МИНОБРНАУКИ РОССИИ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук (ИТПЭ РАН)

На правах рукописи

Артёмова Анастасия Владимировна

Получение, строение и динамические магнитные свойства наноструктурированных ферромагнитных материалов для СВЧ диапазона

1.3.13 – Электрофизика, электрофизические установки

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель к.ф.-м.н., Маклаков С.С.

Содержание

Список условных обозначений и сокращений	4
Введение	5
I. Обзор литературы	10
§1 Динамические магнитные свойства магнитных материалов	10
§2 Магнитные свойства сферических частиц с полостью	13
2.1 Теоретические работы	13
2.2 Экспериментальные работы	19
§3 Методы получения порошковых материалов с полой структурой частиц	25
3.1 Ультразвуковой спрей-пиролиз	25
3.1.1 Механизм и параметры синтеза	26
3.1.2 Синтез полых частиц с помощью спрей-пиролиза	33
3.2 Эффект Киркендалла	35
3.3 Питтинговая коррозия ферромагнитных частиц	36
3.4 Оствальдское созревание	37
3.5 Золь-гель процесс	38
3.6 Плазменный синтез порошков Fe и Fe ₃ O ₄ с полой структурой	39
3.7 Применение порошковых материалов с полой структурой частиц	40
Заключение к обзору литературы	42
II. Материалы и методы исследования	43
§4 Оборудование для получения порошков с полой структурой частиц	43
4.1 Получение порошков Fe	44
4.2 Получение порошков Fe _{1-x} Co _x	45
4.3 Нанесение диэлектрической оболочки SiO ₂	45
§5 Методы исследования	46
5.1 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	46
5.2 Рентгеновская дифракция	46
5.3 Гамма-резонансная спектроскопия	47
5.4 Синхронный термический анализ	47
5.5 Определение удельной площади поверхности	48
5.6 Определение плотности и поверхностного натяжения раствора	49
5.7 Изготовление композитов и определение эффективной плотности	49
5.8 Магнитостатические измерения	50
5.9 Измерения СВЧ магнитных свойств	51
III. Исследование зависимостей динамических магнитных свойств от размера по частиц железа	лых 53
§6 Предельные размеры порошков железа, полученных с помощью ультразвуков	вого
спрей-пиролиза с последующим восстановлением в водороде	53

§7 Исследование влияния концентрации исходного раствора ω на размер частиц и динамические магнитные порошков железа
7.1 Динамические магнитные свойства57
7.2 Сканирующая электронная микроскопия
7.3 Рентгеновская дифракция61
7.4 Синхронный термический анализ65
7.5 Влияние химической чистоты на магнитные свойства порошков железа
Заключение к третьей главе
IV. Влияние температуры восстановления на динамические магнитные свойства композитов с порошками полых частиц железа
§8 Влияние условий восстановления в водороде на свойства порошков железа69
8.1 Динамические магнитные свойства69
8.2 Статические магнитные свойства
8.3 Рентгеновская дифракция
8.4 Гамма-резонансная спектроскопия77
8.5 Синхронный термический анализ78
8.6 Сканирующая электронная микроскопия79
8.7 Определение размера полости в объёме частиц
8.8 Влияние химической чистоты на магнитные свойства порошков железа
§9 Свойства исходных порошков оксида железа
§10 Исследование влияния время выдержки в водороде на динамические магнитные свойства порошков железа
§11 Динамические магнитные свойства композитов с частицами ядро-оболочка94
Заключение к четвертой главе97
V. Свойства порошков железо-кобальт Fe _{1-x} Co _x с полой структурой частиц
§12 Влияние температуры восстановления на свойства порошков системы Fe _{1-x} Co _x 98
§13 Влияние содержания кобальта на динамические магнитные свойства ферромагнитных порошков системы Fe _{1-x} Co _x
13.1 Гамма-резонансная спектроскопия101
13.2 Рентгеновская дифракция102
13.3 Синхронный термический анализ104
13.4 Сканирующая электронная микроскопия105
13.5 Статические магнитные свойства106
13.6 Динамические магнитные свойства107
§14 Динамические магнитные свойства композитов с частицами ядро-оболочка на основе Fe _{1-x} Co _x @SiO ₂
Заключение к пятой главе112
Заключение
Основные публикации по теме диссертации115
Список использованных источников116

Список условных обозначений и сокращений

- *µ*_{cm} статическая магнитная проницаемость
- *T_{red}* температура восстановления (оксидных порошков)
- *f_{pe3}* частота естественного ферромагнитного резонанса
- f_{Π} частота ультразвукового распыления ($f_{\Pi 1} = 2,64$ МГц, $f_{\Pi 2} = 1,7$ МГц)
- *w* концентрация исходного раствора соли
- ДСК дифференциальная сканирующая калориметрия
- ТГ термогравиметрия
- СВЧ сверхвысокочастотный диапазон
- ЭДС энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ВЧ высокочастотный
- НЧ низкочастотный
- РФА рентгенофазовый анализ (метод рентгеновской дифракции)
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия
- ФМР ферромагнитный резонанс

Введение

Ферромагнитные материалы с высоким значением магнитной проницаемости в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне применяют в качестве поглотителей электромагнитных волн, которые могут быть использованы для борьбы с электромагнитными помехами и обеспечения электромагнитной совместимости, а также для разработки различных фильтров, сердечников индукторов, подложек антенн и т.д. Эффективность применения таких материалов в промышленном производстве связана с возможностью направленного изменения их электрофизических параметров (магнитной и диэлектрической проницаемостей) на стадии изготовления. Исследование электрофизических явлений и процессов, формирующих динамические магнитные свойства материалов, а также разработка методов контролируемого получения материалов с требуемой структурой является фундаментальной задачей современной электрофизики.

Композиционные материалы с порошковыми магнитными наполнители широко применяются в индукционных компонентах электрофизических установок и в антенных системах. Форма частиц ферромагнитных включений играет важнейшую роль при формировании заданного уровня поглощения излучения в требуемой части СВЧ диапазона, что связано с эффектом размагничивания. При этом магнитная структура ферромагнитных включений вносит существенный вклад в динамическую магнитную проницаемость композитов. Исследование взаимосвязи между строением магнитных материалов и частотной зависимостью магнитной проницаемости на текущий момент особенно актуально, учитывая высокие темпы развития телекоммуникационных систем.

Одним из перспективных объектов исследования с высокой магнитной проницаемостью являются тонкие ферромагнитные плёнки. Вследствие сильно выраженной анизотропии формы, которая затрудняет выход вектора намагниченности из плоскости плёнки, динамическая магнитная проницаемость плёнок может превышать предел Снука. Следовательно, использование ферромагнитных плёнок позволяет существенно повысить верхнюю границу диапазона рабочих частот устройств на их основе. За последние десятилетия отмечается значительный прогресс в исследовании электрофизических явлений в ферромагнитных плёнках, который позволяет добиваться заданного уровня магнитных потерь и необходимой амплитуды магнитной проницаемости в требуемой полосе частот. В то же время применение порошковых материалов является более технологичным.

В связи с этим фундаментальный интерес представляет получение сферических ферромагнитных частиц с полой структурой. Полая ферромагнитная частица с достаточно малой толщиной стенки является аналогом тонкоплёночного ферромагнитного элемента. Вследствие преимущественной ориентации магнитного момента вдоль по-

верхности сферической частицы динамическая магнитная проницаемость таких частиц определяется явлениями, присущими ферромагнитным плёнкам, а диэлектрическая проницаемость будет иметь характерные для сферических частиц невысокие значения. Кроме того, полость в структуре частицы снижает удельный вес материала и снижает влияние скин-эффекта на СВЧ магнитную проницаемость, что важно для ряда практических задач промышленного производства.

Существуют прикладные задачи в области катализа, диагностической и лечебной медицины, для которых востребован и успешно применяется синтез полых железосодержащих частиц. Вследствие высокой намагниченности насыщения и высокой магнитной проницаемости в сантиметровом диапазоне длин волн наиболее перспективными магнитомягкими материалами являются железо Fe и твердые растворы из системы железо-кобальт Fe_{1-x}Co_x. Однако описание препаративного метода получения полых ферромагнитных частиц с высоким содержанием ферромагнитной фазы, а также анализ экспериментально измеренных электрофизических характеристик таких частиц в литературе отсутствуют. Таким образом, исследование взаимосвязи между структурными характеристиками полых ферромагнитных частиц и их электродинамическими свойствами является актуальной задачей.

Целью работы является получение полых ферромагнитных частиц железа Fe и железо-кобальта Fe_{1-x}Co_x, исследование электрофизических характеристик, включая динамические магнитные свойства, композитов на основе полученных частиц, а также определение параметров, оказывающих наибольшее влияние на формирование частотной зависимости магнитной проницаемости полученных материалов в CBЧ диапазоне.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Получение ферромагнитных порошков железа Fe и системы железо-кобальт Fe_{1-x}Co_x ультразвуковым спрей-пиролизом с последующим восстановлением в водороде при варьировании технологических параметров процесса получения.

 Исследование физико-химических свойств полученных порошковых материалов. Установление закономерностей, позволяющих направленно изменять размер частиц, толщину стенки, пористость и химическую чистоту порошков.

3. Исследование частотной зависимости СВЧ магнитной проницаемости композитов на основе полученных ферромагнитных порошков.

4. Определение параметров структуры частиц наполнителя и строения композитов, оказывающих наибольшее влияние на формирование частотной зависимости магнитной проницаемости полученных материалов в СВЧ диапазоне.

Научная новизна. Впервые получены полые наноструктурированные сферические частицы железа и железо-кобальта при помощи пиролиза аэрозоля водных растворов нитратов металлов с последующим восстановлением в атмосфере водорода. Проведено исследование магнитной проницаемости композитных материалов на основе полученных ферромагнитных порошков в зависимости от размера и формы частиц наполнителя. Определены структурные особенности частиц наполнителя, оказывающие наибольшее влияние на магнитную проницаемость в СВЧ диапазоне композитных материалов с диэлектрической матрицей. Показано, что форма частотной зависимости магнитной проницаемости композитов с полученными порошками определяется структурой частиц и степенью химической чистоты материалов.

Достоверность результатов определяется использованием современных апробированных методов измерений на высокоточных приборах и установках, обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных различными по физическому принципу методами исследования, подтверждается воспроизводимостью результатов, а также их соответствием теоретическим и экспериментальным результатам в литературе.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в разработке способов формирования необходимых особенностей СВЧ магнитной проницаемости ферромагнитных порошковых материалов, которые могут быть использованы в промышленном производстве покрытий и элементов СВЧ-техники. Полученные порошковые материалы обладают потенциалом применения в материалах для антенной техники. Полученные результаты расширяют представления о взаимосвязи между динамическими магнитными свойствами и структурой ферромагнитных порошков с полыми частицами.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Методики получения полых микросфер железа и твёрдых растворов $Fe_{43}Co_{57}$, $Fe_{64}Co_{36}$ и $Fe_{75}Co_{25}$ с использованием ультразвукового спрей-пиролиза с последующим восстановлением в водороде при температуре $350 - 500^{\circ}C$. Средний размер полученных частиц находится в диапазоне от 0,5 до 1,0 мкм. Отношение внутреннего и внешнего диаметров полых частиц в среднем составляет 0,5 для железа и 0,6 для частиц $Fe_{1-x}Co_x$.

2. Композиты с порошками железа имеют частотную зависимость СВЧ магнитных потерь с двумя максимумами, при этом высокочастотный максимум обусловлен естественным ферромагнитным резонансом. Изменение среднего размера частиц от 1,0 до 0,5 мкм приводит к сдвигу в высокочастотную область максимума магнитных потерь, но не влияет на значение частоты резонанса композитов на их основе.

3. Температура восстановления не изменяет форму и размер частиц, которые формируются на стадии пиролиза аэрозоля исходного раствора, но влияет на пори-

стость и химическую чистоту продукта. Порошки железа, полученные при восстановлении при температуре 400°С, характеризуются наименьшей пористостью и высокой химической чистотой. Восстановление при температуре выше 400°С приводит к формированию губчатой структуры и сопровождается увеличением удельной площади поверхности порошка. Снижение химической чистоты полученных порошков ниже 80 масс.% приводит к подавлению низкочастотного максимума СВЧ магнитных потерь.

4. Частицы твёрдого раствора Fe_{1-x}Co_x демонстрируют меньшую пористость и толщину стенки по сравнению с полыми частицами железа. Композиты на основе полученных частиц обладают коэрцитивной силой порядка 250 Э, а намагниченность насыщения зависит от состава и максимальна для состава Fe₆₄Co₃₆.

5. Анализ частотных зависимостей СВЧ магнитной проницаемости полученных материалов показывает, что полученные порошки с полыми сферическими частицами обладают динамическими магнитными характеристиками, присущими тонкоплёночным ферромагнитным материалам.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 14 международных и всероссийских научных конференциях: 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 2020); IEEE International Magnetic Virtual Conference INTERMAG (France, Lyon, 2021); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (Санкт-Петербург, 2021); 50th International Conference on Parallel Processing (USA, Chicago, 2021); Mеждународная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020, 2021, 2022); XXIV Международная конференция «Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах» (Москва, 2021); Samarkand International Symposium on Magnetism «SISM-2023» (Uzbekistan, Samarkand, 2023); Ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН (2020 – 2024), а также на научных семинарах лаборатории электрофизики новых функциональных материалов ИТПЭ РАН.

Результаты диссертационной работы использованы при выполнении проекта РНФ 21-19-00138, в котором автор была исполнителем. Результаты работы использованы при выполнении НИР ИТПЭ РАН в рамках государственного задания Минобрнауки, код научной темы FFUR-2024-0005, рег. № НИОКТР 124040800043-2.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 печатные работы. Среди них 8 статей в российских и международных журналах, в том числе 6 работ в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора. Автору принадлежит основная роль в выборе метода получения материалов, совокупности методов исследования полученных материалов,

разработке и проектировании установки спрей-пиролиза, интерпретации и обобщении результатов исследований, формулировке основных положений и выводов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы, включающего 151 ссылку. Работа изложена на 126 страницах, содержит 70 рисунков, 21 таблицу и 40 формул.

I. Обзор литературы

§1 Динамические магнитные свойства магнитных материалов

Наибольший вклад в динамические магнитные свойства магнитных материалов в СВЧ диапазоне вносит естественный ферромагнитный резонанс (ФМР). Явление ФМР состоит в возбуждении переменным высокочастотным полем однородной прецессии магнитных моментов. Прецессия изолированного магнитного момента в переменном магнитном поле описывается уравнением Ландау–Лифшица [1].

Реакция системы магнитных моментов на переменное поле описывается резонансной зависимостью магнитной проницаемости $\mu = \mu' + i \cdot \mu''$ от частоты [2,3]. Частота ФМР $f_{\text{peз}}$ и амплитуда статической магнитной проницаемости $\mu_{\text{ст}}$ являются функциями состава материала и зависят от его магнитной и кристаллической структуры [2,4].

Условия резонанса тесно связаны с природой размагничивающего поля, то есть, с формой образца. Согласно теории Киттеля [5], частота ФМР для сферы и пленочной структуры описывается следующими выражениями:

$$f_{\rm pes} = \gamma H_k \tag{1.1}$$

$$f_{\rm pe3} = \gamma \sqrt{(4\pi M_s + H_k)H_k} \,. \tag{1.2}$$

где γ – нормированное гиромагнитное отношение (для железа $\gamma = 2,8$ ГГц/кЭ, для кобальта – $\gamma = 3,1$ ГГц/кЭ [2]), M_S – намагниченность насыщения и H_k – поле анизотропии, вдоль которого происходит прецессия магнитного момента в отсутствии внешнего статического магнитного поля.

Для описания частотной зависимости магнитной проницаемости ферромагнитных материалов часто используют закон частотной дисперсии Лоренца [6]:

$$\mu(f) = 1 + \frac{\mu_{cT} - 1}{1 - i \left(f/f_{pen} \right) - \left(f/f_{pes} \right)^2} , \qquad (1.3)$$

где *f* – частота и *f*_{рел} – частота релаксации. К закону частотной дисперсии Лоренца (1.3) приводит решение уравнения Ландау–Лифшица с диссипативным членом в форме Блоха– Бломбергена [2].

В соответствии с выражением (1.3), магнитная проницаемость увеличивается с частотой до достижения f_{pe3} , а выше частоты ФМР резко уменьшается. Для получения высоких значений динамической магнитной проницаемости в широком диапазоне частот необходимо, чтобы и статическая магнитная проницаемость μ_{cT} , и частота ФМР f_{pe3} имели высокие значения.

Для большинства магнитных материалов выполняется закон Снука [7]:

$$(\mu_{\rm cr} - 1)f_{\rm pes} = \frac{2}{3}\gamma 4\pi M_s, \tag{1.4}$$

где фактор усреднения 2/3 учитывает случайное распределение лёгких осей. Величину в правой части уравнения (1.4) часто называют константой Снука.

Закон Снука используется для характеристики свойств магнитных материалов. Константа Снука не зависит от поля анизотропии и является характеристикой состава материала, поскольку связывает μ_{cr} и f_{pes} с намагниченностью насыщения M_s [8]. Для оценки свойств поликристаллических материалов или композитных материалов, содержащих сферические и близкие к сферическим по форме включения, используется интегральный параметр Снука K_s [2,3]:

$$K_{S} = \frac{1}{p(\gamma 4\pi M_{s})} \cdot \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} (\mu' - 1) df , \qquad (1.5)$$

где *p* – объёмная концентрация включений.

