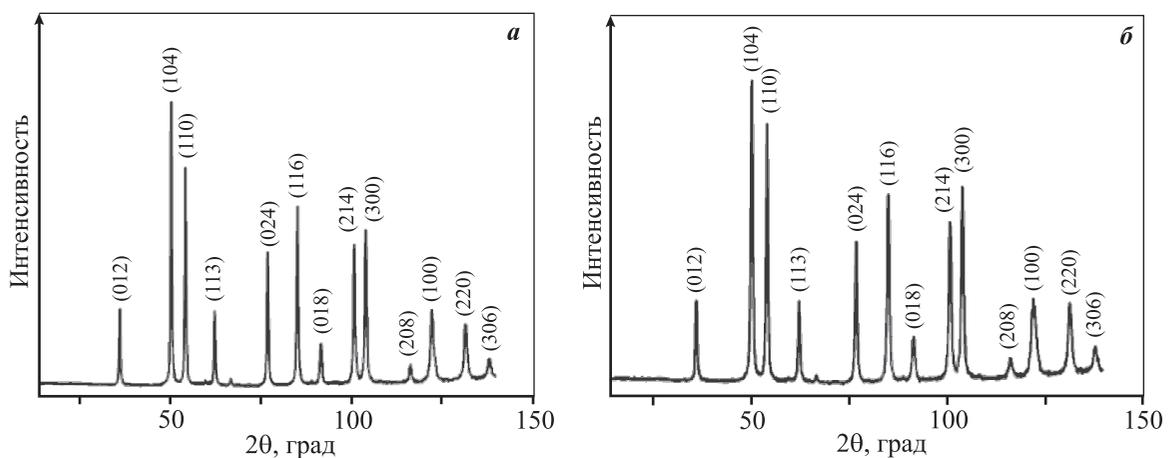


Рис. 1. Дифрактограммы порошков, полученных методами соосаждения (а) и спрей-пиролиза (б)

Fig. 1. XRD patterns of powders obtained by coprecipitation (a) and spray pyrolysis (b) methods

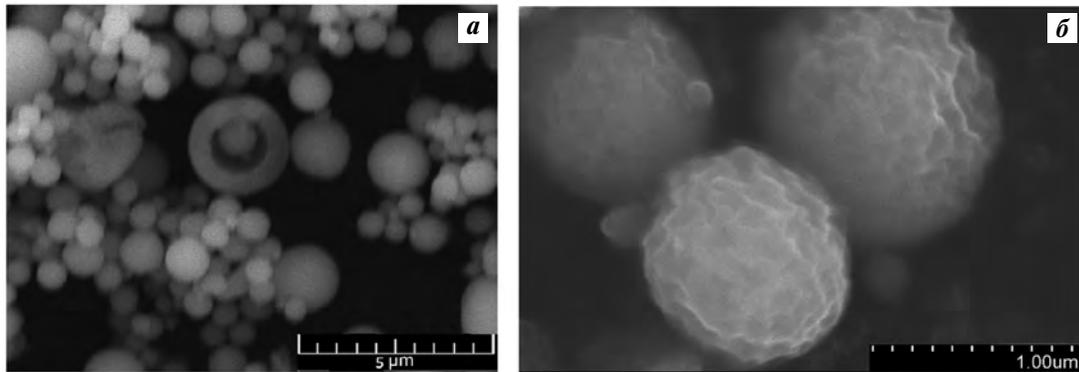


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц порошка, полученного методом спрей-пиролиза, при увеличении  $5000\times$  (а) и  $20000\times$  (б)

Fig. 2. SEM images of powder particles obtained by spray pyrolysis at  $5000\times$  (a) and  $20000\times$  (b) magnifications