Закон Снука справедлив для описания магнитных потерь, вызванных как движением доменных границ, так и ФМР [4]. Закон Снука не применим, когда два главных фактора размагничивания равны между собой и отличны от третьего фактора размагничивания. В частности, такие условия реализуются в тонких ферромагнитных плёнках, в которых сильно выраженная анизотропия формы препятствует выходу намагниченности из плоскости плёнки. Использование плоских магнитных включений по своей структуре близких к тонким плёнкам позволяет получить высокие значения магнитной проницаемости. В этом случае для оценки эффективности магнитных материалов используется закон Аше [4,9]:

$$(\mu_{c\tau} - 1)f_{pes}^2 = (\gamma 4\pi M_s)^2 .$$
 (1.6)

Разница между законами Снука (1.4) и Аше (1.6) заключается в том, что произведение статической магнитной проницаемости μ_{ct} на частоту резонанса f_{pes} в первом случае имеет линейную зависимость, а во втором – квадратичную. Следует отметить, что соотношения (1.4) и (1.6) получены для частотной зависимости магнитной проницаемости, которая имеет единственный пик магнитных потерь, связанный с ФМР. При наличии нескольких отдельных пиков магнитных потерь частотную зависимость динамической магнитной проницаемости описывают суммой нескольких лоренцевых членов:

$$\mu(f) = \mu_{\infty} + \sum_{j=1}^{n} \frac{4\pi \chi_{c\tau,j}}{1 - \frac{if}{f_{pe\pi,j}} - \left(\frac{f}{f_{pe3,j}}\right)^2},$$
(1.7)

где μ_{∞} – оптическая проницаемость, n – число резонансов, j – индекс, соответствующий номеру резонанса, $\chi_{\text{ст},j}$ – парциальные статические восприимчивости. Сумма оптической

проницаемости и всех парциальных проницаемостей 4 πχ_{ст,j} равна статической магнитной проницаемости μ_{ст}.

Если частотная зависимость динамической магнитной проницаемости описывается выражением (1.7), для количественной оценки суммарных магнитных моментов материала, участвующих в прецессии, вызванной переменным магнитным полем, может быть использован интегральный параметр Аше K_A [10]:

$$K_{\rm A} = \frac{1}{p(\gamma 4\pi M_s)^2} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \mu''(f) f \, \mathrm{d}f.$$
(1.8)

Интегральный параметр Аше позволяет получить информацию о магнитной структуре включений материала, а также определить СВЧ свойства в заданном диапазоне частот, что особенно важно с прикладной точки зрения[4,11]. При выполнении закона частотной дисперсии Лоренца (1.7) интегральные параметры Снука и Аше могут быть использованы для определения магнитной структуры включений и характеризуют эффективность взаимодействия вещества с СВЧ полем. Максимальное значение параметра Аше, равное 1, может наблюдаться только в однородно намагниченных анизотропных пленках. Для плоских частиц, изотропно распределенных в объёме композита, параметр Аше $K_A = \frac{1}{3}$.

§2 Магнитные свойства сферических частиц с полостью 2.1 Теоретические работы

Понимание физических процессов отклика магнитного композиционного материала на внешнее переменное магнитное поле имеет критически важное значение при проектировании и разработке устройств технического приложения. Стремительный прогресс современных методов синтеза позволяет получать сложные структуры, такие как нанотрубки, полусферы или полые сферы с распределением размеров от десятков нанометров до сотен микрон в диаметре.

Исследование высокочастотной магнитной проницаемости и резонансного поглощения сферических ферромагнитных частиц, содержащих центральную полость, было проведено лишь в ограниченном количестве теоретических и экспериментальных работ. Статические и динамические магнитные свойства таких материалов могут значительно отличаться от объёмных аналогов вследствие высокой удельной площади поверхности, большому объёму пор, меньшей плотности по сравнению с объёмными материалами и эффектами обменного взаимодействия [12,13].

Распределение намагниченности внутри ферромагнитного слоя полой частицы отличается от распределения намагниченности в сферической частице. Различные распределения намагниченности в полой сферической частице с внутренним радиусом R_1 и внешним радиусом R_2 были проанализированы в работах [14,15]. Для определения оптимального распределения намагниченности с точки зрения собственной магнитной энергии были рассмотрены три конфигурации: однородно намагниченное состояние, состояние с двумя доменами, а также неоднородно намагниченному состояние с вихревой структурой. Схема распределений намагниченности внутри частицы с полостью для трех выбранных магнитных конфигураций представлена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Распределение намагниченности в полой ферромагнитной частице, соответствующее (а) однодоменному, (б) двухдоменному и (в) вихревому состоянию. Стрелками указаны направления векторов намагниченности. Для третьего случая вектора намагниченности закручены в плоскости *ху*, на полюсах расположены магнитные домены [14,15].

Было установлено, что однодоменное состояние намагниченности становится энергетически невыгодным, когда внешним радиусом R_2 и толщина ферромагнитного слоя $d = R_2 - R_1$ превышают обменную длину l_{ob} , и в частице возникнет доменная структура. Число доменов зависит от размера частиц, но вблизи перехода из однодоменного состояния оптимальное число доменов будет равно двум (Рисунок 1.1, б). Полная магнитная энергия двухдоменной частицы с полостью будет отличаться от полной энергии однодоменной частицы за счет выигрыша в магнитостатической энергии при образовании доменов с учётом энергии доменной стенки.

В то же время, вихревая конфигурация распределения намагниченности внутри ферромагнитного слоя (Рисунок 1.1, в) является более предпочтительной с точки зрения магнитной энергии, если поле магнитной анизотропии H_k мало по сравнению с намагниченностью насыщения M_s . Для вихревой конфигурации распределение намагниченности неоднородно и закручено в некоторой плоскости, а на полюсах имеются магнитные домены (вектор намагниченности перпендикулярен плоскости). Если толщина ферромагнитного слоя *d* частицы мала по сравнению с размером частицы R_2 , то такую частицу можно представить как ферромагнитную пленку с одноосной анизотропией, свёрнутую в сферу. Выражение для полной магнитной энергии в этом случае имеет вид [14]:

$$U \approx 2\pi M_S^2 l_{o\delta}^2 d \ln \frac{R_2}{l_{o\delta}} - g H_k M_S^2 V, \qquad (1.9)$$

где *V* – объём ферромагнитной области.

Факторы размагничивания сплошной сферы равны во всех направлениях и не входят в уравнение для расчёта частоты ферромагнитного резонанса. Размагничивающие факторы полой сферы могут быть определены аналитически из отношения внешнего и внутреннего радиусов $p = R_1/R_2$ и величины магнитной восприимчивости χ [16]:

$$N_{m} = \frac{l}{3} - \frac{2p^{3}\chi}{6\chi + 9}$$

$$N_{f} = \frac{l}{3} - \frac{2p^{2}(3 + \chi(1 + p + p^{2}))}{9(1 + p) + 6\chi(1 + p + p^{2})}$$
(1.10)

где N_m и N_f – усредненные значения коэффициента размагничивания по объёму и средней плоскости, соответственно. В предельном случае тонкой оболочки или пленки фактор размагничивания может рассматриваться как локальное изменение анизотропии: радиальнотангенциальная анизотропия [12] или «закритическое состояние» [17,18], при котором появляется перпендикулярная компонента поля магнитной анизотропии.

Основываясь на использовании математической топологии, были рассчитаны две конфигурации распределения векторов намагниченности для полой сферы [19], одна из которых совпадает с рассмотренной выше. Полученные конфигурации обладают азимутальной симметрией. В первом случае (рисунок 1.2, а), намагниченность имеет две сингулярности на северном и южном полюсах полого шара. Во втором случае (рисунок 1.2, б), намагниченность имеет три сингулярности – на полюсах и на экваторе полого шара, взаимосвязь которых приводит к появлению поляризация мод и «утечке» магнитного потока вблизи полюсов. Сингулярности возникают естественным образом из математической обработки задачи, учитывая граничные условия уравнения Ландау-Лившица в магнитостатическом приближении и геометрию полой ферромагнитной сферической оболочки. Использование топологических методов анализа позволяет понять распределение магнитостатических и динамических мод в нетривиальных средах и расширяет теоретическое представление о протекающих магнитных процессах внутри ферромагнитного слоя полой частицы.



Рисунок 1.2 – Модель распределения векторов намагниченности полого сферического шара, полученная с помощью математической топологии [19]. Подробное описание изображений приведено в тексте.

Вихревая магнитная микроструктура полых сферических частиц Fe₃O₄ субмикронного размера в отсутствие приложенного поля впервые наблюдалась с помощью метода электронной голографии [13]. На рисунке 1.3 показаны примеры восстановленных фазовых изображений полых сферических частиц ($R_1 = 210$ нм, $R_2 = 420$ нм). Было показано, что в полой сферической частице стабильно формируется циркулярно-ориентированный магнитный поток вокруг центра частицы. Обусловленный вкладом магнитного поля, линейный профиль фазового сдвига (рисунок 1.3, г) имеет максимальное значение вблизи центра частицы. Линейный профиль дифференциального фазового сдвига (рисунок 1.3, д) дает информацию о плотности магнитного потока и характеризуется симметричными максимумами на расстоянии 100 нм от центра (с противоположным знаком). Это дополнительно указывает на наличие полости и формирование магнитного вихря в пределах оболочки.



Рисунок 1.3 – Восстановленные фазовые изображения для полых сферических частиц Fe₃O₄ размером 420 нм, полученные с помощью электронной голографии [13]. Фазовые изображения, полученные под действием среднего внутреннего потенциала (а) и магнитного поля (б-в) с цветным обозначением направления магнитной индукции. Линейный профиль фазового сдвига (г) и дифференциальное значение (д) получены вдоль пунктирной линии на реконструированном фазовом изображении (б).

С помощью микромагнитного моделирования получена петля гистерезиса для монокристаллической полой ферромагнитной частицы Fe_3O_4 диаметром 400 нм (внутренний диаметр 200 нм) с кубической анизотропией легких осей <111> (см. рисунок 1.4). Показана зависимость магнитной структуры и дифференциальной восприимчивости субмикронной полой сферической частицы от изменения напряженности внешнего магнитного поля вдоль оси [100] в диапазоне от 500 до – 500 мТл. При максимальном и минимальном значениях внешнего поля магнитные моменты внутри ферромагнитного слоя располагаются вдоль направления магнитного поля и представляют собой «луковичную структуру».

При дальнейшем изменении напряженности поля (до ±240 мТл) изменяется намагниченность, происходят многоступенчатые фазовые переходы и резкие аномальные изменения восприимчивости. При ±240 мТл образуется доменная стенка, спины которой ориентированы вдоль магнитного поля, и пара вихрей, направленных по и против часовой стрелки (см. рисунок 1.4, в-г). Образование в тонких сферических оболочках подобной структуры с двумя внеповерхностными вихревыми ядрами соответствует теореме Пуанкаре-Хопфа [20]: полярность каждого вихревого ядра определяется внеплоскостной компонентой намагниченности центрального ядра с двумя возможными ориентациями. Для твердых аналогичных частиц не характерно формирование двойной вихревой структуры, индуцированной внешним магнитным полем. При приближении внешнего поля к нулю, доменная стенка сужается, двойной вихрь расширяется, образуя одиночный вихрь (ось вихря смещается от оси магнитного поля [110] и из-за уменьшения энергии магнитной анизотропии практически совпадает с осью легкой намагниченности кубического кристалла Fe₃O₄). Результаты численного микромагнитного моделирования для полой субмикронной сферической частицы [13] демонстрируют возрастающую стабильность магнитного вихря с уменьшением толщины стенки и появление индуцированного полем двойного вихря.



Рисунок 1.4 – Смоделированная нисходящая ось петли гистерезиса со схемами магнитных конфигураций магнитного состояния ферромагнитного слоя полой частицы (а) и дифференциальная магнитная восприимчивость полой сферы (б) [13]. Трехмерные конфигурации (в-г) намагниченности при 240 мТл (образование доменной стенки), где θ – угол наклона между осью вихря (пунктир) и осью *х*.

Для полых наноразмерных сферических частиц при помощи микромагнитного моделирования были рассчитаны спектры динамической восприимчивости [12]. Рассматривались два случая, учитывающих поверхностную анизотропию на внешней поверхности полой сферы, в присутствии внешнего электромагнитного поля напряженностью 0,8-Т, приложенного в направлении оси z, и в отсутствии внешнего поля.

Конфигурация намагниченности, мнимая и действительная части средней динамической восприимчивости $\chi(\omega)$ полой сферы в присутствии внешнего магнитного поля представлены на рисунке 1.5. Низкочастотный резонанс f_1 с наибольшей амплитудой на частоте 24 ГГц соответствует ферромагнитному резонансу (ФМР) и не зависит от размера частиц [12]. Частота ФМР в данном случае определяется выражением для сплошного шара: $f_{pes} = \gamma(H_0 + 2K_1/M_s)$, где H_0 – внешнее постоянное поле, а K_1 – константа кристаллографической анизотропии. С уменьшением толщины оболочки наблюдается постепенное увеличение частоты нескольких неравномерно распределенных высокочастотных резонансов. При численном моделировании было установлено, что частоты резонансов f_2 зависят от внешнего радиуса частиц и изменяются пропорционально $1/(R_2)^2$. Рост внутреннего радиуса полой сферы может приводить к изменению магнитной конфигурации частицы. Показано, что высокочастотные резонансные моды могут экспериментально наблюдаться в полых частицах оксида железа, кобальта или сплава железо-кобальт на частотах обратно пропорциональных намагниченности насыщения M_s .



Рисунок 1.5 – (а) Конфигурация намагниченности полой сферы ($R_2 = 50$ нм, d = 5 нм) и (б) средняя динамическая восприимчивость χ полой сферы ($R_2 = 27,5$ нм, d = 5 нм) в присутствии внешнего магнитного поля [12].

При моделировании спектров проницаемости наноразмерых полых сфер в CBЧдиапазоне показано, что в отсутствие внешнего магнитного поля формируется вихревое состояние намагниченности [12]. Показано, что геометрические параметры полых ферромагнитных сфер по-разному влияют на вихревую доменную структуру (появление и смешение мод) и динамическую восприимчивость полой сферы (рисунок 1.6). Уменьшение толщины оболочки после некоторого критического значения сопровождается возрастанием амплитуды восприимчивости и сдвигом резонансов в низкочастотную область. В небольших областях вблизи поверхности частицы однодоменной сферы с конфигурацией вихря локализуется мода, имеющая резонансы более высокого порядка, чем ФМР с высокой интенсивностью. ФМР однодоменной сферы равномерно распределяется по всей частице.



Рисунок 1.6 – (а) Динамическая магнитная восприимчивость сферической частицы, поддерживающей вихревую доменную структуру ($R_2 = 250$ нм, d = 25 нм) и (б) действительная и мнимая часть динамической восприимчивости полой сферы внешним диаметром $R_2 = 230$ нм с изменяющейся толщиной стенки в отсутствие внешнего поля [12].

Результаты микромагнитного моделирования, выполненного в работах [12,13], позволяют получить более детальное представление о статических и динамических магнитных свойствах полых сферических ферромагнитных частиц, характеризующихся сложной конфигурацией намагниченности, что имеет важное значение при разработке и проектировании устройств для СВЧ диапазона.

2.2 Экспериментальные работы

Среди ограниченного количества экспериментальных работ можно выделить всего несколько исследований, направленных на изучение динамических магнитных свойств полых сферических ферромагнитных частиц. Сложность и недоступность разработанных на текущий момент физико-химических процессов получения магнитных порошковых материалов с полой структурой частиц затрудняет исследования свойств материалов подобного рода. В доступных экспериментальных работах описаны полые частицы карбонильного железа [21], ферритов [22] и микросферы с углеродной матрицейоболочкой [23]. В этих работах рассмотрены процессы получения, характерные размеры частиц, статические и динамические свойства композитов на их основе.

Радиотехническое карбонильное железо – широко известное порошковое железо, которое применяется в качестве наполнителей в радиопоглощающих покрытиях. Оно имеет луковичную структуру, вызванную процессом получения (см. рисунок 1.7). Карбонильное железо обладает высоким значением намагниченности насыщения и магнитной проницаемости в широком диапазоне частот [24]. Однако, применение коммерческого карбонильного железа для тонких и легких покрытий ограничено из-за высокой плотности, сопоставимой с табличной величиной для железа, и веса. Поиск аналогичных по свойствам материалов, но с полой структурой, расширяет практические возможности в решении задач электромагнитной совместимости.



Рисунок 1.7 – СЭМ-изображения луковичной структуры карбонильного железа [25].

Был предложен процесс получения полых частиц карбонильного железа [21]. Методика основана на применении точечной (питтинговой) коррозии и позволяет сохранить исходный размер частиц. Сравнение динамических магнитных свойств исходного и полого порошков карбонильного железа приведено на рисунке 1.8. Применение питтинговой коррозии приводит к уменьшению комплексной диэлектрической проницаемости полых частиц. В данной работе это не обсуждается, но, предположительно, может быть связано с состоянием поверхности. При этом, действительная и мнимая части магнитной проницаемости заметно увеличиваются в диапазоне частот 2 – 8 ГГц. Кроме того, возрастает амплитуда статической магнитной проницаемости μ_{cm} (с 2,5 до 3,3), что может быть связано с увеличением количества частиц при одинаковом массовом наполнении. Частота естественного ФМР превышает 18 ГГц. Добротность и амплитуда магнитных потерь так же возрастают. Предполагается, что улучшение динамических магнитных свойств связано с устранением скин-эффекта вследствие полой структурой частиц и эффективным поглощением микроволнового излучения на внутренней стенке полых микросфер. Полученные полые микросферы карбонильного железа обладают более высокими свойствами микроволнового поглощению с исходными, что может быть использовано на практике.



Рисунок 1.8 – Частотная зависимость комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости исходных и подверженных питтингу порошков карбонильного железа с полыми частицами (наполнение 80 масс.%) [21].

Особое внимание заслуживает работа, направленная на получение и исследование наноразмерных сфер Fe₃O₄ со средним диаметром 450 нм и толщиной стенки 80 нм [22]. Полученный порошок Fe₃O₄ субмикронного размера характеризуется низкой плотностью, составляющей 3,78 г/см³, что на 27% меньше по сравнению с табличной плотностью оксида Fe₃O₄ (5,17 г/см³). Исследование статических магнитных свойств с помощью вибрационного магнетометра показало (см. рисунок 1.9, а), что коэрцитивная сила H_C полых субмикронных частиц Fe₃O₄ равна 60 Э, а намагниченность насыщения примерно соответствует теоретическому значению ~ 92 emu/g (92 Гс·см³/г) и составляет 86,7 emu/g (86,7 Гс·см³/г). Динамические магнитные свойства исследовались в стандартной коак-

сиальной линии 7/3 с помощью векторного анализатора цепей (HP5230A) в диапазоне от 0,1 до 10 ГГц. Для измерений были изготовлены композиты на основе силиконовой матрицы, наполненной полыми ферромагнитными частицами Fe₃O₄ с 60 масс.%.



Рисунок 1.9 – Петли магнитного гистерезиса полых наноразмерных частиц Fe₃O₄ (a), схематическое изображение полой частицы (б) и частотная зависимость диэлектрической (в) и магнитной (г) проницаемости композита с полыми частицами Fe₃O₄ (60 масс.%) [22].

Полученные Частотные зависимости комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости представлены на рисунке 1.9, в-г. Комплексная диэлектрическая проницаемость остается постоянной во всём диапазоне измерений. Композиты, содержащие полые субмикронные частицы Fe₃O₄, характеризуются достаточно высокой амплитудой статической магнитной проницаемости $\mu_{cm} = 2,6$ (на частоте 0,1 ГГц), что сопоставимо с карбонильным железом ($\mu_{cm} = 2,4$ [22]) и существенно превышает значение μ_{cm} для нанопроводов Fe₃O₄ (см., например, [26]). Действительная часть магнитной проницаемости незначительно возрастает на частотах менее 1 ГГц и далее уменьшается с частотой. Естественный ФМР наблюдается при частоте порядка 5,2 ГГц, когда $\mu'(f) = 1$. Максимум мнимой части магнитной проницаемости наблюдается при частоте 3 ГГц. При этом амплитуда магнитных потерь по порядку величины сопоставима со значениями для других композитов с высоким значением статической магнитной проницаемости. Благодаря низкой плотности и особенностям формы, применение полых ферромагнитных сферических частиц в качестве наполнителя позволяет выиграть в весе по сравнению с наполнителями на основе феррита или карбонильного железа при одинаковом массовом наполнении. Необходимо отметить, что корректное сравнение свойств композитов, представленных в [22], с другими образцами и материалами не представляется возможным из-за отсутствия данных об объёмном наполнении.

В работе [23] предложен многостадийный процесс получения нового типа полых микросфер с пористой углеродной оболочкой, содержащей нанокристаллы сплава FeCo (50 нм), с помощью спрей-пиролиза с последующей прокалкой в восстановительной атмосфере CO₂. Полученные частицы имели широкий диапазон распределения по размерам от 5 до 25 мкм в диаметре с толщиной стенки от 300 нм до 1 мкм. При исследовании статических магнитных свойств было показано, что намагниченность насыщения линейно уменьшается с 206,44 до 94,53 emu/g ($\Gamma c \cdot cm^3/r$) при увеличении содержания углерода в составе микропорошков FeCo/C от 1,63 до 31,74 масс.%. Коэрцитивная сила изменялась в пределах от 51,51 до 231,64 Э и не имели четкой зависимости от состава. Электромагнитные свойства парафиновых композитов с наполнением 35 масс.% были измерены в диапазоне 2 – 18 ГГц с помощью векторного анализатора цепей Anritsu MS4642A (см. рисунок 1.10).



Рисунок 1.10 – Частотная зависимость магнитной и диэлектрической проницаемости полых микросфер FeCo/C с пористой углеродной оболочкой (60 масс.%). Индексом обозначено массовое содержание углерода в частицах FeCo/C [23].

В результате авторы получили не чистый металл, а металл с продуктами пиролиза углерода из СО₂. Было показано, при увеличении доли углерода в составе микрочастиц FeCo/C уменьшается агрегация частиц в парафиновой матрице, что приводит к уменьшению комплексной диэлектрической проницаемости. Аналогичная зависимость от состава наблюдалась и в частотной зависимости магнитной проницаемости. Анализ представленных авторами данных показывает, что статическая магнитная проницаемость μ_{cm} практически не завесила от состава порошков и составила примерно 1,1 – 1,2. Рабочий диапазон частот ограничен 10 – 11 ГГц, а для образца с минимальным содержанием углерода – значением 5 ГГц (как следствие высокой диэлектрической проницаемости обусловленной поляризацией). Магнитные потери характеризуются низкой амплитудой. При этом, несмотря на низкие значения магнитной проницаемости по сравнению с другими материалами, композиты FeCo/C перспективны для разработки легкого и тонкого покрытия с эффективным поглощением электромагнитного в широком диапазоне частот 10 – 18 ГГц.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют другие публикации, посвященные исследованию динамических свойств магнитных материалов с полой структурой частиц, полученных с помощью технологии спрей-пиролиза.

Сравнение динамических магнитных свойств композитов на основе порошковых материалов с полой структурой, представленных в публикациях, с порошком карбонильного железа (CI) приведены в таблице 1.1. Частотные зависимости композитов, содержащих порошок карбонильного железа с массовым наполнением от 36 до 85 масс.%, получены измерением в стандартном коаксиальном волноводе стандарта 7/3 [24]. Магнитные свойства полых частиц СІ [21] наиболее приближены к свойствам исходного образца. Поскольку процесс получения полых структур СІ происходит в агрессивной среде хлорида железа, это может приводить к неконтролируемому окислению частиц с вырождением металла до парамагнитного оксида железа Fe₂O₃, что требует защиты от окисления и значительно ограничивает применение. Порошки Fe₃O₄ [22] обладают меньшей статической магнитной проницаемостью μ_{cm} по сравнению с исходным CI, однако максимум магнитных потерь μ_{max} " смещается в область высоких частот (3 – 6 ГГц). Внешний диаметр полых частиц Fe₃O₄ и толщина стенки влияют на положение частоты ФМР: для частиц 100 и 1000 нм частота f_{pe3} составляет примерно 3,2 и 6,5 ГГц, соответственно [27]. Наибольший практический интерес представляет порошки железа размером 0,5-1 мкм с полой структурой частиц [14,15]. Такие частицы сочетают в себе высокую намагниченность насыщения, высокую магнитную проницаемость в широком диапазоне частот и особенности полых частиц.

Таблица 1.1. Сравнение электромагнитных свойств композитов на основе порошковых материалов с полой структурой частиц, где f_{pes} – частота ферромагнитного резонанса ($\mu' = 1$); μ_{cm} – статическая магнитная проницаемость, $\mu_{max}''(f)$ – амплитуда максимума магнитных потерь с указанием частоты, где достигается соответствующее значение.

Образец	Диа- метр, мкм	Толщи- на стен- ки, нм	Напол- нение, масс.%	<i>f_{peз},</i> ГГц	μ_{cm}	$\mu_{max}''(f)$	Ста- тья	
CI: P-20 (исходный)	3	_	36 66 85	>20	1,25 2,0 4,0	0,15 (2 ГГц) 0,45 (2 ГГц) 1,4 (2 ГГц)	[24]	
СІ (полые частицы)	1-5	300	80	~20	3,3	1,5 (3 ГГц)	[21]	
Fe ₃ O ₄ (полые частицы)	0,45 80		60	5,2	2,6	1,3 (3 ГГц)	[22]	
FeCo/C (полые пори- стые микро- сферы)	2-25	300 – 1000	35	10 – 12	1,11,2	0,100,15 (6 ГГц)	[23]	
Fe ₃ O ₄ (полые частицы)	0,10 0,65 1,00		70	3,3 5,5 6,6	1,55 1,80 1,85	1,3 (2 ГГц) 0,9 (4 ГГц) 0,9 (4,5 ГГц)	[27]	

§3 Методы получения порошковых материалов с полой структурой частиц

Для исследования взаимодействия электромагнитного поля с полыми частицами, представляют интерес ферромагнитные порошки в субмикронном диапазоне размеров, в котором скин-эффект не оказывает влияния на СВЧ магнитную проницаемость. Получение материалов с полой структурой, содержащих Fe, Ni и Co, – сложная задача, интерес к которой постепенно растет у исследователей по всему миру последние несколько лет [21]. Данную задачу можно решить такими методами, как спрей-пиролиз, наноразмерная диффузия, гидротермальными процессами, с применением гибридного плазматрона и другими методами. Большинство работ направлено на получение парамагнитных или диэлектрических порошковых материалов, предназначенных для катализа, электроники, доставки лекарств, сенсоров и так далее. Довольно редко встречаются публикации, посвященные получению ферромагнетиков. Каждый метод позволяет контролировать структуру и свойства, что позволяет применять полученные материалы в различных областях промышленности. Далее приведены основные работы, направленные на получение порошков с полой структурой.

3.1 Ультразвуковой спрей-пиролиз

Спрей-пиролиз – технология, позволяющая получать широкий спектр высокочистых функциональных материалов из жидких растворов, содержащих металлические ионы, при использовании аэрозольных распылительных систем [28,29]. Технология спрей-пиролиза не требует высокого вакуума, что является важным преимуществом [30]. Метод относится к процессам осаждения из газовой фазы с участием аэрозоля (Aerosol assisted chemical vapor deposition) и известен с 80-х годов прошлого века как простой, экономичный, эффективный и масштабируемый способ получения тонких покрытий и порошков с однородными неагрегированными сферическими частицами [29,31,32]. Небольшое количество работ посвящено получению металлических порошков в одну стадию [33]. Продуктами спрей-пиролиза, преимущественно, являются оксиды, которые находят широкое применение в катализе [34], литий-ионных аккумуляторах [35,36], магнитном хранении данных, доставке лекарственных средств [37]. В литературных источниках отсутствуют работы по получению технологией спрей-пиролиза материалов, которые могли бы использоваться в качестве поглотителей электромагнитного излучения. Ультразвуковой спрей-пиролиз обеспечивает полный контроль условий и параметров каждого этапа синтеза: частота ультразвуковых волн, состав исходного раствора-прекурсора, скорость потока и температура реактора. Это позволяет синтезировать материалы с индивидуальными свойствами – настраивать размер, состав, морфологию, структуру и прочие характеристики продукта.

3.1.1 Механизм и параметры синтеза

Процесс спрей-пиролиза включает несколько основных стадий [28,29]:

Распыление: формирование аэрозоля из подготовленного исходного раствора, содержащего металл предполагаемого продукта.

Термическое разложение включает перенос аэрозоля с помощью газа-носителя в зону высокотемпературной обработки, где происходит испарение растворителя (реакция разложения) с диффузией и кристаллизацией растворенных твердых веществ вблизи поверхности образующихся твердых наночастиц или тонких пленок.

Сбор конечного продукта. В зависимости от типа и количества материала, используются циклон, электрофильтр, сетчатый фильтр и другие [38]. При необходимости, фильтры подогревают во избежание конденсации продуктов процесса.

Стадия распыления – ключевая стадия, определяющая размер частиц [38]. В качестве основного механизма генерации аэрозоля используются пневматические, электростатические или ультразвуковые распылительные системы, которые выбираются в зависимости от требуемого размера капель [30]. По сравнению с другими методами, для ультразвукового распыления характерен наибольший диапазон размеров аэрозольных капель от 0,1 до 10 мкм [39] при распылении с частотой от 50 кГц до 3 МГц [40]. Предложено три теории, объясняющих механизмы образования капель под воздействием колебаний пьезоэлектрической пластины распылителя: движение волн Фарадея (теория капиллярных волн), эффект кавитации и теория конъюнктуры (см. рисунок 1.11) [41,42]. Теория капиллярных волн хорошо коррелирует между средним размером капли и длиной капиллярной волны.





Длина капиллярной волны λ связана с частотой стоячих волн f, высотой столба жидкости h и свойствами распыляемого раствора (поверхностным натяжением σ и плотностью жидкости ρ) по формуле Кельвина [43]:

$$\lambda \left[tg\left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right) \right]^{1/3} = \left(\frac{2\pi\sigma}{\rho f^2}\right)^{1/3} \tag{1.11}$$

Предполагается, что капли жидкости образуются в результате нестабильных колебаний на гребнях капиллярных волн. Когда амплитуда ультразвуковых колебаний превышает критическое значение, на гребне волны происходит отрыв капель (см. рисунок 1.12), в результате чего образуется большое количество аэрозольной взвеси (тумана).



Рисунок 1.12 – Иллюстрация распространения волн Фарадея в зависимости от амплитуды колебаний, в случае, когда длина волны λ пропорциональна размеру *d* (а) и в системе с максимальной интерференцией длин волн и амплитуд (б) [43].

Размер получаемых капель прямо пропорционален длине капиллярной волны [43,44]. На более высоких частотах образуются более мелкие капли с большим распределением по размерам. Учитывая параметры синтеза и переменные, входящие в уравнение Кельвина (1.11), можно определить медианный диаметр капель, используя уравнение Ланга [45]:

$$D_{\kappa} = C_{\lambda} \cdot \lambda_{c} = C_{\lambda} \cdot \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho_{\mathcal{M}} \cdot f_{\Pi}^{2}}\right)^{1/3}, \qquad (1.12)$$

где C_{λ} – коэффициент пропорциональности, σ – поверхностное натяжение [H/м], ρ_{π} – плотность раствора [кг/м³], f_{Π} – частота работы ультразвукового распылителя [Гц].

Следующим важным этапом синтеза после распыления является *стадия термического разложения*. Распыленный аэрозоль переносится в электрическую печь, пламя [46,47] или диффузионный осушитель [48] газом-носителем и нагревается до заданной температуры. Каждая отдельная капля претерпевает несколько физико-химических превращений, включая испарение растворителя с поверхности, диффузию и кристаллизацию растворенного вещества [31,38]. В работах [49,50] предложены математические модели процессов превращения материалов при спрей-пиролизе. В полученных продуктах (высушенных частицах) содержатся компоненты, образованные в результате реакции разложения исходного вещества.

Описание механизма образования частиц с оболочкой из оксида Fe_2O_3 при спрей пиролизе приводится в [51]. Частица образуется из капли $FeCl_2$ при 600°C в результате двух химических реакций. При взаимодействии $FeCl_2$ с кислородом на поверхности, в объёме капли образуется $FeCl_3$, который, взаимодействия с паром H_2O , приводит к выделению газа и выпадению в осадок Fe_2O_3 (см. рисунок 1.13). В результате, вблизи поверхности образуется первый слой кристаллов Fe_2O_3 , который увеличивается до тех пор, пока в растворенном состоянии имеется достаточное количество веществ для образования оболочки, там самым формируя полую сферу, поверхность которой представляет собой набор зерен-агломератов наночастиц оксида железа (III). В работе не представлялены убедительные доказательства получения полых порошковых материалов: на изображениях представлены типичные продукты спрей-пиролиза.



Рисунок 1.13 – Механизм образования полой сферической частицы Fe₂O₃ [51].

Свойства распыленного раствора по-разному влияют на процессы, протекающие на стадии высокотемпературной обработки. Химический состав раствора должен содержать растворитель, легко улетучивающийся при заданной температуре, и вещества, которые, в результате реакции, позволят получить продукт требуемого состава [30,31]. Выбор исходного вещества влияет на морфологию поверхности частиц продукта спрейпиролиза [52]: по сравнению с FeCl₃ из раствора Fe(NO₃)₃ формируются более гладкие сферические частицы Fe₂O₃. Причина в том, что предел растворимости Fe(NO₃)₃ больше, чем у FeCl₃, что позволяет большему количеству ионов Fe⁺ находиться в растворённом состоянии и не приводит к аморфным образованиям на поверхности.

Концентрация исходного раствора влияет на вязкость, растворимость, а также поверхностное натяжение и плотность раствора, что, согласно уравнению Кельвина (1.1) и ряду исследований [38,52,53], позволяет контролировать средний размер капель и, следовательно, частиц. В растворах с высокой растворимостью (нитраты, хлориды, прочее) могут образовываться как наночастицы, так и частицы субмикронного размера, что определяется скоростью испарения растворителя и диффузии растворенного вещества к поверхности, то есть временем пребывания в реакторе [54,55].

Влияние концентрации растворенного вещества на размер можно описать с помощью модели Леонга [52,56]. Согласно модели, гомогенное зародышеобразование и кристаллизация начинается вблизи поверхности, где концентрация растворенного вещества достигает критической отметки быстрее, чем в центре капли. Внутренний рост катализируется первичными кристаллами оболочки после завершения испарения растворителя. Если концентрации растворенного вещества достаточно – формируются правильные структуры, в противном случае может нарушаться целостность поверхности или образоваться свободное пространство, которое не могут заполнить кристаллиты из-за остановки роста. Скорость испарения, растворимость и масса растворенного вещества влияют на активацию зародышеобразования и рост кристаллитов и, следовательно, контролируют морфологию [56]. Используя модель, можно предсказать, как изменяется объём исходной капли после полного испарения растворителя V_m и вначале кристаллизации V_s :

$$V_m = \frac{4\pi r_0^3 c_m}{3\rho_p} \ \mathbf{w} \ V_s = \frac{4\pi r_0^3 c_0}{3c_m^*}. \tag{1.13}$$

где r_0 – исходный радиус, c_m – средняя концентрация, c_0 – концентрация раствора в центре капли, ρ_p – плотность частицы, c_m^* – средняя концентрация при первичной кристаллизации. Численно показано [52], что увеличение концентрации исходного раствора от 0,002 до 2 М приводит к увеличению размера капель FeCl₃ и Fe(NO₃)₃ от 160 нм до 1,6 мкм.

В таблице 1.2 собрана основная информация из литературных источников о процессах получения железосодержащих материалов методом спрей-пиролиза. Наиболее простым и распространенным объектом исследований является оксид железа (III). Fe₂O₃ получают в одну стадию при разложении солей нитрата железа (III) Fe(NO₃)₃, сульфата железа (III) Fe₂(SO₃)₃ или хлорида железа (III) FeCl₃ (в присутствии O₂) в виде пороппкового материала или аморфного/поликристаллического покрытия на подложке. Синтез металлов (Fe, Co, Ni) или их сплавов напрямую методом спрей-пиролиза практически не встречается в литературе. В одной работе [33], сплав Ni₇₀Fe₃₀ получен в одну стадию при использовании растворенных в изопропаноле C₃H₈O металлоорганических соединений – ферроцена (C₂N₅)₂Fe и никелоцена (C₂H₅)₂Ni – в инертной атмосфере. Полученный порошок Ni₇₀Fe₃₀ состоит из сферических частиц и характеризуется бимодальным распределением с максимумами 10 и 80 нм. В другом подходе, для получения металлических порошковых материалов, применяется создание восстановительной атмосферы, например – [52] или [57], или добавление восстанавливающих агентов в исходный раствор [58].

Газ-носитель может участвовать в химической реакции, для чего используется воздух, инертные или восстановительные газы, а также смеси. При разложении солей $Fe(NO_3)_3$ или $FeCl_3$ использование газовой смеси H_2 с инертным газом (N_2 , Ar) позволяет получать магнетит Fe_3O_4 , а использование чистого водорода без примесей приводит к получению железа Fe умеренной химической чистоты [52,59] и сплава Fe-Ni [57]. В целях обеспечения безопасности реактор должен быть изолирован от поступления кислорода конструкторскими решениями, а также за счёт создания инертной атмосферы до и после ввода водорода [59].