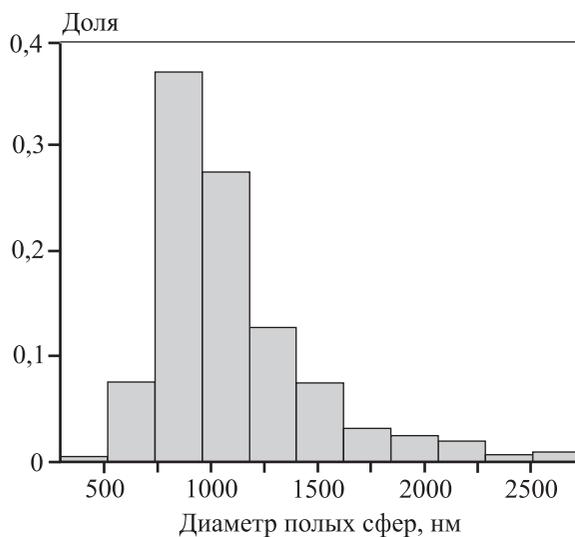


Рис. 3. Распределение полых сфер по размерам

Fig. 3. Distribution of hollow spheres by sizes

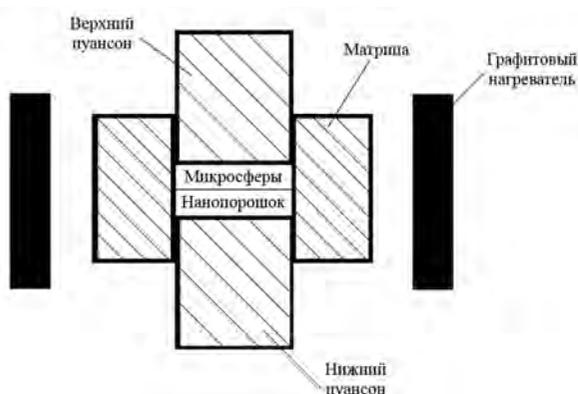


Рис. 4. Схема рабочей камеры горячего пресса HPW 200/250-2200-180

Fig. 4. Diagram of HPW 200/250-2200-180 press working chamber

Япония) при  $t = 700, 750, 800$  и  $900$  °C и  $P = 10$  МПа в течение 3 мин (обр. SPS700—SPS900).

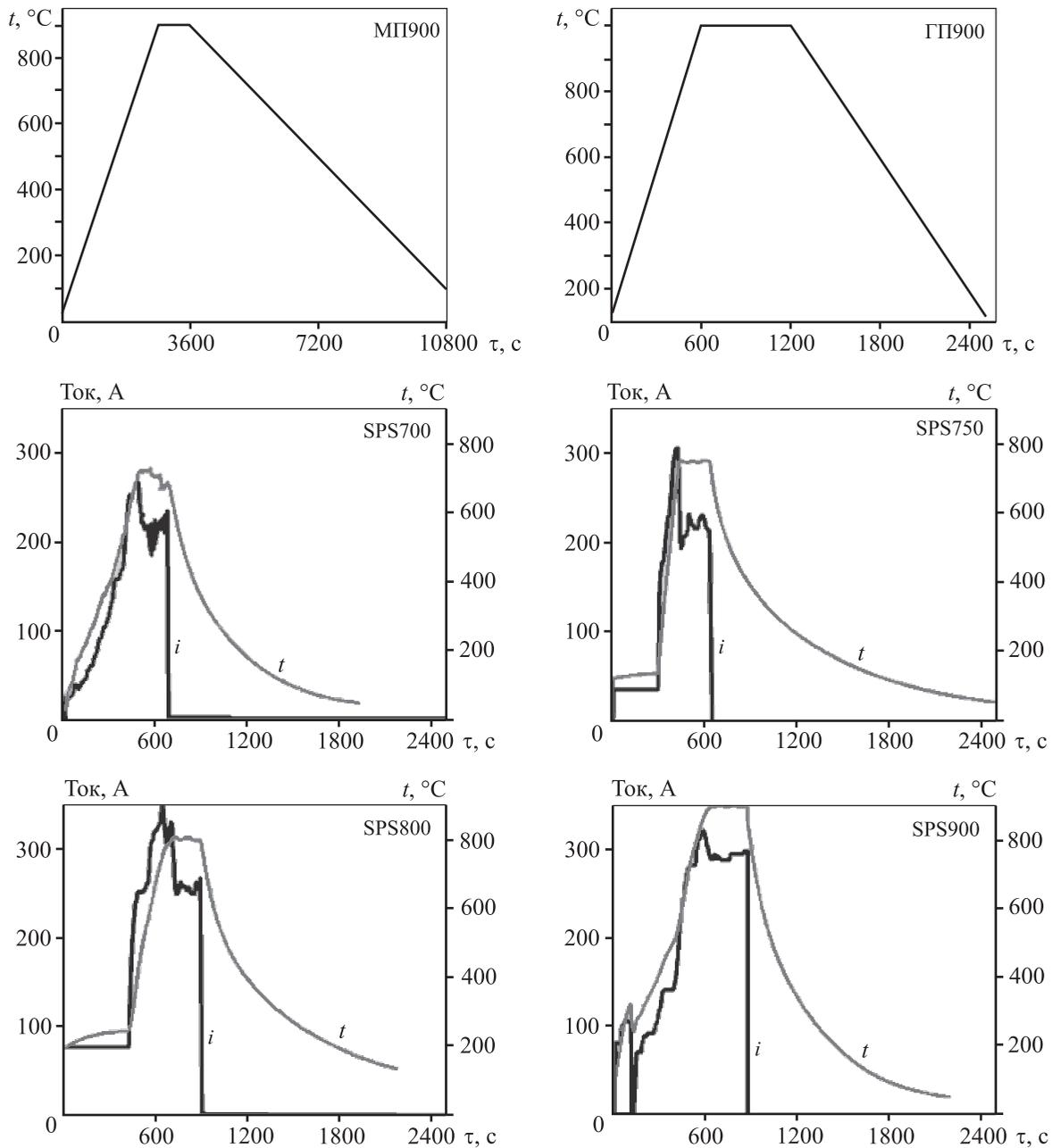
Температурные режимы спекания приведены на рис. 5. Поверхности графитовых матриц, которые соприкасались со спекаемым порошком, покрывались  $\alpha$ -BN для предотвращения взаимодействия с  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В методах горячего прессования и искрового плазменного спекания температура<sup>1</sup> измерялась пирометром с поверхности графитовой матрицы.