Статья	Стадии	Продукт	Прекурсор		Условия получения			Лобав-	Размер.	
			Концентра- ция	Растворы	<i>f</i> , МГц	<i>Т</i> _П , °С	Поток, атмосфера	ки	мкм	Комментарий
[33]	1	Ni70Fe30	1:0.5:0,125 г	$(C_2H_5)_2Ni:(C_2N_5)_2Fe: C_3H_8O$	_	750 – 950	N₂ (40 л/мин, 0,18 МПа)	б/д	0,01 - 0,08	Прямой синтез Ni-Fe в одну стадию в инертной атмосфере
[52]		Fe ₂ O ₃	0,01 M	$Fe(NO_3)_3, H_2O$		850	/	б/д	_	Исследование влияния состава прекурсора на
	1		0,01 M	FeCl ₃ , H ₂ O		850	Воздух, 7 л/мин			форму частиц: гладкие сферические из FeNO ₃ , неправильной формы из FeCl ₃
	1	Fe ₂ O ₃	0,002 M	Fe(NO ₃) ₃ , H ₂ O		850	Воздух, 15 л/мин	б/д	-	Короткое время температурной обработки имеет критическое значение для получения частиц с полой структурой
	1	Fe ₂ O ₃	0,01 M	FeCl ₃ , H ₂ O	С	850	Воздух, 15 л/мин	б/д	_	В случае низкой скорости потока частицы имеют более сферическую форму, при высокой – неправильную форму с острыми краями (из-за быстрой скорости испарения).
	1	Fe ₂ O ₃	0,002 – 2 M 0,002 – 2 M	Fe(NO ₃) ₃ , H ₂ O FeCl ₃ , H ₂ O		820 800	Воздух, 7 л/мин	б/д	0,162 - 1,627 0,167 -	Увеличение концентрации исходного раствора приводит к увеличению среднего размера частиц
	2	(1) Fe ₂ O ₃ (2) Fe	0,02 M	Fe(NO ₃) ₃		820	(1) Воздух, 7 л/мин (2) 100%H ₂ , 400°C	б/д	-	Получение Fe в две стадии (синтез + восстановление)
	1	Fe	0,02 + 0,03 - 0,1 M	Fe(NO ₃) ₃ + H ₂ O/EtOH		820	 (1) N₂, 7 л/мин, (2) охлаждение в N₂/O₂ 	Эт	-	Получение Fe в одну стадию за счет добавления агента-восстановителя – этанола
[60]	2	Fe ₂ O ₃	0,25 M	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		900	(1) 20% H ₂ /N ₂ , 60 л/мин б/д (2) Воздух 800°С (1) 20% H ₂ /N ₂ 60 л/мин ЭГ (2) H ₂ 615 – 700°С	б/д	0,86	Добавление этиленгликоля позволяет получить
	2	(1) Fe ₂ O ₃ (2) Fe	0,25 M + 0,1 – 0,7 M	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + \Im\Gamma$	1,7			ЭГ	1,72 (0,5M)	частицы с полой структурой. Концентрация ЭГ влияет на характеристики порошков Fe ₂ O ₃ и Fe.
[59]	1	Fe ₃ O ₄	0,5 M	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1,7	700 – 950	H ₂ /Ar, 2/1 л/мин (ДП Ar 1 л/мин)	б/д, SiO ₂ , Pt	0,5 (б/д), 0,8 (SiO ₂), 0,6 (Pt)	Использование смеси газов H ₂ /Ar приводит к по- лучению Fe ₃ O ₄ , добавление SiO ₂ препятствует восстановлению, добавление Pt приводит к формированию фаз Fe ₃ O ₄ и Fe (мало)

Таблица 1.2 – Обзор встречаемых в литературе результатов исследования процессов получения металлосодержащих порошков с помощью технологии спрей-пиролиза. Обозначения: *f* – частота распыления, *T*_П – температура на стадии пиролиза, б/в – безводный, С – сопло, ДП – до/после, б/д – без добавок, Эт – этанол (EtOH), ЭГ – этиленгликоль (C₂H₆O₂), МК – муравьиная кислота (CH₂O₂), ЛК – лимонная кислота (C₆H₈O₇·H₂O), РК –крахмал ((C₆H₁₀O₅)_n), ЭФ – электрофильтр, Сх – сахароза (С₁₂H₂₂O₁), НА – нитрат аммония (NH₄NO₃).

[57]	1	Fe-Ni	0,05 - 0,4M	$FeCl_2 \cdot 4H_2O + \\NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2,1	900	100%H ₂ , 1 л/мин (ДП N ₂)	б/д	0,08-0,87 (0,4M)	Прямой синтез сплава Fe-Ni в восстановительной атмосфере
[61] [62]	2	(1) Co ₃ O ₄ (2) Co	10 масс.%	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,7 – 2,2	800 – 1100	(1) Воздух (2) 100% H ₂ (220 – 350С)	б/д	1,5	Показано влияние температуры синтеза и восста- новления на состав и магнитные свойства Со $(M_s = 105, 9 - 178, 3 \text{ Am}^2/\text{kr}, H_c = 257 - 305 \text{ G})$
[54]	2	(1) NiO (2) Ni	10 масс.%	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,7	750 – 1100	(1) Воздух, 16 л/мин (2) Н2, 300°С	б/д	0,1 – 10	Получены наноструктурированные полые микросферы NiO
[63]	1	Fe ₃ O ₄ , BaTiO ₃ , Fe ₃ O ₄ – BaTiO ₃	0,5 M	$\begin{array}{c} Fe(NO_3)_3,\\ C_4H_6BaO_4,\\ TiCl_4 \end{array}$	2,4	800 - 1000	90%N2, 10%H2, 2 л/мин	б/д	_	Получена трехкомпонентная смесь порошков для Li-батарей со свойствами $M_S(Fe_3O_4) = 57,7 \text{ emu/g},$ $H_C(Fe_3O_4) = 140 \Im$
[64]	1	Fe ₂ O ₃	0,05 M	FeCl ₃ б/в, FeSO ₄ ·7H ₂ O	С	400 – 500	Воздух	б/д	—	Нанесение аморфной/поликристаллической пленки с зерном ~150нм на стеклянную подложку
[65]	1	Co-Fe	0,05 – 0,4 M	$\begin{array}{c} CoCl_2{\cdot}6H_2O + \\ FeCl_2{\cdot}4H_2O \end{array}$	2,1	800	100%H2 1 л/мин (ДП N2)	б/д	0,1-0,92 (0,4M)	Прямой синтез сплава Со-Fe в восстановительной атмосфере
	1	FeNi		$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O:$ Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + $\Im T$				Эт	0,284	т
[58]	1	FeNi	0,1M (1:1) + 10 -	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O: Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + $\Im\Gamma$	1,7	1200	5%H ₂ /Ar, 5 л/мин	ЭГ	0,399	тип восстановителя влияет на степень восстанов- ления и на морфологию частиц в процессе
	1	FeNi + Fe3O4	30 об.%	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O:$ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O +$ MK			(дп N ₂ , 5 л/мин)	МК	0,396	синтеза: Эт – сплошные, Эг – полые, МК – «снеговики»
[66]	1	Fe ₂ O ₃ @Au	0,1 – 4 M	FeCl ₃ ·6H ₂ O: HAuCl ₄ ·3H ₂ O	2,5	0 – 1100	N ₂ /H ₂ , 4/2 л/мин	б/д	$\begin{array}{c} 0,26-0,39\\ (Fe_2O_3)+\\ 0,03-0,07\\ (Au) \end{array}$	Показано, что невозможно нанести равномерное покрытие Au на поверхность Fe без изменения адгезионных сил при формировании частиц
[67]	1	Fe/Fe ₃ C@C	5:1	C ₂ H ₅ O:Fe(CO) ₅	_	700	N ₂ , 1 л/мин	б/д	0,03 - 0,05	Частицы со слоистой оболочкой из графена со слабыми магнитными свойствами: M _S = 54,95 emu/g, H _C = 866,64 Э
[23]	2	FeCo/C	40,4:29,1: 63:9 г в 50 мл H ₂ O	$\begin{array}{c} Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O;\\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O;\\ C_6H_8O_7 \cdot H_2O;\\ (C_6H_{10}O_5)_n \end{array}$	С	220	 (1) N₂, 7 л/мин + циклон (2) прокалка 500 – 700°С 	ЛК, РК	5 – 25	Исследовано влияние молярного соотношения FeCo/C и температуры прокалки на структуру и свойства пористых полых микросфер с углерод- ной оболочкой, заполненной наночастицами FeCo
[68]	2	C/Fe ₃ O ₄	0,5 М, 0,06 М, 0,5 М в Н ₂ О	$C_{12}H_{22}O_{11} + Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + NH_4NO_3$	1,7	700	(1) 3%H ₂ /N ₂ 1 л/мин Сбор ЭФ 180°С (2) Прокалка 110°С	Cx HA	0,6	Получены пористые углеродные микросферы с включением наночастиц Fe ₃ O ₄ , исследованы их электрохимические характеристики в качестве анодных материалов для литий-ионных батарей.

Разделение процесса синтеза и восстановления является решением, связанным с безопасностью и эффективностью контроля магнитных свойств материалов на стадии восстановления. В работах [54,60,61] предлагается получение ферромагнитных порошков кобальта, железа и никеля в два этапа: синтез оксида с помощью спрей-пиролиза и восстановление в атмосфере водорода. При спрей-пиролизе температура синтеза не влияет на состав получаемого высшего оксида. Однако температура восстановления влияет на состав металлического порошка. Например, при восстановлении кобальта в атмосфере водорода при температурах менее 300°С, в составе образцов содержатся фазы α -Co и CoO, при 300°C образуется α -Co, при более высоких температурах к α -Co добавляется β -Co. При выборе температурного диапазона восстановления в водороде также необходимо учитывать, что наноразмерные порошки NiO, Fe₂O₃ и Co₃O₄ полностью восстанавливаются при температурах до 420°C, 600°C и 500°C [69,70], соответственно.

Методика спрей-пиролиза позволяет создавать сложные структуры «ядро-оболочка», например, металлические частицы Fe/Fe₃C@C (см. рисунок 1.14, а-6), покрытые углеродной оболочкой из упорядоченных слоев графена, и частиц TiO₂@RuO₂ (см. рисунок 1.14, в-г). Для получения Fe/Fe₃C@C использовался раствор пентакарбонила железа Fe(CO)₅ в этиловом спирте [67]. Показано, что присутствие фазы Fe₃C оказывает негативное влияние на намагниченность насыщения M_S : структуры Fe/Fe₃C@C диаметром 30...50 нм и 10...100 нм характеризуются величиной M_S соответственно равной 54,95 и 25 Гс·см³/г, что меньше намагниченности насыщения 100...193 Гс·см³/г частиц α-Fe размером 300 нм. Возможен многоступенчатый вариант ультразвукового спрей-пиролиза, где отдельно создается «ядро» и «оболочка», для чего используются независимые ультразвуковые распылители (0,8 МГц и 2,5 МГц) для каждого прекурсора и горизонтальные реакторы для термического разложения TiO₂ и RuO₂[71]. Аналогичным способом возможно нанесение оболочки SiO₂ [72]. Предложенные подходы расширяют возможности метода спрей-пиролиза и перспективны для синтеза различных типов функциональных частиц.



Рисунок 1.14 – Микрофотографии структур ядро-оболочка, полученные с помощью ультразвукового спрей-пиролиза: (a-б) Fe/Fe₃C@C [67], (в-г) TiO₂@RuO₂ [71].

Таким образом, при помощи спрей-пиролиза в различных геометриях распыления, изменяя параметры синтеза, возможно получать широкий перечень частиц разнообраз-

ных форм и размеров от 10 нм до 5 мкм ультразвуковым распылителем [73] и соплом – до 25 мкм [23]. Оптимизация требуемых характеристик продукта может быть достигнута путем управления составом и концентрацией исходного раствора, скоростью и составом газа-носителя, объёмом и геометрией камеры, а также температурой процесса [38].

3.1.2 Синтез полых частиц с помощью спрей-пиролиза

Технология спрей-пиролиза позволяет получать частицы с полой структурой. Наибольшее влияние на формирование полых частиц оказывает высокая скорость испарения жидкости из капли, что регулируется температурой, скоростью потока и параметрами, связанными с теплопередачей: временем достижения насыщения растворенного вещества вблизи поверхности для образования твердой оболочки, теплопередачей от поверхности к центру капли и временем выдержки при пиролизе [38,74,75].

На рисунке 1.15 приведен механизм формирования и микрофотографии сферических частиц с полой структурой. Скорость переноса аэрозоля через реактор влияет на структуру частиц [38,52]. В зависимости от скорости потока (времени пролета через реактор), изменяется скорость испарения растворителя и количество зародышей новой фазы вблизи поверхности капли. При низких скоростях образуются плотные сплошные частицы, так как зародыши успевают образоваться по всему объёму капли. Полые частицы формируются при более высоких скоростях до 60 л/м [60], что связано с одновременным образованием тонкой пленки оксида вблизи поверхности и быстрым испарением растворителя.



Рисунок 1.15 – (а) Механизмы формирования частиц в процессе термической обработки в зависимости от скорости испарения [38] и микрофотографии полых частиц (б) ZrO₂ [38], (в) NiO [54], (г) Fe₂O₃ [52], (д) AgI [76].

Использование органических поверхностно-активных веществ увеличивает выход полых частиц. Показано, что высокая скорость потока газа-носителя (60 л/мин) и концентрация этиленгликоля C₂H₆O₂, растворенного в исходном растворе нитрата железа (III)

Fe(NO₃)₃, влияют на характеристики порошков оксида железа Fe₂O₃, полученных методом спрей-пиролиза при 900°С [60]. Увеличение концентрации этиленгликоля от 0,1 до 0,7 М приводит к увеличению полости и среднего размера частиц Fe₂O₃ с 0,9 до 1,7 мкм, что дополнительно позволяет контролировать характеристики продукта. Следует отметить, что спирты в чистом виде плохо распыляются ультразвуковыми распылителями, образуя фонтан жидкости и небольшое количество микропузырьков [41], поэтому используются в малых концентрациях при добавлении к основному растворителю. Полученные таким образом порошки Fe₂O₃ содержат до 20 масс.% остаточного углеродного компонента и 11 масс.% соли Fe(NO₃)₃. Для полного удаления жидких растворителей порошки отжигали на воздухе при 800°С, что привело к формированию пористой структуры и разрушению частиц Fe на мелкую фракцию после восстановления (см. рисунок 1.16, а-г).



Рисунок 1.16 – Изображения частиц Fe₂O₃ в зависимости от концентрации этиленгликоля от 0 M до 0,5 M (а-б), (в) Fe₂O₃ после отжига и (г) порошок Fe [60], а также – порошков Fe, полученных при добавлении 15 – 20 об.% этанола (д-е) и 25 – 30 об.% этиленгликоля (ж-з) [58].

Концентрация и тип восстановителя оказывает различное влияние на свойства продукта [58]. Использование до 25 об.% раствора органических агентов в слабой восстановительной атмосфере (5%H₂/Ar, 5 л/мин при 1200°C) позволяет получать полые частицы FeNi в одну стадию спрей-пиролиза. Предложен возможный механизм образования частиц FeNi в присутствии жидкофазных восстановителей [58]: (1) испарение растворителя и химическая реакция прекурсора и (2) восстановление оксидов железа и никеля (FeNiO) до частиц FeNi. Различные восстановители приводят к разным скоростям образования газа H₂, необходимого для восстановления солей металлов. Увеличение предельной концентрации агента приводит к образованию излишнего углерода на поверхности частиц. Этанол C₂H₆O и этиленгликоль C₂H₆O₂ способствуют образованию субмикронных сферических частиц FeNi с гладкой поверхностью (см. рисунок 1.16, д-3). При добавлении этанола в исходный раствор образуются плотные частицы, так как этанол имеет большее давление насыщенных паров по сравнению с водой [5,85 *vs* 2,34 кПа при 20°C] и меньшую температуру кипения – 78,37°С. При таких условиях, за короткое время нахождения в реакторе, растворенное вещество в мелких каплях успевает диффундировать к центру, в крупных – сконцентрироваться вблизи поверхности. Этиленгликоль по сравнению с водой характеризуется меньшим давлением насыщенных паров [0,81 кПа при 20°С] и кипит при 197,3°С. В результате, когда вода испаряется, в каплях образуется градиент концентрации растворенного вещества в $C_2H_6O_2$, что приводит к формированию частиц с полой структурой.

Технология спрей-пиролиза – мощный инструмент для получения разнообразных нано- и микроструктур в широком диапазоне составов, форм и размеров. Показаны возможности получения металлических частиц и описан процесс формирования полых и сплошных частиц при изменении типа и концентрации агентов-восстановителей при синтезе.

3.2 Эффект Киркендалла

Для синтеза наноструктур с полой или пористой структурой в химии и металлургии применяется эффект Киркендалла (см. рисунок 1.17) [51]. Полые структуры образуются при диффузии вакансий, конденсирующихся в так называемые «пустоты Киркендалла», вблизи границы раздела фаз из-за различия скоростей диффузионных потоков из одного вещества в другое. В идеальной модели стационарной диффузии [77,78], которая подчиняется первому закону Фика, показано, что диффузия вакансий и массы индуцируется разницей в концентрации атомов компонентов ядра и оболочки. Пусть ядро A и оболочка B реагируют с образованием фазы продукта $A_m B_n$, тогда скорость роста слоя продукта [77]:

$$\frac{dr_o}{dt} = \frac{n_A D_A \Delta C_A r_i(t)}{r_o(t) [r_o(t) - r_i(t)]},$$
(1.14)

где r_o и r_i – положение внутренней и внешней границы, n_A – объёмная доля компонента A в слое продукта, D_A – диффузия и ΔC_A – разница концентраций.



Рисунок 1.17 – Различные диффузионные процессы при росте полых наноструктур, индуцированном эффектом Киркендалла [77]: (а) диффузия компонентов через границу раздела, образование избыточных вакансий; (б) образование пустот при объёмной диффузии на границе раздела; (в) увеличение полости вдоль образованных «мостов»; (г) образование пор на поверхности при испарении (в газовой фазе); (д) эволюция полых частиц при низких (НТ) и высоких (ВТ) температурах [78].

Диффузия термодинамически обусловлена разницей химического потенциала атомов и соответствующей разницей равновесных концентраций между внутренней вогнутой и внешней выпуклой поверхностями. Необходимым условием формирования полых структур является выражение:

$$\frac{n \cdot D_A |\Delta C_A|}{m \cdot D_B |\Delta C_B|} + 1 > r_o(t)^3 - r_i(t)^3.$$

$$(1.15)$$

Диффузию Киркендалла применяют в сочетании со спрей-пиролизом для получения полых наночастиц Co₃O₄ [79], NiO@SiO₂ со структурой ядро-оболочка [80] и более сложные композиты – NiFe₂O₃@NiO [81]. Процесс получения заключается в том, что синтезированные спрей-пиролизом нанопорошки оксидов (Co₃O₄, NiO@SiO₂) восстанавливали в смеси H₂/Ar до металла (Co, Ni@SiO₂) и, провоцируя процесс диффузии Киркендалла отжигом в кислороде, получали полые частицы Co₃O₄ и NiO@SiO₂. Исходные частицы (после распыления) имеют субмикронные размеры, однако после нескольких стадий обработки, сопровождающейся ростом зерен и деградацией поверхности, в результате получаются полые наночастицы, размер которых составляет от 10 до 20 нм. Стабильность и структура частиц зависит от температуры процесса, скорости диффузии, концентрации элементов в растворе на границах раздела фаз и прочих параметров.

Эффект Киркендалла может быть использован для оптимизации процессов получения различного состава наноразмерных порошков с полой структурой для использования в производстве, включая хранение энергии и изготовление литий-ионных батарей.

3.3 Питтинговая коррозия ферромагнитных частиц

Представлен синтез полых микросфер из карбонильного железа с помощью питтинговой коррозии [21]. Питтинговая коррозия – форма локализованной коррозии металлической поверхности, ограниченная точкой или небольшим участком, принимающая форму полостей. Для получения полых сфер, исходные микросферы карбонильного железа помещали в приготовленный раствор, содержащий 0,18М хлорида железа FeCl₃ в этиленгликоле (воде или этаноле). После 1 – 10 минут при постоянном перемешивании, образец промывали азотной кислотой, водой и этанолом, затем сушили в вакуумной печи. Питтинговая коррозия – автокаталитический процесс, который вызван образованием ячеек с пространственным разделением катодной и анодной полуреакций процессов окисления железа. Это приводит к градиенту электрохимического потенциала, что вызывает дальнейшее разрушение металла (см. рисунок 1.18). Диаметр микросфер карбонильного железа не изменяется после питтинга и остается в диапазоне 1 – 5 мкм. Толщина стенки при этом составляет примерно 300 нм, а размер полости различается. Удельная площадь поверхности увеличивается с 2,5 до 11 м²/г.


Рисунок 1.18 – Схематическое изображение процесса питтинговой коррозии и изображение микросфер карбонильного железа: (1) зарождение питтинговой коррозии, создание градиента электрического потенциала; (2) рост полости с миграцией анионов Cl⁻ внутрь; (3) репассивация (остановка питтинговой коррозии) [21].

Метод питтинговой коррозии достаточно прост, подходит для получения крупных объёмов продукта полых частиц карбонильного железа, никеля, кобальта и меди [21].

3.4 Оствальдское созревание

Полые наносферы Fe₃O₄ диаметром 450 нм и толщиной стенки 80 нм получены с помощью модифицированного процесса созревания Освальда [22] – явление, при котором в растворе мелкие частицы сначала растворяются, а затем осаждаются на более крупных. Большие частицы термодинамически более энергетически устойчивы, чем мелкие частицы, поэтому для снижения общей энергии системы, молекулы мелких частиц будут переходить в раствор и в момент перенасыщения заново конденсироваться на поверхности более крупных частиц. В качестве центров гетерогенного зарождения нанокристаллов Fe₃O₄ из смеси растворов (FeCl₃ 6H₂O, H₂NCONH₂, C₂H₆O₂) послужили пузырьки NH₃·H₂O, обладающие высокой поверхностной энергией. Агрегация исходных наночастиц Fe₃O₄ на границе раздела жидкость-пузырьки приводит к формированию сферической оболочки. При выдержке в автоклаве при 200°C в течение 10 - 16 часов NH₃·H₂O испаряется, остаются только полые наноструктурированные оболочки Fe₃O₄. Продукты промывали водой и этиловым спиртом, затем сушили в вакуумной печи при 60°C два часа. Изображения полученных частиц на рисунке 1.19 подтверждают получение полых наносфер.



Рисунок 1.19 – Механизм формирования частиц при Оствальдском созревании и изображения полученных полых наносфер Fe₃O₄ [22].

Монодисперсные субмикронные частицы не агломерируются и представляют собой индивидуальные мелкие наносферы, формирующую полую структуру, полученную в результате гидротермального процесса. Фазовый состав полученных наносфер соответствует фазе Fe₃O₄ (JCPDS 85-1436) с размером кристаллитов 46 нм.

3.5 Золь-гель процесс

Получение порошков с полой структурой частиц можно осуществить с помощью золь-гель процесса, который является универсальной технологией получения разнообразных наноструктур от аэрогеля и тонких покрытий до порошковых материалов. Исследованы оптимальные условия получения полых субмикронных частиц гематита Fe₂O₃ с помощью золь-гель метода с последующим отжигом в кислороде [82]. В магнитной мешалке в течение 49 часов при 70°С со скоростью 350 об/мин перемешивали смесь растворов H₂O (800 мл), Fe(NO₃)₃·9H₂O (200 мл) и лимонной кислоты C₆H₈O₇·H₂O (0,1...0,2 M) для приготовления золя. После выпаривания остатков кислоты и воды, гели сушили при 40°С в течение двух суток для удаления примесей, образовавшихся в результате гидролиза. Отжиг прекурсоров проводился 12 часов в токе кислорода в трубчатой печи при температуре от 180 до 600°С.

Таким образом, при различных температурах получены полые субмикронные микросферы α -Fe₂O₃ со средним диаметром 700 нм, состоящие из зерен размером около 48 нм. В зависимости от температуры отжига, методами рентгеновской дифракции и Мёссбауэровской спектроскопии в составе порошков обнаружены фазы Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ и α -Fe₂O₃. Показано, что температура отжига оказывает заметное влияние форму (рисунок 1.20) и состав продукта: чистая фаза α -Fe₂O₃ образуется после отжига при 600°C.



Рисунок 1.20 – СЭМ-микрофотографии полых частиц Fe₂O₃, полученных при 600°С. Стрелками обозначены разрушенные полые частицы [82].

Формирование полых сфер происходит с образованием промежуточной структуры типа «ядро-оболочка» при отжиге продуктов золь-гель процесса. Изначально оксиды железа образуются при повышении температуры в результате реакции Fe²⁺ с продуктами разложения C₆H₈O₇. При температурах 250...400°C γ-Fe₂O₃ окисляется до α-Fe₂O₃ (образуется структура «ядро-оболочка»), при 600°С образуется пористая оболочка α-Fe₂O₃. Растворение различных типов ядер гематита происходит с образованием полых сфер Fe₂O₃.

3.6 Плазменный синтез порошков Fe и Fe₃O₄ с полой структурой

Порошки железа Fe и магнетита Fe₃O₄ можно получить с помощью низкотемпературной плазмы. Предложен метод синтеза, в основе которого лежит общий принцип «сфероидизации» (формирования) полых сфер: в результате поверхностного окисления агрегатов железа в плазме, происходит активное выделение тепла, приводящее к расширению газа внутри частиц и формированию полости внутри сфер.

В работе [83] рассмотрен процесс получения железных сферических частиц в гибридном плазмотроне, позволяющим совмещать СВЧ-излучение и дуговой разряд. Исходный железный порошок с 0,5 масс.% примесей (Mn, P, C, Si, O и S) вводился в плазму через отверстие в катоде плазмотрона. Размер частиц железа составляет от 50 до 240 мкм с толщиной стенки от 1 до 10 мкм (см. рисунок 1.21). Выход сферических частиц контролируется мощностью СВЧ-излучения и при 5 кВт составляет 95%. Морфология частиц не зависит от плазмообразующих газов, но из-за окислительной окружающей атмосферы, частицы окисляются, что следует из результатов рентгеновской дифракции. Возможность образования частиц с полой структурой определяется наличием пор в исходном порошке и обусловлено действием конкурирующих сил: давлением закупоренного в порах нагретого газа и поверхностным натяжением расплавленного металла. В таком случае, выход полых частиц зависит от наличия пор в исходном реагенте и может иметь низкое значение.



Рисунок 1.21 – Схема формирования полых частиц при сфероидизации и структура порошка железа после получения в гибридном плазмотроне [83].

В другой работе [84], полые микросферы Fe₃O₄ получены с помощью плазмодинамического синтеза. Метод основан на импульсной системе, основным элементом которой является коаксиальный магнитоплазменный ускоритель с системой электродов, изготовленных из нержавеющей стали. В отличие от предыдущего случая, где в камеру подается необработанная руда. Синтез осуществлялся в высокоскоростной струе плазмы, которая «вытекает» в пространство заполненной кислородом герметичной камеры (при 1 атм). Продемонстрирован высокий выход продукта, который составил 8 грамм, за короткий рабочий цикл 500 микросекунд.

Полученные порошки характеризуются широким диапазоном распределения частиц по размерам с диаметром от нескольких десятков нанометров до сотен микрометров. Толщина стенки варьируется в зависимости от размера частицы (см. рисунок 1.22). Согласно результатам рентгенофазового анализа, порошки состоят из фазы магнетита Fe₃O₄ с примесью других оксидов железа (α-Fe₂O₃, ε-Fe₂O₃), образование которых связано с особенностями развития плазмы в пространстве газовой камеры.



Рисунок 1.22 – Микрофотографии частиц Fe₃O₄, полученных с помощью плазмодинамического синтеза [84].

Плазменные технологии получения порошковых материалов имеют ряд преимуществ и недостатков. Для изготовления и разработки соответствующего оборудования требуются затраты. Кроме того, широкий диапазон распределения частиц по размерам в матрице может оказывать критическое влияние на динамические магнитные характеристики изготовленного композиционного материала, для чего потребуется сепарация по фракциям (в магнитном поле, в жидкости). Например, разделение порошки Fe₃O₄ на три фракции (менее 30 мкм, 30...100 мкм, более 100 мкм) позволяет изготовить композиты, которые демонстрируют эффективное поглощение электромагнитного излучения [84]. Указано, что выход частиц с полой структурой может быть ограничен, так как необходим пористый исходной материал. Окислительная агмосфера, в которой происходит процесс образования полых частиц, приводит к формированию оксидов в железе и примесей в магнетите. Однако, предложенные методы имеют преимущество – высокая скорость синтеза и высокое количество продукции.

3.7 Применение порошковых материалов с полой структурой частиц

Развитие электронных систем вызывает широкий интерес к материалам, способным поглощать электромагнитное излучение. Одним из основных материалов, применяющихся при разработке поглотителей и концентраторов электромагнитного излучения, является коммерческое карбонильное радиотехническое железо марки P-20. Однако его применение ограничено при использовании в легких и тонких покрытиях из-за плотности и электромагнитных свойств. Ферромагнитные частицы с полой структурой обладают меньшей плотностью и весом по сравнению со своими твердотельными аналогами (в условиях одинакового объёма), что позволяет разработать тонкое радиопоглощающее покрытие, харак-

теризующееся низкой плотностью и высоким поглощением в широкой полосе частот [21,84]. Благодаря высокому соотношению объёма и увеличенной площади поверхности, частицы с полой структурой могут подавлять вихревые токи и способствовать хорошему согласованию импеданса, что позволяет применять их для решения задач электромагнитной совместимости [21,22,84] и экранирования электромагнитных помех [85,86].

Среди наноматериалов полые магнитные частицы демонстрируют особые свойства: большую удельную площадь поверхности, низкую плотность, малый вес и улучшенные магнитные свойства, что находит потенциальное применение в высокоплотных магнитных накопителях данных, катализе и доставке лекарств [87], а так же при искусственной гипотермии для лечения онкологических заболеваний [88]. Магнитные порошки с полой структурой частиц – универсальные материалы с широким спектром применения благодаря своим уникальным структурным и магнитным свойствам.

Заключение к обзору литературы

В обзоре литературы приведены теоретические и экспериментальные данные о статических и динамических магнитных свойствах композитов, содержащих полые ферромагнитные частицы. Показано, что полость в структуре частиц при достаточно малой толщине стенки может приводить к реализации необычных магнитных конфигураций наподобие вихревого распределения магнитных моментов по поверхности сферы. Теоретически показано, что подобные магнитные конфигурации могут смещать частоту естественного ферромагнитного железа в высокочастотную область, выше 20 ГГц. Помимо фундаментального интереса отмечается, что получение полых частиц потенциально приводит к снижению удельного веса магнитного материала. Также полость в объёме частицы ферромагнетика может привести к снижению вклада скин-эффекта в СВЧ магнитную проницаемость композитов на их основе. Анализ приведённых в литературе данных говорит о высокой актуальности тематики таких исследований. Это позволяет сделать вывод, что наибольший практический интерес для создания современных электродинамических материалов представляют частицы диаметром от 0,5 до 1 мкм.

На настоящий момент в литературе присутствует лишь небольшое количество работ, описывающих получение истинно полых магнитных частиц. Получены частицы оксида железа Fe₃O₄, также встречается описание частиц FeCo, иммобилизированных на пиролитическом углероде. Совершенно отсутствуют работы сторонних групп, докладывающие получение полых частиц ферромагнитных металлов, и также не встречается в литературе анализ экспериментально измеренных частотных зависимостей магнитной проницаемости композитов на основе полых магнитных частиц.

Рассмотрены методы получения порошков с полой структурой частиц. Показано, что наиболее перспективным является метод спрей-пиролиза, который позволяет получать порошковые материалы в интересующем диапазоне размеров, и подразумевает широкие возможности контроля структуры получаемых порошков.

42

II. Материалы и методы исследования

§4 Оборудование для получения порошков с полой структурой частиц

Для получения порошковых материалов с полой структурой частиц, использован метод ультразвукового спрей-пиролиза с последующим восстановлением в атмосфере водорода. В процессе экспериментов выявлен ряд негативных сопутствующих процессов, уменьшающих выход продукции. Модификация устройства ввода прекурсора устранило проблему конденсации паров и кипения жидкости в низкотемпературной зоне реактора печи. Применение сепаратора перед фильтром позволило увеличить сбор продукта реакции спрей-пиролиза за счет уменьшения зазора и создания зоны низкого давления.

Схема установки ультразвукового спрей-пиролиза представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема установки для проведения процесса спрей-пиролиза, где 1 – ультразвуковой генератор, 2 – раствор соли, 3 – трубчатая печь, 4 – кварцевый реактор, 5 – воздушный сепаратор (прерыватель потока), 6 – фильтр, 7 – барботёр, 8 – устройство ввода прекурсора (гофрированная трубка) и иллюстрация преобразования: капля аэрозоля [45] – частица оксида – частица металла.

На первой стадии ультразвукового спрей-пиролиза под воздействием высокочастотных механических колебаний пьезоэлектрического ультразвукового распылителя с рабочими частотами f_{Π} над поверхностью жидкости из водного раствора металлсодержащей соли формируется взвесь аэрозоля. Поверхностное натяжение и плотность раствора контролировали концентрацией раствора ω . Полученный аэрозоль поступал в горячую зону реактора, где под воздействием высокой температуры $1000 \pm 10^{\circ}$ С происходило разложение капель аэрозоля с испарением растворенного вещества и кристаллизацией новой фазы. В качестве реактора использована кварцевая труба длиной 1 м с внутренним диаметром \emptyset 40 мм, расположенная в трубчатой печи ЛОИП LF-50/500-1200 (Россия) длиной 56 см. Сбор твердых оксидов металлов происходил на фильтре с металлической сеткой, установленном на выходе из реактора. Установка воздушного сепаратора перед фильтром позволила увеличить выход продукта до 2 г/ч. Перенос частиц осуществлялся атмосферным воздухом с помощью вакуумного насоса, расположенного на выходе системы. Скорость потока, измененная с помощью ротаметра, контролировалась с помощью одного или трех очистительных барботёров и составила 10 и 5 л/мин, что соответствует времени пролета частиц через реактор 7,5 и 15 с.

На второй стадии были проведены процессы восстановления полученных порошков оксида металла в атмосфере водорода. В качестве источника чистого водорода H₂ 99,995% использован генератор водорода ГВ-12 (Россия). Полученный на первой стадии порошок помещали в трубчатую печь, см. рисунок 2.2. В течение 20 минут реактор продували газообразным аргоном высокой чистоты марки 4,8 для удаления остаточного атмосферного воздуха, далее подавали водород и запускали нагрев до температуры восстановления T_{red} . Об окончании процесса восстановления косвенно свидетельствовало полное испарение конденсата на стенках в холодной части кварцевого реактора. Далее порошок охлаждался до комнатной температуры в инертной атмосфере Ar для пассивации поверхности частиц и предотвращения самовоспламенения порошка на воздухе.



Рисунок 2.2 - Схема установки для проведения процесса восстановления.

В настоящей работе процессы ультразвукового спрей-пиролиза и восстановления реализуются в одной печи. После тщательного сбора продуктов, чистки элементов и составляющих установки происходит переход к следующему этапу выполнения работы. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Внешний вид распылительной установки для получения порошковых материалов с полой структурой частиц, где 1 – колба с ультразвуковым генератором, 2 – устройство ввода прекурсора в реактор, 3 – трубчатая печь, 4 – кварцевый реактор, 5 – воздушный сепаратор (внутри), 6 – фильтр, 7 – барботёр, 8 – устройство управления масляным насосом, 9 – генератор водорода, 10 – газораспределительная система (Ar, H₂).

4.1 Получение порошков Fe

Ферромагнитные порошки железа с полой структурой получены распылением из водных растворов нитрата железа (III) Fe(NO₃)₃·9H₂O, приготовленных растворением кристаллогидрата в дистиллированной воде с концентрацией раствора ω от 10 до 25 масс.% (0,4...1 М). Концентрации ограничены пределом растворимости безводного нитрата железа(III) в воде около 45 масс.% при комнатной температуре и технологическими возможностями распыления растворов с концентрацией не более 25 масс.%. В качестве источников аэрозоля использованы УЗ-генераторы – Альбедо-ИН8 (Россия) и Mist Maker (Китай) с частотами распыления $f_{\Pi 1} = 2,64$ МГц и $f_{\Pi 2} = 1,7$ МГц, соответственно.