Гидростатическая плотность спеченных образцов определялась по ГОСТ 18898-89 на установке AD-1653 (AND, Япония). Пикнометрическая плотность порошков и спеченных образцов оценивалась на установке Ultracyrometer-1000 («Quantachrome Instruments», США). Общая пористость определялась по ГОСТ 18898-89, а открытая (эффективная) пористость рассчитывалась из отношения разности пикнометрической и гидростатической плотности к ее теоретической величине.

## Результаты и их обсуждение

Образцы, полученные спеканием в муфельной печи (МП900) и горячим прессованием при косвенном нагреве (ГП900), имеют схожую морфологию: в объеме нанопорошков образовались перешейки с сохранением высокопористой структуры (рис. 6, а и б), а в случае субмикropорошков перешейков между частицами не на-

<sup>1</sup> Здесь и далее в качестве температуры спекания приведена температура на поверхности графитовой матрицы.



**Рис. 5.** Режимы изменения температур при спекании в муфельной печи (МП), методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (SPS)

Число в обозначении метода спекания – температура выдержки, °С

**Fig. 5.** Temperature variation modes when sintering in a muffle furnace (MF), by hot pressing (HP) and spark plasma sintering (SPS) methods

Number in the sintering method designation is holding temperature, °C

блюдалось (рис. 6, б и в), что является причиной низкой прочности полученного материала. Это связано с различной активностью при спекании используемых нано- и субмикрорешечек и характерным для нанорешечек ускоренным, по

сравнению с более крупными частицами, формированием перешейков [16].

Увеличение температуры и времени спекания для данных методов, осуществляемое с целью повышения прочности компакта, приводило к обра-