В результате воздействия температуры в реакторе происходит разложение соли с кристаллизацией твердых частиц оксида железа (III), собираемых на фильтре:

$$4Fe(NO_3)_3 \to 2Fe_2O_3 + 4NO_2 + 11O_2. \tag{2.1}$$

Далее полученные порошки оксида железа (III) восстанавливали для получения частиц металлического железа согласно реакции:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O. \tag{2.2}$$

Восстановление проводили при температуре в диапазоне 350 – 500°С с шагом в 50°С в течение 75 минут. Дополнительно проведены восстановления при более длительном времени выдержки 120 и 180 мин при различных температурах *T_{red}*.

4.2 Получение порошков Fe1-xCox

При помощи методики, разработанной для получения порошков Fe, распылением смеси водных растворов нитратов железа (III) Fe(NO₃)₃·9H₂O и кобальта (II) Co(NO₃)₂ с одинаковой концентрацией ω 10 масс.%., согласно реакции (2.3) при 1000°C, получен феррит кобальта CoFe₂O₄:

$$2Fe(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 \rightarrow CoFe_2O_4 + 8NO_2 + 2O_2.$$

$$(2.3)$$

Содержание кобальта регулировали на первой стадии синтеза смешением растворов Fe(NO₃)₃ и Co(NO₃)₃, взятых в объемных соотношениях 50:50, 70:30 и 80:20. Уменьшение содержания объемной доли Co(NO₃)₂ в смеси растворов влияет на соотношение Fe и Co итогового продукта. Восстановление феррита кобальта CoFe₂O₄ при 300 – 500°C в атмосфере водорода протекает согласно реакции:

$$CoFe_2O_4 + 4H_2 \rightarrow 2Fe^0 + Co^0 + H_2O.$$
 (2.4)

Таким образом получены порошки железо-кобальта Fe_{1-x}Co_x с номинальным составом Fe₄₃Co₅₇, Fe₆₄Co₃₆ и Fe₇₅Co₂₅.

4.3 Нанесение диэлектрической оболочки SiO₂

Нанесение тонкой диэлектрической оболочки SiO₂ на поверхность частиц железа Fe осуществляли гидролизом тетраэтоксисилана (C₂H₅O)4Si (TЭС) в водно-спиртовой среде [89]. К металлическому порошку в колбу последовательно добавляли этанол и ТЭС. Колбу помещали в ультразвуковую ванну, через 30 минут добавляли водный раствор аммиака NH₄OH. Объёмное соотношение между C₂H₆O : (C₂H₅O)4Si : NH₄OH составляло 10:1:1,

соответственно. Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 часов с дополнительным механическим перемешиванием каждые 15 мин. По окончанию реакции, осадок декантировали с помощью внешнего магнита и промывали этанолом до прозрачности «сливной» жидкости. Полученный порошок со структурой «ядро-оболочка» сушили при температуре 60°C в течение 8 часов. Привес SiO₂ составил около 10%.

§5 Методы исследования

5.1 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Исследование морфологии и микроструктуры проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO EVO 50XVP (Германия). Изображения получены при ускоряющем напряжении 20 – 30 кВ во вторичных электронах в вакууме не менее 4,1 кПа. В качестве объектов исследования использованы порошки Fe, Fe_{1-x}Co_x, их оксиды и Fe@SiO₂ равномерно распределенные на углеродном вакуумном скотче. Распределения частиц по размерам построены по изображениям СЭМ вручную по измерению диаметров 500 – 1000 индивидуальных сферических частиц для каждого образца в программе *ToupView*. Средний размер частиц порошков определен как максимум нормального распределения.

Качественный и полуколичественный элементный анализ состава образцов осуществлен с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JCM-7000 (Япония) со встроенным детектором энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерения проводили на большой площади (в десятки микрон) при пониженном ускоряющем напряжении, менее 20 кВ. Исследовались соотношения элементов Fe:Si и Fe:Co. Равномерность распределения твердого раствора Со в Fe определена по рентгеновским картам распределения элементов по площади.

Для подтверждения наличия тонкой диэлектрической оболочки SiO₂, порошки со структурой «ядро-оболочка» исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-1400 (Япония). Изображения получены в светлопольном режиме, для эксперимента порошок наносился на медную сетку с углеродным слоем.

5.2 Рентгеновская дифракция

Идентификация фазового состава и определение структурных характеристик полученных порошковых материалов выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра Дифрей 401 (Россия) с использованием Сг $K_{\alpha_1+\alpha_2}$ излучения ($\lambda = 2,2909$ Å) в геометрии Брегга-Брентано. Измерения проведены с шагом в 0,01° в диапазоне углов от 14 до 140° 20. Анализ рентгеновских дифрактограмм и идентификация рентгеновских линий выполнены с помощью программного обеспечения CSD [90] при использовании базы данных порошковой дифракции ICDD PDF-2. Параметр решетки рассчитан из межплоскостного расстояния для кубической решетки с использованием индексов Мюллера, ин-

46

дицированных для каждой рентгеновской линии. Средний размер кристаллитов (OKP) *t* рассчитан по уширению дифракционных пиков, аппроксимированных функцией псевдо-Войта с использованием программы PROFAN (из пакета CSD), по эмпирической формуле Шеррера [91], где форма кристаллитов принята сферической. Также для оценки размеров кристаллитов использован метод Уильямсона-Холла, который учитывает образующиеся в структуре деформации из-за дефектов упаковки, точечных и прочих дефектов [92].

Определение полуколичественного содержания веществ в смеси выполнено при помощи метода корундовых чисел RIR (Reference Intensity Ratio) [93]. Для двухфазной смеси отношение измеренных интенсивностей I_{α}/I_{β} выражается уравнением:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{(I/I_c)_{\alpha}}{(I/I_c)_{\beta}} \cdot \frac{X_{\alpha}}{X_{\beta}},$$
(2.5)

где массовая доля фракции $X_{\alpha} = 1 - X_{\beta}$. Величина I/I_c , корундовое число, приводится в карточках базы данных PDF (Powder Diffraction File) и указывает на отношение интенсивностей определяемой фазы к интенсивности рефлексов α -Al₂O₃, как к стандартному материалу. Расчёт массовых долей позволяет примерно оценить количественное соотношение металлической и оксидной фаз в полученных образцах.

5.3 Гамма-резонансная спектроскопия

Магнитное состояние порошкового железа и структура локального окружения атомов Fe атомами Co в твердом растворе Fe_{1-x}Co_x исследовано с помощью гаммарезонансной спектроскопии в геометрии пропускания при 78 K и 300 K. Мёссбауэровские спектры поглощения получены мёссбауэровским спектрометром с постоянным ускорением Ms-1104 Em (Россия) с радиоактивным источником ⁵⁷Co (Ritverc, 10 мKи). Для разложения измеренных спектров использовали программу UnivemMS 9.08. Изомерные сдвиги определяли относительно спектра α -Fe при комнатной температуре.

5.4 Синхронный термический анализ

Теплофизические свойства порошковых материалов исследованы методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Германия). Перед началом измерений полученных порошковых материалов проведена калибровка прибора по температуре и тепловому эффекту фазовых переходов металлических стандартов (In, Zn, Al, Au и пр.) с чистотой не менее 99,999%. Корректирующая калибровочная кривая охватывает температурный интервал до 1500°С. Перед каждым экспериментом проводится измерение пустого корундового тигля в динамическом режиме нагрева при линейном измерении температуры, после проводится измерение полученных материалов.

47

Измерения массы и теплового потока проводились в инертной и окислительной средах при нагреве от комнатной температуры до 1000°С со скоростью 10°С/мин при атмосферном давлении. В качестве газа-окислителя использован атмосферный воздух или аргон особой чистоты 99,999%. Масса исследуемых порошков, помещенных в корундовые тигли (Ø 6,8 мм), контролировалась в диапазоне от 10 до 20 мг. Нижний предел обусловлен чувствительностью прибора к протекающим химическим реакциям, связанных с потерей/набором веса и выделением/поглощением тепла. Верхний предел обусловлен возможным неравномерным прогревом образца. Обработка экспериментальных сигналов в зависимости от температуры или времени осуществлена с помощью программного обеспечения *Proteus Analysis*.

Для измерения точки Кюри ячейку с образцом помещали в постоянное магнитное поле в инертной атмосфере [94]. Внешнее магнитное поле обеспечивалось внешними постоянными магнитами, размещенными на корпусе печи. Переход через точку Кюри регистрируется по скачкообразному изменению веса образца (см. рисунок 2.4), которое вызвано фазовым переходом II рода, что выражается в прекращении действия силы на ферромагнетик со стороны внешнего магнитного поля. Температура фазового перехода определена как максимум первой производной ТГ-кривой.



Рисунок 2.4 – Фазовый переход II рода на кривой термогравиметрии.

5.5 Определение удельной площади поверхности

Адсорбционные измерения порошкового железа проведены с помощью анализатора удельной поверхности и размеров пор AIM TOP-200 (США) методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Изотерма адсорбции измерена многоточечным анализом при температуре кипения жидкого азота N₂ (77 K), используемого в качестве адсорбата, в области значений парциального давления p/p_0 в диапазоне от 0,05 до 0,30 атм. Эксперимент проведен в стационарном режиме: образец охлаждали до 77 К под вакуумом, далее вводится газообразный N₂ до достижения заданного давления p/p_0 . Удельная площадь поверхности пересчитывается из отношения поглощенного газа в зависимости от p/p_0 . Для этого фиксируются величины внешнего давления пара, объём введенного газа и масса навески на аналитических весах.

5.6 Определение плотности и поверхностного натяжения раствора

Плотность исследуемых жидких растворов определялась по отношению к плотности дистиллированной воды при помощи пикнометра объёмом 10 см³ и лабораторных весов.

Коэффициент поверхностного натяжения жидких растворов определен методом отрыва капель. Зафиксированную бюретку 1-1-2-50-0,1 с краном (ГОСТ 29251-91) заполняли исследуемым раствором соли. В пустую емкость, расположенную на аналитических весах, отмеряли заданное количество *отдельных* (не сливающихся между собой) капель жидкости. Отсюда можно рассчитать среднюю массу одной капли *m*₁ для каждого случая.

Сила поверхностного натяжения действует вдоль окружности кончика трубки радиусом r = 0.8 мм. В момент отрыва, когда образуется так называемая «шейка», сила поверхностного натяжения капли численно равна силе тяжести m_1g . Тогда коэффициент поверхностного натяжения равен силе, действующей на единицу длины линии раздела фаз:

$$\sigma = \frac{m_1 g}{2\pi r'},\tag{2.6}$$

Среднее значение коэффициента поверхностного натяжения рассчитано для растворов Fe(NO₃)₃ и смеси (Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂) и каждой концентрации.

5.7 Изготовление композитов и определение эффективной плотности

В качестве объектов исследования выбраны композиты на основе парафиновой матрицы, наполненные синтезированными порошками железа Fe и порошками системы железо-кобальт Fe_{1-x}Co_x. Композиты изготовлены путем смешения навесок полученного порошка металла и парафина в массовых соотношениях 3:1, 1:1, а также 1:2, 1,5:1, 2:1 и 3,5:1 для исследования концентрационных зависимостей. Парафин и наполнитель взвешивали на аналитических весах, нагревали до температуры плавления парафина (~65°С) и перемешивали до затвердевания при охлаждении. Полученную смесь прессовали в пресс-форме в виде коаксиальных шайб с внутренним и внешним диаметрами d_1 и d_2 , равными 3 и 7 мм, соответственно. Точность измерения массы компонентов, размеров образца и плотности материала при определении объёмного содержания включений магнетика имеют критическое значение для определения эффективных свойств композиционных материалов и их электродинамических параметров.

Для оценки эффективных магнитных свойств композитов на основе парафиновой матрицы и материалов включений, проведены *количественные оценки их эффективных плотностей*. Эффективная плотность изготовленного композита рассчитывается по формуле:

$$\rho_e = \frac{m_e}{V_e},\tag{2.7}$$

где m_e – эффективная масса композита, V_e – эффективный объём, равный произведению площади сечения $S = \pi ((d_2/2)^2 - (d_1/2)^2)$ на толщину образца d.

Используя справочные значения собственной плотности матрицы ρ_h (для парафина – 0,92 г/см³ [95]), а также измеренные массы матрицы m_h и наполнителя m_i , получим собственную плотность включений ρ_i :

$$\rho_{i} = \frac{m_{i}}{V_{i}} = \frac{m_{e} - m_{h}}{V_{e} - V_{h}} = \frac{m_{e} - m_{h}}{m_{e}/\rho_{e} - m_{h}/\rho_{h}}.$$
(2.8)

Объёмное содержание включений *p_i* и объёмное содержание магнетика *p_m* в композите определяют по формулам:

$$p_i = \frac{V_i}{V_e}, \ p_m = p_i \cdot p_{m(i)}.$$
 (2.9)

где $p_{m(i)}$ – объёмное содержание магнетика во включениях.

Плотность навески порошков железа и железо-кобальта определяли также гидростатическим взвешиванием в этаноле. Масса навесок составляла около 0,5 – 1 г с точностью до четвертого знака после запятой. Для удаления адсорбированного газа с поверхности частиц пикнометр с исследуемым материалом подвергали кратковременному воздействию ультразвука. Плотность образцов определяли по разнице объёмов до и после добавления порошка известной массы.

5.8 Магнитостатические измерения

Кривые намагничивания получены с помощью измерений на вибрационном магнетометре в магнитном поле напряженностью до 17 кЭ. Для определения удельного значения намагниченности насыщения M_S использованы парафиновые композиты с включением ферромагнитных порошков Fe в массовом соотношении с наполнителем 1:1. Полученные результаты измерений скорректированы с учетом внутреннего размагничивающего поля, которое зависит от геометрии (коэффициента размагничивания) образца [96]. Образец представляет собой цилиндрическую таблетку диаметром 7 мм и толщиной в пределах 0,5 – 2 мм, измеряемую микрометром.

Измерения петель магнитного гистерезиса порошков железо-кобальта Fe_{1-x}Co_x, спрессованных без связующего, проведены на вибрационном магнетометре LakeShore 7404 при комнатной температуре в полях до 15 кЭ.

5.9 Измерения СВЧ магнитных свойств

В качестве основного метода исследования характеристик ферромагнитных материалов в высокочастотном электромагнитном поле был выбран метод Николсона–Росса–Уира [97,98]. Измерения частотной зависимости магнитной и диэлектрической проницаемостей композитов проведены с помощью векторного анализатора цепей Keysight N5224B в стандартном 7/3 коаксиальном волноводе N-типа в диапазоне частот 0,1 – 30 ГГц. Измерительные порты векторного анализатора откалиброваны с использованием метода калибровки TRL (*Through–Reflection–Line*) [99], состоящей из измерения S-параметров в трех конфигурациях: на прохождение, на отражение с короткозамыкателем вместо ячейки и измерения калибровованых стандартов. Коаксиальный образец и разрез волновода представлены на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Изображение коаксиального образца и схема его размещения в волноводе [97].

В основе метода Николсона–Росса–Уира лежит одновременное измерение коэффициентов прохождения (S₂₁ и S₁₂) и отражения (S₁₁ и S₂₂) образца известной толщины *d*. Коэффициент отражения волны Г от границы раздела «образец-воздух» определяется формулой:

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} = \frac{\sqrt{\mu/\epsilon} - 1}{\sqrt{\mu/\epsilon} + 1},$$
(2.10)

где $Z = Z_0 \sqrt{\mu/\epsilon}$ – характеристический импеданс, μ и ϵ – комплексные магнитная и диэлектрическая проницаемости. Для решения уравнение (2.10) с двумя неизвестными (μ и ϵ) вводится выражение для коэффициента затухания z в слое материала толщиной *d*:

$$z = e^{-j\omega\sqrt{\mu\epsilon d}} = e^{-j(\omega/c)\sqrt{\mu\epsilon d}}.$$
(2.11)

Решение уравнений (2.10) и (2.11) относительно e^{ikd} , где k = $\sqrt{\mu\epsilon}$, сводится к квадратному уравнению $\Gamma = X \pm (X^2 - 1)^{\frac{1}{2}}$, откуда получаем:

$$\frac{\mu}{\varepsilon} = \left(\frac{1+\Gamma}{1-\Gamma}\right)^2 = c_1,$$

$$\mu\varepsilon = -\left\{\frac{c}{\omega d}\ln\left(\frac{1}{z}\right)\right\}^2 = c_2.$$
(2.12)

Таким образом, метод Николсона–Росса–Уира позволяет определять одновременно комплексные магнитную и диэлектрическую проницаемости материала образца:

$$\mu = \sqrt{c_1 c_2} = \mu' + i\mu'',$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{c_2}{c_1}} = \varepsilon' + i\varepsilon''.$$
(2.13)

Для анализа динамических магнитных характеристик измеренные частотные зависимости магнитной проницаемости были аппроксимированы выражением частотной дисперсии Лоренца (1.7) [6]. В качестве основного параметра для оценки и сравнения магнитных свойств полученных ферромагнитных порошков с полой структурой выбран параметр Аше (1.8).

При измерении материальных параметров методом Николсона–Росса–Уира в коаксиальном волноводе N-типа на частоте ~ 18 ГГц помимо основной TE-моды возможно распространение высшей моды. Резонансы высших мод искажают результаты измерений, но при этом быстро возникают и быстро затухают. Формирование высших мод в прямоугольном и коаксиальном волноводах подробно исследовано в работах [100,101]. Появление высших мод зависит от электродинамических параметров и толщины образца. Для уменьшения их влияния на результаты измерений, образцы должны быть изготовлены максимально однородными, с плоскими и гладкими границами, расположенными перпендикулярно падающей волне. При этом не допускается наличие зазоров между образцом и поверхностями волновода. Учет высших мод и применение аппроксимаций позволяет проводить качественный анализ результатов измерений до частот порядка 30 ГГц.

Ш. Исследование зависимостей динамических магнитных свойств от размера полых частиц железа

§6 Предельные размеры порошков железа, полученных с помощью ультразвукового спрей-пиролиза с последующим восстановлением в водороде

Метод ультразвукового спрей-пиролиза позволяет получать частицы размером от нанометров до нескольких микрометров в диаметре. Характерные размеры частиц зависят от двух параметров синтеза: частоты распыления f_{Π} и концентрации исходного раствора соли ω , определяющей поверхностное натяжение σ и плотность жидкости ρ_{∞} . В настоящем разделе рассматриваются свойства материалов, полученных восстановлением в течение 75 минут при 400°С. Влияние температуры восстановления будет рассмотрено далее. Контролируя условия распыления можно достичь увеличения среднего размера частиц примерно в два раза, от 0,5 до 1 мкм. Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов, содержащих минимально и максимально достигнутые средние размеры железных частиц с полой структурой приведены на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Частотные зависимости комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей порошков железа Fe минимального и максимального достигнутых размеров. Точками на рисунке указаны экспериментальные данные, линиями – аппроксимации, а также указаны средние размеры частиц и эффективная плотность композитов с массовым наполнением 3:1.

Установлено, что с уменьшением размера частиц происходит увеличение амплитуды и смещение положения наиболее интенсивного максимума магнитных потерь в область высоких частот. Несмотря на различия в размерах, композиты с полученными порошками обладают одинаковыми значениями частоты естественного ферромагнитного резонанса $f_{pes} \approx$ 20 ГГц, определяемого при $\mu' = 1$, и величиной статической магнитной проницаемости μ_{cm} .

Рост значения диэлектрической проницаемости с увеличением размера частиц, предположительно, вызван следующими причинами: увеличением эффективной объёмной концентрации включений за счёт полости в структуре частиц, наличию осколков сферических частиц, присутствию частиц несферической формы и образованием агрегатов вследствие электрических контактов между частицами с чистой поверхностью (до 90 - 95 масс.% фазы α -Fe). Экспериментально показано, что эффективным методом снижения диэлектрической проницаемости является нанесение тонкой диэлектрической оболочки из диоксида кремния SiO₂ из жидкой смеси тетроэтоксисилана (C₂H₅O)₄Si с аммиаком и этанолом с помощью метода Штобера [24]. Наблюдаемый максимум на кривой $\varepsilon''(f)$ в диапазоне 3 – 7 ГГц связан с полуволновым резонансом на длине образца.

В соответствии с уравнением Ланга (1.12), при имеющихся параметрах проведения экспериментов, увеличение размеров частиц достигается при уменьшении частоты распыления с 2,64 до 1,7 МГц и увеличении концентрации исходного раствора $\omega(\sigma, \rho_{\mathcal{M}})$ с 10 до 25 масс.%. Наибольшее влияние на размер оказывает частота распыления (рассмотрено далее). В крайних вариантах использованных технологических параметров наблюдается почти двукратное увеличение среднего размера D_C с 500 до 900 нм, что наблюдается по гистограмме распределения по размерам и микрофотографиям на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 – Гистограмма распределения частиц по размерам (а) и микрофотографии порошков железа со средним размером $D_C - 0,5$ (б) и 1 мкм (в), сделанные при одинаковом увеличении, а также – схематическое изображение полученных форм частиц (г).

При распылении с частотой $f_{III} = 2,64$ МГц частицы распределены по размерам от 0,1 до 1,5 мкм. Более 50% частиц имеют характерный средний размер 500 нм, что видно из кумулятивной кривой. При этом уменьшение f_{II} до 1,7 МГц и увеличение ω более чем в два раза позволяет увеличить максимальные размеры частиц, которые достигают значений в два и более микрометров. Из-за небольшого количества обнаруженных в кадре осколков, детальное статистическое исследование оказалось невозможным. Толщина стенки оценивалась по микрофотографиям осколков полых частиц с усреднением полученной величины в рамках каждого образца. Установлено, что отношение внутреннего и внешнего диаметров полых частиц железа в среднем составляет 0,5. Также можно утверждать, что у крупных частиц при увеличении концентрации исходного раствора толщина стенки увеличивается с 700 до 900 нм. Установить толщину стенки у мелких частиц не представляется возможным. Контроль параметров синтеза позволяет получать сплошные и полые частицы с различающейся толщиной оболочки (см. рисунок 3.2, г).

Достоверное подтверждение наличия полости в полученных порошках осложняется из-за отсутствия прямых методов анализа. Общепринятой практикой является постулирование полости в объёме частицы по обнаружению осколков соответствующей формы на изображениях электронной микроскопии. Для получения максимально возможной информации о наличии полости в объёме полученных частиц было использовано несколько независимых физических методов. Формирование полых частиц подтверждается следующим:

 Выявлено, что осколки частиц с полой структурой присутствуют на микрофотографиях всех полученных образцов.

2. Установлено, что плотность парафиновых композитов с синтезированными порошками ниже, чем плотность композитов, наполненных плотным железом марки P-20. Исходя из измеренной плотности композитов, произведена оценка размера полости частиц. Для этого парафиновый композит рассматривается как трехкомпонентная смесь (железо-парафинвоздушная полость). Оценка средней толщины стенок полых частиц производится в предположении, что все частицы имеют одинаковый средний размер на основании объёмных долей компонентов, рассчитанных из собственной плотности включений.

3. Используя уравнение Р. Ланга, рассчитан средний размер капли аэрозоля прекурсора. Усыхание капли, сопровождающееся химическими превращениями, приводит к образованию твёрдой частицы. Несоответствие среднего диаметра частиц, определённого по данным электронной микроскопии и диаметра кристаллографически плотной частицы Fe₂O₃, рассчитанного исходя из концентрации исходного вещества даёт оценочное значение средней толщины стенки частиц.

55

4. Показано, что измеренная по вытеснению жидкости плотность полученных частиц, в среднем, составляет 6,6 г/см³, что существенно ниже измеряемой плотности для коммерческого карбонильного железа (7,6-7,8 г/см³).

Оценка толщины стенок полых частиц указанными методами по порядку величин соответствует данным сканирующей электронной микроскопии. Размеры полости в структуре частиц зависят от равновесия между скоростью испарения растворителя из капли аэрозоля и временем нахождения капли в зоне нагрева. Для контроля толщины стенки частиц в разумных пределах возможно варьировать температурный режим и скорость потока газа.

§7 Исследование влияния концентрации исходного раствора ω на размер частиц и динамические магнитные порошков железа

7.1 Динамические магнитные свойства

Увеличение концентрации раствора ω приводит к возрастанию средних размеров частиц порошков в рамках эксперимента с распылением при одной частоте f_{II} при $T_{red} = 400$ °C. Частотные зависимости комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости композитов, наполненных порошками железа, полученных при распылении растворов с ультразвуковой частотой $f_{III} = 2,64$ МГц с последующим восстановлением при температуре $T_{red} = 400$ °C, приведены на рисунке 3.3. Массовое соотношение Fe к парафину составляет 3:1, что примерно соответствует наполнению в 30 об.%.



Рисунок 3.3 – Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей порошков Fe в зависимости от концентрации раствора ω (*f*_{ΠI} = 2,64 МГц).

Композиты с включением порошков « $f_{\Pi I}$ » демонстрируют высокое значение статической магнитной проницаемости μ_{cm} и частоты естественного ферромагнитного резонанса f_{pe3} в диапазоне 21 – 22 ГГц вне зависимости от концентрации исходного раствора ω . Мнимая часть магнитной проницаемости демонстрирует два максимума – низкочастотный и высокочастотный. Низкочастотный максимум предположительно связан с движением доменных границ или эффектом скинирования, что требует дополнительного изучения, а высокочастотный – с естественным ферромагнитным резонансом [28]. Образец « $\omega_{20\%}$ » демонстрирует минимальные диэлектрические потери. Высокие значения магнитной проницаемости композита указывают на высокую долю химической чистоты порошков железа и отсутствие проводимости из-за контактов частиц, что выражается в низких значениях комплексной диэлектрической проницаемости.

Уменьшение частоты распыления с 2,64 до 1,7 МГц позволило преодолеть ограничение по распылению растворов-прекурсоров с концентрацией более 20 масс.%. В результате ИЗ водных растворов, содержащих растворенный кристаллогидрат $Fe(NO_3)_3$ ·9H₂O с массовой долей 10 – 25 %, получены и восстановлены порошки железа. Полученные композиты на их основе демонстрируют достаточно высокие значения μ_{cm} и *f*_{*peз*}. Аналогично предыдущему случаю, магнитные потери характеризуются двумя максимумами (см. рисунок 3.4). Отличную от прочих частотную зависимость комплексной магнитной проницаемости имеет образец « $\omega_{10\%}$ »: ниже величина μ_{cm} и амплитуда максимума магнитных потерь, который смещен в высокочастотную область. Основной причиной такого отличия может являться высокое значение диэлектрической проницаемости, которое в целом характерно для данной серии образцов. Полученные порошки имеют достаточно высокую долю железа в составе – около 90%, согласно рентгеновской дифракции и термогравиметрии. Однако из-за соприкосновения частиц с чистой поверхностью в структуре композита может происходить образование агломератов или проводящих цепочек, что приводит к изменению диэлектрической проницаемости.



Рисунок 3.4 – Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей порошков Fe в зависимости от концентрации раствора ω ($f_{II2} = 1,7$ МГц).

В таблице 3.1 приведены основные характеристики полученных композитов, включая плотности и объёмное содержание наполнителя. Наблюдается увеличение статической магнитной проницаемости μ_{cm} . При этом, максимум магнитных потерь практически не изменяется. Наибольшим значением мнимой части магнитной проницаемости μ'' обладает композит, содержащий включения железного порошка, полученного при распылении с частотой 2,64 МГц раствора с концентрацией 20 масс.%. Этот же образец демонстрирует наименьшее значение диэлектрической проницаемости (см. рисунок 3.7). Эффективная плотность композитов при наполнении 30 об.% в среднем составляет 2,5 г/см³. Плотность металлических включений, рассчитанная из массы компонентов и объёма композита примерно соответствует измеренной пикнометрической величине порошков – 6,6 г/см³. Объёмное содержание включений и объёмное содержание магнитной фазы магнетика в композите составляют соответственно 0,30 и 0,24. Количественная характеристика динамических магнитных свойств – параметр Снука – в ряде случаев превышает типичное для сферических частиц значение ²/з. Этот фактор ограничивает применение и выполнение параметра Снука для полученных порошков. Количественная характеристика – параметр Аше – рассмотрен в конце параграфа с учетом результатов измерений свойств полученных порошковых материалов методами измерения твердого тела.

Таблица 3.1. Сравнение динамических магнитных свойств композитов на основе порошков Fe при изменении концентрации исходного раствора ω , где μ_{cm} – статическая магнитная проницаемость, f_{pes} – частота естественного ферромагнитного резонанса, μ''_{max} – наибольшая величина магнитных потерь, ρ_e – эффективная плотность композита, ρ_{inc} – эффективная плотность включений, p_i – объёмное содержание включений, p_m – объёмное содержание магнетика в композите, $p_{m(i)}$ – объёмное содержание магнетика во включениях.

<i>f</i> п, МГц	ω, масс.%	μ_{cm}	<i>f_{рез},</i> ГГц	μ''_{max}	ρ _е , г/см ³	$\rho_{inc},$ Γ/cM^3	p_i	p_m	$p_{m(i)}$	k _{S,int}
2,64	10	2,4	21	0,7	2,52	6,1	0,31	0,24	0,77	0,67
	20	2,4	22	0,8	2,57	6,5	0,30	0,24	0,83	0,60
1,7	10	2,0	16	0,7	2,49	5,8	0,32	0,24	0,73	0,35
	15	2,4	17	0,7	2,59	6,7	0,29	0,25	0,85	0,43
	20	2,5	21	0,7	2,54	6,3	0,30	0,24	0,80	0,66
	25	2,5	20	0,7	2,56	6,5	0,30	0,24	0,82	0,52

7.2 Сканирующая электронная микроскопия

Собственная проницаемость включений и пространственное распределение включений определенной формы и размера в матричной структуре определяют динамические магнитные характеристики композиционного материала [4]. Порошки железа представляют сферические частицы, которые состоят из мелких зерен, объединенных в агломерат сферической формы. Подобное наноструктурированное строение типично для порошков, полученных с помощью технологии ультразвукового спрей-пиролиза, и отражает особенности формирования твердых частиц из аэрозольных капель [28]. Размеры частиц увеличиваются как под влиянием концентрации исходного раствора, так и частоты распыления. Построение гистограмм распределения по размерам по измерению диаметров более 500 частиц для каждого образца позволяет оценить влияние параметров синтеза на размер конечного продукта.

Мелкими частицами с размером менее 1 мкм в диаметре характеризуются порошки, полученные при $f_{III} = 2,64$ МГц. Микрофотографии частиц и гистограмма распределения по размерам представлены на рисунке 3.5. Поверхность частиц шероховатая и характеризуется повышенной пористостью, что может быть связано с высокой химической активностью при восстановлении (из-за меньшего размера частиц). Увеличение поверхностного натяжения σ и плотности раствора ρ как функции концентрации ω приводит к сдвигу максимумов распределения на 200 нм. В результате, средний размер частиц, D_C , увеличивается с 0,5 до 0,7 мкм. Согласно кумулятивным кривым, только 10% частиц имеют размер больше 1 мкм среди частиц порошка « $\omega_{20\%}$ ». У другого порошка практически не встречаются частицы больше 1 мкм. Ширина распределения (FWHM) остается постоянной в обоих случаях – 0,387 мкм. На микрофотографиях практически отсутствуют осколки полых частиц.



Рисунок 3.5 – Гистограмма распределения по размерам (а) и микрофотографии порошков железа, полученных при $f_{\Pi I}$ = 2,64 МГц и концентрации раствора 10 масс.% (б) и 20 масс.% (в).

При уменьшении частоты распыления с 2,64 до 1,7 МГц средний размер частиц возрастает. Например, если рассматривать концентрацию $\omega = 10$ масс.%, уменьшение частоты распыления f_{II} приводит к увеличению среднего размена примерно на 200 нм – с 0,5 до 0,7 мкм. Поверхность частиц отличается большей однородностью с низкой шероховатостью, по сравнению с частицами f_{III} , что видно на электронных микрофотографиях на рисунке 3.6. Осколки полых частиц с достаточно толстой стенкой часто встречаются на изображениях, преимущественно среди крупных частиц (см. рисунок 3.6, в).



Рисунок 3.6 – Микрофотографии порошков железа, полученных при $f_{\Pi 2} = 1,7$ МГц в зависимости от концентрации Fe(NO₃)₃: 10 масс.% (а), 20 масс.% (б) и осколок полой частицы (в).

Увеличение концентрации исходного раствора при f_{12} приводит к скачкообразному увеличению среднего размера D_C с 0,7 до 0,9 мкм. Размер частиц изменяется от 100 нм до 2 мкм (см. рисунок 3.7, а-б). Наибольший сдвиг по размеру частиц и увеличение полуширины на полувысоте (FWHM) на 200 нм наблюдается между распределениями порошков « $\omega_{15\%}$ » и « $\omega_{20\%}$ ». Согласно кумулятивной кривой, процент частиц в диапазоне размеров более 1 мкм составляет около 15% для образцов « $\omega_{10\%}$ » и около 35% для « $\omega_{20\%}$ ». То есть, максимальный размер увеличивается с увеличением концентрации исходного раствора ω .



Рисунок 3.7 – Размерные характеристики частиц при увеличении массового содержания кристаллогидрата Fe(NO₃)₃ в исходном растворе: гистограмма распределения частиц по размерам (а), средний размер частиц *D_C* и полная ширина на половине максимума FWHM (б), величина поверхностного натяжения *σ* и плотности жидкого раствора *ρ* (в).

Причиной увеличения размера частиц Fe является линейный рост поверхностного натяжения σ и плотности раствора ρ при увеличении массовой доли кристаллогидрата нитрата железа(III) Fe(NO₃)₃ в исходном растворе (см. рисунок 3.7, в) с 10 до 25 масс.%. Величина σ определена методом отрыва капель и увеличивается от 83 до 103 мH/м. Плотность раствора ρ возрастает со 1110 до 1300 кг/м³, что установлено с помощью пикнометра. Дальнейшее увеличение концентрации невозможно при распылении с частотой $f_{II2} = 1,7$ МГц из-за возрастания вязкости растворов: частоты колебания мембраны пьезоэлемента недостаточно для образования аэрозольной взвеси.

7.3 Рентгеновская дифракция

Состав материала, наличие в нем примесей оксидных фаз и их количества влияет на собственную магнитную проницаемость материала [4]. Полученные порошки железа состоят из α -Fe и незначительной примеси оксидов (Fe₂O₃, Fe₃O₄), распределенных на поверхности или внутри частиц после незавершённого процесса восстановления из исходного порошка Fe₂O₃. Дифракционные рефлексы с наибольшей интенсивностью, расположенные на углах дифракции 68,78 и 106,03° 2 θ , соответствуют фазе кубического объёмноцентрированного (ОЦК) железа α -Fe с пространственной группой Im3m (карточка ICDD PDF-60696). Вне зависимости от условий синтеза и температуры восстановления образцов, параметр решетки α-Fe соответствует табличному значению 2,866 Å.

Менее интенсивные рефлексы соответствуют оксидным фазам железа Fe₃O₄ и α-Fe₂O₃. Преимущественно в образцах содержится кубический магнетит Fe₃O₄ ($\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$), имеющий кристаллическую структуру шпинели с кубической плотноупакованной гранецентрированной (ГЦК) решеткой и относящийся к пространственной группе Fd3m. Параметр решетки фазы Fe₃O₄ в исследованных образцах близок к табличному значению 8,38 Å (PDF-11111) [102]. В кристалле объёмом $V = 588,5 Å^3$ содержится 56 атомов [102]. Оксид железа Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃) содержит один ион Fe²⁺ на каждые два иона Fe³⁺, половина которых расположена в тетраэдрических порах кристаллической решетки (остальные катионы Fe(II) и Fe(III) расположены в октаэдрических порах). Оксид железа α -Fe₂O₃ имеет структуру корунда и относится к гексагональной кристаллической системе ($\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$), относящейся к группе R3c. Параметр решетки гематита α -Fe₂O₃ равен a = b = 5,04 Å и c = 13,77 Å [103]. В кристалле объёмом $V = 309,3 Å^3$ содержится 30 атомов. Атом Fe³⁺ связан с шестью эквивалентными атомами O²⁻ в октаэдрических порах с длинными (2,12 Å) и короткими (1,97 Å) связями Fe-O.

Результаты рентгеновской дифракции порошков, полученных при $f_{\Pi I}$, приведены на рисунке 3.8. Полученные порошки содержат α -Fe и оксиды. Размеры кристаллитов фазы α -Fe не изменяются в зависимости от концентрации ω и составляют 36 – 37 нм и 44 – 48 нм, что установлено соответственно методами Шеррера и Вильямсона–Холла.