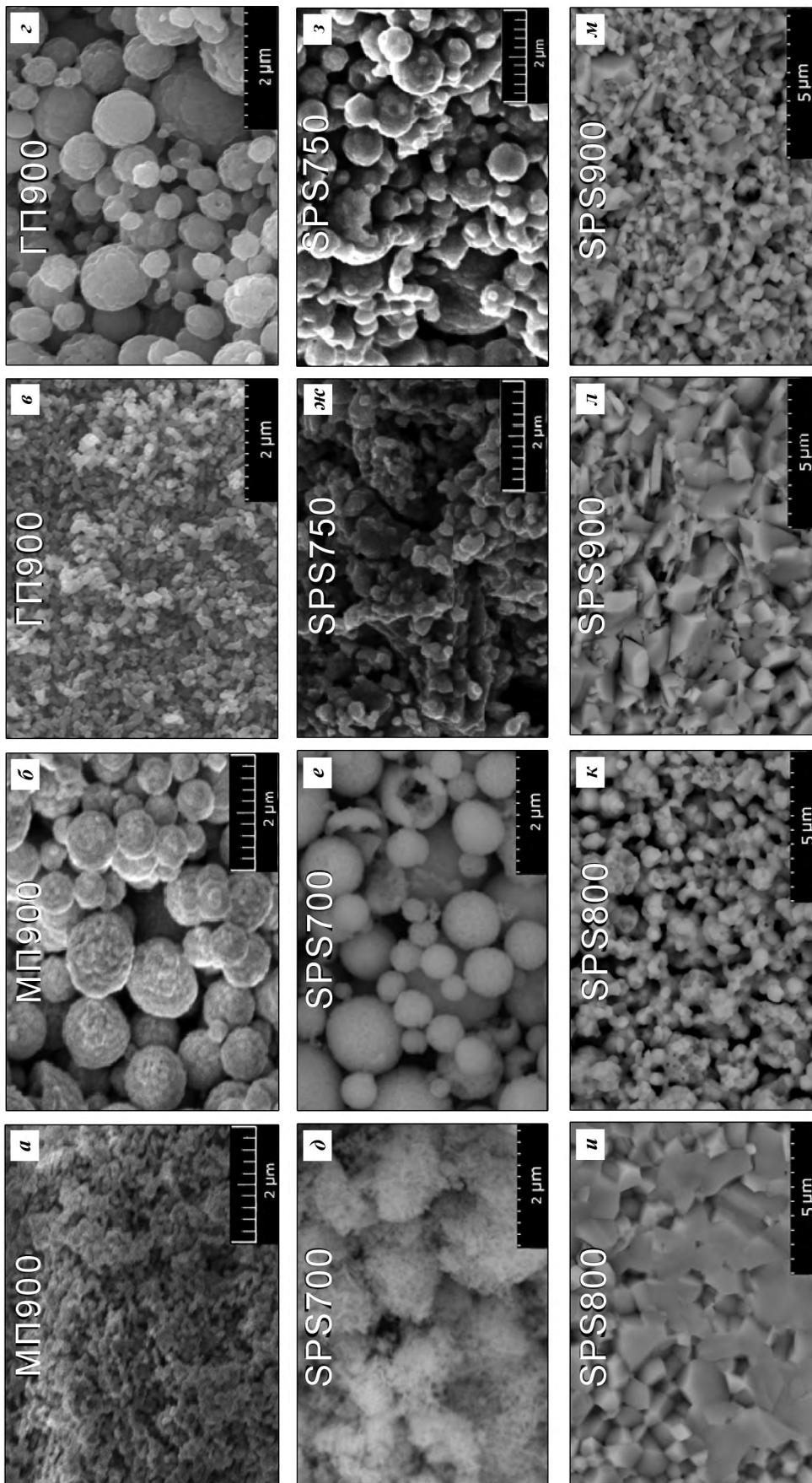


Рис. 6. СЭМ-изображения спеченных субмикрон- (а, в, д, ж, и, л) и нанопорошков (б, г, з, к, м) при различных режимах спекания

Fig. 6. SEM images of sintered submicron powders (a, v, d, zh, i, l) and nanopowders (b, g, z, k, m) at different sintering modes

зованию плотной структуры материала в объеме нанопорошка, что исключало возможность его использования в качестве фильтров и высокопористого фотоэлектрода.

Технология искрового плазменного спекания позволяет получать материалы различной пористости [17] при более низких температурах и меньшем времени спекания [18], чем в описанных выше методах.

В образцах, полученных методом SPS при  $t = 700$  °С, в объеме нанопорошков заметно наличие перешейков (рис. 6, д), при этом в объеме субмикророшков частицы разделены (рис. 6, е). При  $t = 750$  °С формирование перешейков наблюдается в объеме обоих порошков (рис. 6, ж и з). При  $t = 800$  °С первичный объем наночастиц образует плотную спеченную структуру с размером зерен около 1 мкм (рис. 6, и), в объеме субмикронных частиц исходные полые сферы частично разрушены и повсеместно образуются перешейки (рис. 6, к). При  $t = 900$  °С в объемах обоих спекаемых материалов формируется плотная структура, характеризующаяся пластинчатой формой зерен, сформировавшихся из наночастиц (рис. 6, л), а также наблюдается некоторое измельчение зеренной структуры, в объеме субмикронных частиц (рис. 6, м). Эффект измельчения связан, по-видимому, с разрушением полых субмикросфер в результате термобарического воздействия при спекании.

Анализ полученных результатов дает основание считать, что метод SPS при температуре спекания 750 °С и времени выдержки 3 мин обеспечивает достаточную прочность спеченного материала для проведения дальнейших фотоэлектрохимических испытаний и дальнейшего его использования в качестве фотоэлектрода или фильтрующего элемента за счет наличия перешейков между частицами в объеме как нано-, так и субмикронных частиц. При этом в объемах двух различных порошков сохраняется значительная пористость, данные о которой приведены ниже.

Факт более интенсивного спекания нанопорошков в процессе SPS по сравнению с субмикронными частицами, отмеченный выше и проявляющийся в образовании перешейков в объеме нанопорошков, а также их отсутствие в случае субмикронных частиц (при определенных температурных режимах спекания) с учетом возможного механизма спекания, связанного с величиной электрического тока, проходящего через объем прессовки, может быть объяснен влиянием раз-

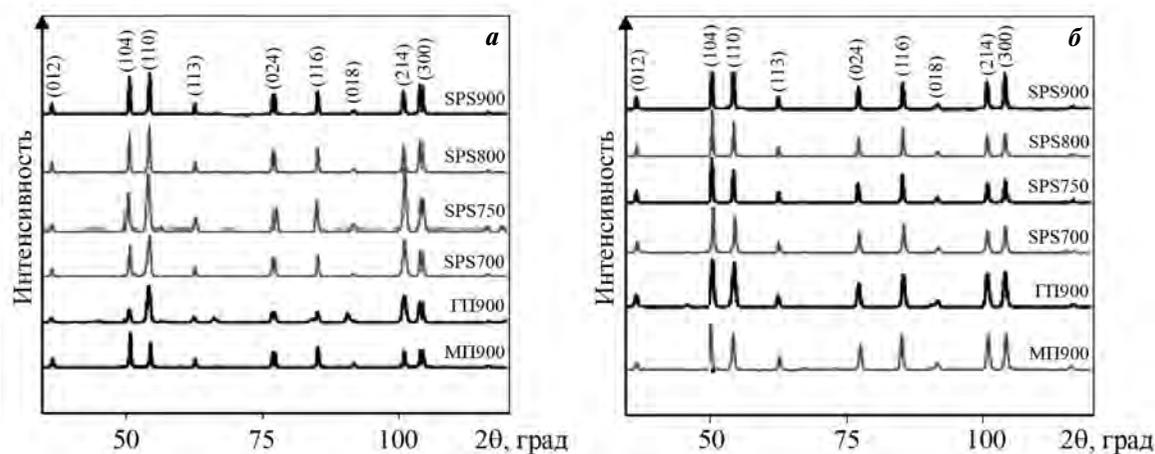
мерного фактора на электропроводность спекаемой прессовки в области наночастиц за счет большей контактной поверхности.

Кроме этого, увеличение электропроводности в наносистемах может быть связано с влиянием размерного эффекта на плотность свободных электронов. Так, в работе [19] было показано, что при уменьшении размера частиц гематита со 140 до 50 нм электропроводность системы возрастает в 5,4 раза. При прохождении импульса тока достаточной величины через порошок происходит кратковременный перегрев до 10000 °С в точках контакта частиц [20]. Это приводит к процессам сублимации и/или плавления их поверхностного слоя. Образовавшийся атомарный ионизированный пар и расплав в промежутках между импульсами в результате резкого охлаждения объема порошка из-за передачи тепла пуансону конденсируются/кристаллизуются в областях контакта частиц с образованием перешейков. При многократном включении—выключении тока высокой мощности, которое реализуется при контактном нагреве импульсным током, процессы сублимации/плавления и конденсации/кристаллизации повторяются, что приводит к залечиванию пор. Однако в случае с полупроводниками и диэлектриками данный процесс возможен только, когда удельная электропроводность спекаемого слоя составляет  $10^{-8}—10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [21].

Таким образом, при температуре 700 °С электропроводность могла достигать указанных значений в объеме наночастиц из-за влияния на нее размерного эффекта, в то время как в объеме субмикрочастиц электропроводность была ниже «плазменного окна».

Существенное изменение морфологии образцов при увеличении измеряемой температуры матрицы пресс-формы в ходе процесса SPS от 700 до 900 °С может быть связано с локальным перегревом в объеме спекаемого порошка за счет увеличения генерации Джоулева тепла из-за возрастания проходящего по нему тока. Этот эффект связан с увеличивающейся экспоненциально электропроводностью гематита при нагреве свыше 650 °С [22].

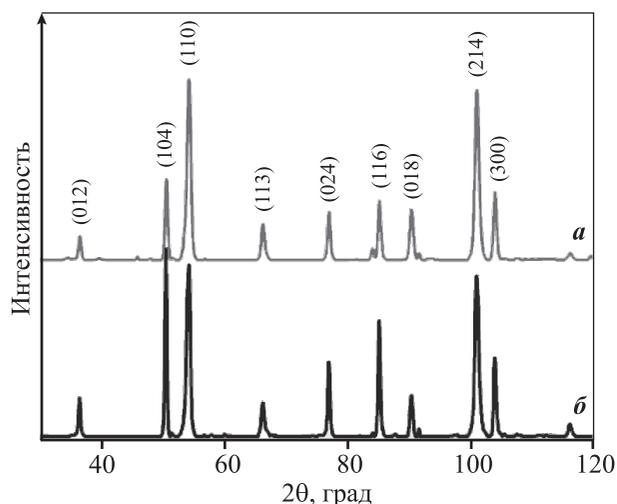
На рис. 7 приведены дифрактограммы, снятые для исходных порошков и для каждого из объемов спеченных образцов, сформированных из нано- и субмикророшков. Съемка производилась на изломе образцов, параллельном оси прессования. Спеченные образцы имеют фазовый состав, аналогичный спекаемому порошкx  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При



**Рис. 7.** Дифрактограммы порошков и спеченных образцов *a* – в объеме нанопорошка; *б* – в объеме субмикрпорошка

**Fig. 7.** XRD patterns of powders and sintered samples *a* – in nanopowder volume; *б* – in submicropowder volume

этом на дифрактограммах спеченного методами ГП и SPS нанопорошка наблюдается существенное увеличение относительной интенсивности линии (110) по сравнению с линией (104), которая имеет максимальную интенсивность для исходного нанопорошка. При этом соотношение интенсивностей линий (110) и (104), снятых на изломах, перпендикулярных оси прессования (рис. 8), не отличается от дифрактограммы исходного порошка.



**Рис. 8.** Дифрактограммы, снятые параллельно (*a*) и перпендикулярно (*б*) оси прессования в объеме нанопорошка SPS700

**Fig. 8.** XRD patterns taken parallel (*a*) and perpendicular (*б*) to pressing axis in SPS700 nanopowder volume

Полученные результаты свидетельствуют о направленном формировании зеренной структуры в объеме нанопорошка спекаемого материала в направлении приложения усилия прессования через пуансон пресс-формы. Направление [001], входящее в плоскость (110) кристаллической структуры  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладает наибольшими значениями тепло- и электропроводности [23]. Очевидно, образование текстуры в образцах ГП900, SPS700 – SPS900 связано со способом спекания порошков. Общими для данных методов являются приложенное давление и наличие температурного градиента, обусловленного теплоотводом из области спекаемого объема к пуансонам.

В образцах, изготовленных методом горячего прессования, наличие текстуры выражено более ярко (рис. 7, обр. ГП900), чем у полученных путем искрового плазменного спекания (SPS700 – SPS900), что может быть связано с большим градиентом температур в объеме порошка в ходе ГП по сравнению с SPS, обусловленным разницей в способе нагрева. При горячем прессовании тепло от нагревателей передается преимущественно матрице из-за расположения графитовых нагревателей в рабочей камере (см. рис. 4), а при реализации искрового плазменного спекания ток пропускается через пуансоны и, как показывают расчеты [24], наибольшая температура достигается в спекаемом объеме, а пуансоны имеют температуру ниже на 150–200 °С.

Аналогичные результаты формирования текстуры при синтезе частиц гематита в зависимости

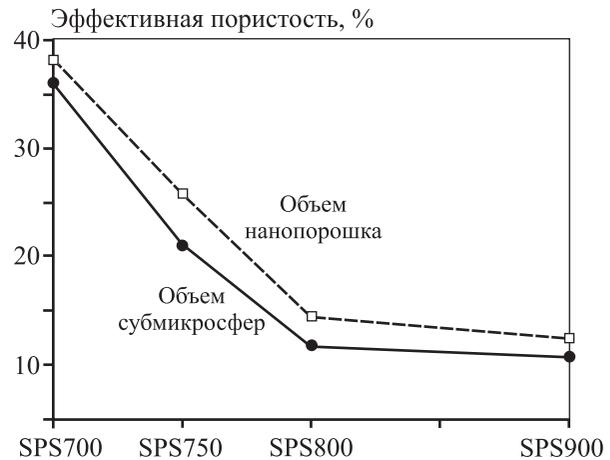
от температуры процесса были получены в работе [25]. Авторами установлено, что при минимальной температуре синтеза формируются частицы вытянутой формы вдоль направления [001]. На основании описанного выше, можно предположить, что механизм образования данной текстуры связан с направленным укрупнением частиц, обусловленным наличием градиента температур и наиболее энергетически выгодным направлением роста. В объеме субмикророшка данный эффект наблюдается только для образца SPS900 (рис. 7, б), в котором субмикросферы были полностью разрушены (рис. 6, м). Это может быть связано с тем, что в объеме субмикророшка с целыми сферами имеются закрытые поры, заключенные в частицах, что может существенно снижать теплопроводность данного объема и, следовательно, ухудшать теплоотвод из этой области [26].

Изучение пористости спеченных материалов показало, что общая пористость для образцов МП900, ГП900 и SPS700 примерно одинакова, несмотря на различия в способах и режимах спекания, и составляет порядка 55 и 51 % для областей, сформированных на основе нано- и микропорошков соответственно (рис. 9), однако с увеличением температуры в процессе SPS она падает и при  $t = 900$  °C достигает 14 и 17 % соответственно.



**Рис. 9.** Значения общей пористости для образцов МП900, ГП900 и SPS700–SPS900

**Fig. 9.** Total porosity values for MF900, HP900 and SPS700–SPS900 samples



**Рис. 10.** Значения открытой пористости для образцов, полученных методом SPS при различных температурах

**Fig. 10.** Open porosity values obtained by nitrogen transmission for samples obtained by SPS at different temperatures

Открытая (эффективная) пористость для образцов, полученных методом SPS, вплоть до температуры спекания 800 °C снижалась линейно с 38 до 14 % (рис. 10). В образце SPS900 в объемах нано- и субмикронных частиц открытая пористость уменьшилась примерно на 2 % относительно SPS800. При этом общая пористость в объеме обр. SPS900 примерно на 6 % ниже, чем в SPS800 (см. рис. 10), из чего можно сделать вывод, что уплотнение порошкового материала при увеличении температуры вызвано уменьшением доли закрытых пор (залечиванием).

## Заключение

Получены и исследованы компакты  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с различным уровнем пористости по объему, сформированные путем спекания при косвенном нагреве без приложения давления, горячим прессованием и искровым плазменным спеканием формовок из послойно распределенного в пресс-форме нанодисперсного и субмикронного порошков. Фазовый анализ исходных порошков и полученного материала свидетельствует об отсутствии изменений его состава по всему объему образца. При этом в структуре материала, сформированного из нанопорошка при горячем прессовании и в ходе SPS, обнаружено образование текстуры в направлении [001]. Ее появление может быть связано с наличием температурного гра-

диента и наименьшим значением поверхностной энергии.

Установлено, что в силу разной активности используемых порошков при спекании методы косвенного нагрева и горячего прессования не позволяют получить прочные компакты с сохранением их проницаемости: в объеме, сформированном из нанопорошков, происходит заметное уплотнение, в то время как в объеме субмикронных порошков процесс консолидации (образования перешейков) не наблюдается.

Установлено, что метод искрового плазменного спекания при температуре 750 °С позволяет сформировать компакты с достаточной прочностью за счет образования перешейков между спекаемыми частицами в объемах как нано-, так и субмикронных частиц. При этом общая пористость заготовки составляет 35 %, а открытая — 23 %.

Увеличение температуры процесса SPS выше 750 °С сопровождается повышенной уплотненностью объема нанопорошков с формированием плотной структуры, приводящей к снижению проницаемости всей прессовки при уменьшении общей пористости до 14 % и открытой — до 11 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90166.

**Acknowledgments:** The research was funded by RFBR as part of Scientific Project No. 20-38-90166.

## Литература/References

1. Liang Feng-Xia, Liang Lin, Zhao Xing-Yuan, Tong Xiao-Wei, Hu Ji-Gang, Lin Yi, Luo Lin-Bao, Wu Yu-Cheng. Mesoporous anodic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interferometer for organic vapor sensing application. *Royal Soc. Chem.* 2018. Vol. 8. Iss. 54. P. 31121—31128. DOI: 10.1039/C8RA06261G.
2. Hakim A., Marliza T.S., Abu Tahari M.N., Yusop M.R., Mohamed Hisham M.W., Yarmo M.A. Development of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as adsorbent and its effect on CO<sub>2</sub> capture. *Mater. Sci. Forum.* 2016. Vol. 840. P. 421—426. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.840.421.
3. Prasad B., Ghosh C., Chakraborty A., Bandyopadhyay N., Ray R.K. Adsorption of arsenite (As<sup>3+</sup>) on nano-sized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waste powder from the steel industry. *Desalination.* 2011. Vol. 274. P. 105—112. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.081.
4. Qiu M., Wang R., Qi X. Hollow polyhedral  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by self-assembly and its photocatalytic activities in degradation of RhB. *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.* 2019. Vol. 102. P. 394—402. DOI: 10.1016/j.jtice.2019.05.024.
5. Xiao C., Li J., Zhang G. Synthesis of stable burger-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Formation mechanism and excellent photo-fenton catalytic performance. *J. Cleaner Prod.* 2018. Vol. 180. P. 550—559. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.127.
6. Pengwei Yan, Jimin Shen, Lei Yuan, Jing Kang, Binyuan Wang, Shengxin Zhao, Zhonglin Chen. Catalytic ozonation by Si-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the removal of nitrobenzene in aqueous solution. *Separat. Purif. Technol.* 2019. Vol. 228. P. 115766. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115766.
7. Rani B.J., Kumar M.P., Ravi G., Ravichandran S., Guduru R.K., Yuvakkumar R. Electrochemical and photoelectrochemical water oxidation of solvothermally synthesized Zr-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 471. P. 733—744. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.061.
8. Nurul Affiqah Arzaee, Mohamad Firdaus, Mohamad Noh, Azhar Ab Halim, Muhammad Amir Faizal Abdul Rahim, Nurul Aida Mohamed, Javad Safaei, Amin Aadenan, Sharifah Nurain Syed Nasir, Aznan Fazli Ismail, Mohd Asri Mat Teridi. Aerosol-assisted chemical vapor deposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoflowers for photoelectrochemical water splitting. *Ceram. Inter.* 2019. Vol. 45. P. 16797—16802. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.219.
9. Neelakanta Reddy I., Venkata Reddy Ch., Sreedhar Adem, Cho Migyung, Kim Dongseob, Shim Jaesool. Effect of plasmonic Ag nanowires on the photocatalytic activity of Cu doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures photoanodes for superior photoelectrochemical water splitting applications. *J. Electroanal. Chem.* 2019. Vol. 842. P. 146—160. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.04.076.
10. Fogliatto A.A.B., Ahrens C.H., Wendhausen P.A.P., Santos E.C., Rodrigues D. Correlation between porosity and permeability of stainless steel filters with gradient porosity produced by SLS/SLM. *Rapid Prototyping J.* 2020. Vol. 26 No. 1. P. 73—81. DOI: 10.1108/RPJ-09-2018-0224.
11. Hua Cheng, Lingxia Zheng, Chun Kwan Tsang, Jie Zhang, H.E. Wang, Yucheng Dong, Hui Li, Fengxia Liang, J.A. Zapien, Yang Yang Li. Electrochemical fabrication and optical properties of periodically structured porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Electrochem. Comm.* 2012. Vol. 20. P. 178—181. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.05.007.
12. Zhai Song, Ye Jia-Ru, Wang Nan, Jiang Lin-Hai, Shen Qing. Fabrication of porous film with controlled pore size and wettability by electric breath figure method. *J. Mater. Chem. C.* 2014. Vol. 2 P. 7168—7172. DOI: 10.1039/C4TC01271B.
13. Žic M., Ristić M., Musić S. Monitoring the hydrothermal precipitation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from concentrated Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solutions partially neutralized with NaOH. *J. Molec. Struct.* 2011. Vol. 993. P. 115—119. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.09.048.

14. Kargin J., Mukhambetov D., Kozlovskiy A., Biseken A. Hollow hematite particles synthesized by spray pyrolysis of the spent pickling solution. *Sci. Europe*. 2017. Vol. 18. No. 2. P. 78—80.
15. Saeed Rahemi Ardekani, Alireza Sabour Rouh Aghdam, Mojtaba Nazari, Amir Bayat, Elnaz Yazdani, Esmail Saievar-Iraniza. A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2019. Vol. 141. P. 104631. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104631.
16. Kocjan A., Logar M., Shen Z. The agglomeration, coalescence and sliding of nanoparticles, leading to the rapid sintering of zirconia nanoceramics. *Sci. Rep.* 2020. Vol. 7. P. 2541. DOI: 10.1038/s41598-017-02760-7.
17. Ponomarev M.A., Loryan V.E. Synthesis of materials of different porosity from mixtures of aluminum, boron and titanium fine powders and large granules of VT6 alloy. *Synthesis and Consolidation of Powder Materials: Proc. Int. Conf.* 2018. P. 94—99. DOI: 10.30826/SCPM2018018.
18. Чуви́льде́ев В.Н., Благо́вещенский Ю.В., Болдин М.С., Москвичева А.В., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Исаева Н.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Писклов А.В., Котков Д.Н. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание наноструктурного карбида вольфрама. Ч. 1. Эксперимент. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. No. 3. С. 14—21. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-3-14-21.  
Chuvildeyev V.N., Blagoveshchensky Yu.V., Boldin M.S., Moskvichyova A.V., Sakharov N.V., Nokhrin A.V., Isaeva N.V., Shotin S.V., Lopatin Yu.G., Pisklov A.V., Kotkov D.N. High-speed electropulse plasma sintering of nano-structural tungsten carbide. Pt. 1. Experiment. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2013. Vol. 3. P. 14—21 (In Russ.).
19. Supattarasakda K., Petcharoen K., Permpool T., Sirivat A., Lerdwijitjarud W. Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method. *Powder Technol.* 2013. Vol. 249. P. 353—359.
20. Nidhi S., Nasimul S., Bankim R. Fundamentals of spark plasma sintering (SPS): An ideal processing technique for fabrication of metal matrix nanocomposites. In: *Advances in processing and applications*. Springer, Cham, 2019. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7.
21. Chaim R. Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 502—510. DOI: 10.1007/s10853-012-6764-9.
22. Warnes B.M., Aplan F.F., Simkovich G. Electrical conductivity and seebeck voltage of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pure and doped, as a function of temperature and oxygen pressure. *Solid State Ionics*. 1984. Vol. 12. P. 271-276. DOI: 10.1016/0167-2738(84)90156-5.
23. Seki M., Takahashi M., Ohshima T., Yamahara H., Tabata H. Solid—liquid-type solar cell based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures for solar energy harvesting. *Japan. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53. No. 5S1. P. 05FA07. DOI: 10.7567/JFAP.53.05fa07.
24. Manière C., Durand L., Brisson E., Desplats H., Carré P., Rogeon Ph., Estournès C. Contact resistances in spark plasma sintering: From in-situ and ex-situ determinations to an extended model for the scale up of the process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. P. 1593—1605. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.010.
25. Patra Astam K., Kundu Sudipta K., Bhaumik Asim, Kim Dukjoon. Morphology evolution of single-crystalline hematite nanocrystals: magnetically recoverable nanocatalysts for enhanced facet-driven photoredox activity. *Royal Soc. Chem.* 2016. Vol. 8. P. 365—377. DOI: 10.1039/C5NR06509G.
26. Smith D., Alzina A., Bourret J., Nait-Ali B., Pennec F., Tessier-Doyen N., Gonzenbach U. Thermal conductivity of porous materials. *J. Mater. Res.* 2013. Vol. 28. P. 2260—2272. DOI: 10.1557/jmr.2013.179.