Рисунок 3.8 – Рентгенограммы порошков железа, полученных при $f_{\Pi l}$ = 2,64 МГц (а), и штрихрентгенограммы стандартов, согласно карточкам базы данных JCPDS PDF4 (б).

Дифракционная картина в хромовом излучении позволяет достигать наилучшего разрешения фаз в железе, стали и карбидах, однако не допускает высокого разрешения при низких интенсивностях дифракции фаз оксидов железа. В составе образцов « $\omega_{10\%}$ » и $\omega_{20\%}$ » соответственно обнаружено присутствие гексагонального гематита α -Fe₂O₃ и

кубического магнетита Fe₃O₄. Отклонение параметра решетки Fe₃O₄ исследуемых образцов от табличного значения составляет не более 0,02 Å. Размеры элементарной ячейки гексагональной кристаллической системы определяются решением уравнения с двумя неизвестными, для чего требуется как минимум две индицированные линии рентгенограммы. Параметр решетки гематита α -Fe₂O₃ рассчитан только для нескольких образцов из-за низкой интенсивности рефлексов образца, расположенных на углах дифракции 54,04° (101) и 101,35° (103) 2 θ .

Положение наиболее ярких рефлексов фаз α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ с максимальной интенсивностью совпадают с достаточно большой точностью, другие рефлексы имеют низкую интенсивность (см. штрих-рентгенограммы на рисунке 3.8, б). Малое содержание примесной фазы, а также ее низкая кристалличностью выражается в уширенных рефлексах с недостаточной для достоверного анализа статистикой накопления интенсивности. Таким образом, разделение фазового состава примесных атомов с помощью рентгенофазового анализа затруднено.

Расположению дифракционных линий 54° и 101° 2 θ оксидной фазы с наибольшей интенсивностью соответствуют определенные значения индексов интерференции *HKL*: для гексагонального α -Fe₂O₃ – (110) и (124), для кубического Fe₃O₄ – (311) и (440). При индицировании оксидной фазы и расчёте параметров решетки с индексами *HKL*, как для гексагональной, так и кубической решетки, получаются реалистичные результаты расчётов, соответствующие одновременно фазам Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Пример индицирования оксидных фаз Fe₂O₃, Fe₃O₄ и расчета параметров решетки для порошка, полученного при 2,64 МГц с концентрацией 20 масс.% приведен в таблице 3.2. Для уточнения состава можно использовать методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии или ядерного гамма-резонанса. Однако, доля оксидной фазы Fe₂O₃ или Fe₃O₄ не превышает 10 масс.%, их низкая концентрация не оказывает значительного воздействия на магнитные свойства ферромагнитного железа, превалирующего в составе полученных образцов. Таблица 3.2. Результаты индицирования оксидной фазы порошков, полученных образцов.

таблица 5.2. Результаты индицирования оксидной фазы порошков, полученных при $J_{III} = 2,64$ Мп ц и $\omega = 20$ масс.%, по наиболее интенсивным линиям: 2θ – угол дифракции, d_{HKL} – межплоскостное расстояние, HKL – индексы интерференции Миллера, a и c – параметры решетки. Табличные значения межплоскостного расстояния d_{HKL} для соответствующих HKL также представлены в таблице.

Тип решетки	<i>20</i> , град.	d _{HKL}	HKL	Фаза	Таблі (ка	ичные вели арточки PD	Период решетки		
Бравэ	_				<i>20</i> , град.	HKL	d _{HKL}	а	С
ГЦК	53,978 101,008	2,52 1,48	311 440	Fe ₃ O ₄	53,81 101,35	311 440	2,53 1,48	8,38	_
Гексаго- нальная	53,978 101,008	2,52 1,48	110 124	α- Fe ₂ O ₃	54,04 101,35	110 124	2,52 1,48	5,05	13,52

Рентгеновские дифрактограммы порошков железа, полученных при f_{fl2} = 1,7 МГц и концентрации прекурсора ω от 10 до 25 масс.%, содержат чистую фазу α -Fe и Fe₃O₄ и приведены на рисунке3.9, а. Параметры решетки полученных образцов близки к табличному значению для фазы α -Fe PDF-60696 (см. рисунок 3.9, б). Размер кристаллитов порошков f_{fl1} примерно на 20% больше, чем у порошков f_{fl2} . По уравнению Шеррера, размер кристаллитов α -Fe растет с 30 до 35 нм, Fe₃O₄ – с 5 до 10 нм. По Вильямсону – Холлу, размеры α -Fe меняются значительнее – от 30 до 70 нм (см. рисунок 3.9, в). Графический расчёт по Вильямсону – Холлу больше подходит для определения размера кристаллитов, поскольку дополнительно учитывается уширение рентгеновского пика из-за деформации. Точность данного метода возрастает при увеличении количества отраженных линий (в излучении Cu_{K_α} у α -Fe три рефлекса, в Cr_{K_α} – два в измеренном диапазоне от 20 до 140°2 θ) и позволяет оценить микронапряжения в решетке.



Рисунок 3.9 – Влияние концентрации исходного раствора на фазовый состав порошков Fe, полученных при *f*₁₁₂ = 1,7 МГц, где (а) – рентгеновская дифрактограмма, (б) – параметры решетки фазы α-Fe, (в) – размеры кристаллитов (ОКР).

У образца « $\omega_{10\%}$ » наблюдается высокий фон (см. рисунок 3.9). Наиболее интенсивный интерференционный максимум оксидной фазы шпинели Fe₃O₄, расположенный при 54,22° (311) 2 θ град, имеет уширенный рефлекс. По классификации М. А. Кривоглаза [104], это может указывать а дефектность кристаллического строения II-го класса, а именно – дефекты упаковки, дислокации или прочие дефекты с дальнодействующими полями смещений. Наличие подобных дефектов может оказывать влияние на частотную зависимость динамических магнитных свойств: являться причиной уменьшения магнитной проницаемости и увеличения диэлектрической проницаемости (см. рисунок 3.4). Дифракционная картина трех других образцов практически идентична, как и частотная зависимость магнитной проницаемости.

Полуколичественные оценки фазового состава получены с помощью метода корундовых чисел, основанного на численном отношении интенсивностей дифракционного отражения исследуемой фазы с учетом масштабных коэффициентов между эталонными и измеренными рефлексами: $I/I_C = 10,77$ для α -Fe, $I/I_C = 4$ для α -Fe₂O₃, $I/I_C = 4,81$ для Fe₃O₄. Количественное измерение отношения наиболее интенсивных рефлексов I_{α}/I_{β} в двухфазной системе (железо и оксид) показывает присутствие в образцах около 90 масс.% чистого железа α -Fe. Наибольшей долей α -Fe характеризуется порошок, полученный при концентрации исходного раствора, равной 25 масс.%. Таким образом, полученные порошки имеют достаточно высокую степень химической чистоты, что выражается в высоких параметрах динамических магнитных свойств.

Качественные и количественные оценки элементного состава соотношения «Fe» и «О» в полученных материалах с помощью локального энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии не проводилась из-за высокой систематической погрешности, поскольку кислород содержится не только в образцах и их поверхности, но и в вакуумном скотче.

7.4 Синхронный термический анализ

Экзотермическая реакция окисления порошков железа со средним размером частиц 0,7 и 0,9 мкм протекает в диапазоне температур от 100 до 570°С (рисунок 3.10). Сравнение результатов термогравиметрии приведено в таблице 3.3. На ТГ-ДСК зависимостях сравниваются образцы «*0*20%», полученные распылением при частотах *f*_{П1} и *f*_{П2}. При горении в кислороде наблюдается две стадии набора массы, которые сопровождаются двумя экзотермическими пиками выделения тепла на ДСК-кривой, что типично для железных порошковых материалов [28]. При увеличении среднего размера (уменьшении частоты распыления f_{II}) температура начала реакции сдвигается в сторону высоких температур. Максимум выделения тепла достигается в диапазоне 390 – 400°С. При этом один из образцов демонстрирует два выраженных максимума выделения тепла, что может быть связано с исходным состоянием исследуемых образцов и их химическим составом. Суммарное количество выделившейся энергии ΔH у порошка с меньшим размером частиц (f_{III}) больше, чем у крупного порошка (f_{III}) и составляет 6120 против 6054 Дж/г, соответственно. Большее значение ЛН может указывать на большую реакционную способность порошка при взаимодействии с кислородом. Различия в количестве выделившейся энергии также связаны с отклонениями в размерах частиц и кристаллитов [105,106], а также в различии удельной площади поверхности.

65

Экспериментальный сигнал дифференциальной сканирующей калориметрии включает информацию о тепловых эффектах, затраченных на нагрев тигля и исследуемого образца. Для коррекции сигнала проведена деконволюция кривой ДСК. При помощи деконволюции установлено, что процесс окисления полученных порошков железа происходит в несколько стадий в соответствии с реакциями: Fe \rightarrow (Fe_{1-x}O) \rightarrow Fe₃O₄ \rightarrow Fe₂O₃ [107]. В редких случаях может наблюдаться реакция, относящаяся к образованию неравновесного вюстита Fe_{1-x}O, который, согласно фазовой диаграмме «Fe – O», существует в равновесном состоянии только при температуре выше 570°C. Вюстит окисляется до магнетита Fe₃O₄ и далее до высшего оксида Fe₂O₃. Гексагональный гематит Fe₂O₃ образуется параллельно из Fe и кубического магнетита Fe₃O₄, остаток которого затем окисляется до высшего оксида на второй стадии реакции. Коэффициенты корреляции R^2 , полученные с помощью деконволюции, выше 0,99.



Рисунок 3.10 – Результаты термогравиметрии порошков железа, полученных распылением 20-ти %-ного раствора с частотой $f_{III} = 2,64$ МГц (а) и $f_{II2} = 1,7$ МГц (б) и восстановленных при $T_{red} = 400^{\circ}$ С.

Таблица 3.3. Результаты измерений порошков железа в окислительной атмосфере с помощью синхронного термического анализа, где T_{onset} – температура начала реакции, T_{peak} – температура максимума выделения тепла, T_{end} – температура окончания реакции, ΔH – количество выделенного тепла, Δm – итоговый набор массы при 900°С.

f_{Π} , МГц	ω, масс.%	T_{onset} , °C	T_{peak} , °C	T_{end} , °C	<i>∆Н</i> , Дж/г	<i>∆m</i> , %
2,64	10	104,5	358,2	436,7	5660	35,12
	20	128,3	392,7	455,9	6120	37,62
1,7	10	158,3	236,6	490,1	4803	32,09
	15	145,8	372,5	498,3	5742	39,11
	20	187,6	396,1	562,4	6054	36,82
	25	167,6	459,3	482,6	5979	30,79

Количественная оценка химической чистоты железа получена из результатов синхронного термического анализа по итоговому набору массы при полном сгорании железа в кислороде. При полном переходе Fe в высший оксид Fe₂O₃ по реакции 4Fe + 3O₂ → 2Fe₂O₃ прирост массы составляет 42,97%. Соотнося экспериментальные результаты привеса массы с рассчитанным, можно оценить долю α -Fe. Образцы на рисунке 3.10 имеют высокий прирост по массе Δm , что указывает на высокую степень химической чистоты железа, близкой к 90%. Согласно СТА, максимальной долей чистого железа характеризуются образцы, полученные из растворов с концентрацией 20 масс.%. Композиты на их основе демонстрирует низкое значение диэлектрической проницаемости. Предположительно, прокалка на воздухе или в вакууме исходных порошков оксида Fe₂O₃ может привести к снижению диэлектрический проницаемости у порошков железа.

При изменении концентрации раствора в случае f_{TI} наблюдается монотонное увеличение температуры начала реакции T_{onset} и количество теплоты ΔH , что не происходит в случае f_{TI2} и может быть связано с меньшей массой навески образца при измерении [108], наличием пористости на поверхности частиц и различием в размерах. Точка T_{onset} определена по началу тепловыделения и набору массы на кривой термогравиметрии по первой производной ТГ и ДСК. Максимум с наибольшей интенсивностью выделения тепла T_{peak} имеет четкую зависимость: положение максимума сдвигается в область высоких температур при увеличении концентрации ω для обоих серий образцов.

Результаты РФА и СТА в совокупности указывают на высокую степень чистоты полученных порошков железа при изменении концентрации исходного раствора.

7.5 Влияние химической чистоты на магнитные свойства порошков железа

Динамические магнитные свойства полученных композитов зависят от характеристик материала включений, их формы, размера, структуры и состава. Размеры и структура получаемых частиц Fe₂O₃ зависят от концентрации концентрация исходного раствора ω и ряда параметров при спрей-пиролизе (температура процесса, скорость массопереноса капель-частиц и пр.). Температура восстановления $T_{red} = 400^{\circ}$ C Fe₂O₃ до ферромагнитного железа Fe оказывает влияние на химический состав продукта и морфологию поверхности. В таблице 3.4 приведены характеристики порошков железа, определенные методами исследования твердого тела (РФА, СТА), и параметры динамических магнитных свойств композиционных материалов на их основе.

Таблица 3.4. Сравнение динамических магнитных свойств композитов на основе порошков же-
леза и химический состав включений, где D_C – средний размер частиц, μ_{cm} – статическая маг-
нитная проницаемость, СТА и РФА – доли α-Fe по СТА и РФА, <i>k</i> _{A,int} – параметр Аше.

f_{Π} , МГц	ω, масс.%	D_C , мкм	CTA, %	РФА, %	$k_{A,int}$
264	10	0,51	95	90	0,19
2,04	20	0,68	96	90	0,18
	10	0,66	92	90	0,20
17	15	0,66	96	90	0,18
1,/	20	0,85	98	90	0,18
	25	0,88	91	95	0,18

При увеличении концентрации исходного раствора с 10 до 25 масс.% наблюдается изменение ряда параметров. Во-первых, растет средний размер частиц. Во-вторых, полученные порошки характеризуются высоким значением доли чистого железа α -Fe (\geq 90 масс.% согласно РФА и СТА). В-третьих, интегральный параметр Аше одинаково высокий для всех образцов и изменяется в пределах от 0,18 до 0,20. На величину $k_{A,int}$ могут оказывать влияние два ключевых фактора – это амплитуда наблюдаемых резонансов (в особенности ферромагнитного резонанса) и расчёт по аппроксимации экспериментальных данных, что вносит систематическую погрешность. Принимая во внимание изменение ряда характеристик при изменении параметров синтеза, наблюдается корреляция между химическим составом порошков и динамическими магнитными свойствами композитов на их основе.

Заключение к третьей главе

Порошки с полыми сферическими частицами железа получены с использованием метода ультразвукового спрей-пиролиза с последующим восстановлением в водороде при 400°С. Исследовано влияние условий синтеза на размеры частиц. Показано, что размер полученных частиц прямо пропорционально изменяется с концентрацией исходного водного раствора Fe(NO₃)₃ и обратно пропорционально зависит от частоты ультразвукового распыления. Средний размер полученных частиц железа составляет 0,5 – 1 мкм, максимальный размер – примерно 3 мкм.

Показано, что при увеличении среднего размера частиц увеличивается магнитная проницаемость композитов с порошками из полых частиц железа и ширина пика магнитных потерь. Образцы, полученные при концентрации исходного раствора 20 масс.% демонстрируют наиболее оптимальные динамические магнитные свойства и минимальную диэлектрическую проницаемость.

68

IV. Влияние температуры восстановления на динамические магнитные свойства композитов с порошками полых частиц железа

§8 Влияние условий восстановления в водороде на свойства порошков железа

Восстановление Fe₂O₃ до металлического железа Fe представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий последовательное образование Fe₃O₄ и FeO. Согласно диаграмме Бауэра-Глесснера [109] (рисунок 4.1, а), металлическое железо можно получить даже при невысоких температурах восстановления, а также в присутствии некоторого количества кислорода. Основываясь на экспериментально полученных данных восстановления исследуемых порошков Fe₂O₃ в атмосфере водорода H₂, полученных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК (рисунок 4.1, б), для исследования выбран диапазон температур восстановления T_{red} от 350 до 500°С.





8.1 Динамические магнитные свойства

Температура восстановления Fe из Fe₂O₃ существенно влияет на CBЧ свойства. В качестве объектов исследования CBЧ свойств использовались парафиновые композиты с ферромагнитными порошками Fe, полученными распылением из раствора концентрацией 20 масс.% с частотами $f_{III} = 2,64$ МГц и $f_{II2} = 1,7$ МГц. Массовое содержание наполнителя в композите составляет 75 масс.%, объёмное содержание наполнителя p_i около 30 об.%. На рисунках 4.2 и 4.3 приведены частотные зависимости магнитной и диэлектрической проницаемостей образцов при изменении температуры восстановления.

Композиты с частицами меньшего размера (f_{171}) демонстрируют меньшую диэлектрическую проницаемость по сравнению с крупными частицами (f_{172}). Среди образцов f_{172} наименьшее значение диэлектрической проницаемости достигается у порошков, восстановленных при 400°С. Порошки, полученные восстановлением при 500°С, имеют широкое распределение частиц по размерам, что может являться основной причиной большого значения комплексной диэлектрической проницаемости.



Рисунок 4.2 – Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей парафиновых композитов с порошками железа, полученных при частоте распыления *f*₁₁₁, в зависимости от температуры восстановления.



Рисунок 4.3 – Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей парафиновых композитов с порошками железа, полученных при частоте распыления *f*₁₁₂, в зависимости от температуры восстановления.

Из рисунков 4.2 и 4.3 видно, что при увеличении температуры восстановления статическая магнитная проницаемость композитов μ_{cm} возрастает с 2 до 3. Частота естественного ферромагнитного резонанса f_{pes} слабо зависит от температуры восстановления. Амплитуда мнимой части магнитной проницаемости композитов возрастает при повышении температуры восстановления [28]. Частотная зависимость мнимой части магнитной проницаемости имеет два максимума магнитных потерь: низкочастотный (НЧ) и высокочастотный (ВЧ). Положения НЧ и ВЧ максимумов магнитных потерь зависят смещаются в область низких частот при увеличении температуры восстановления [28]. При этом смещение максимумов магнитных потерь не зависит от других параметров синтеза f_{II} и ω (см. таблицу 4.1).

Таблица 4.1. Магнитные характеристики порошков железа, полученных из раствора с массовым содержанием Fe(NO₃)₃ 20 масс.% при увеличении температуры восстановления T_{red} , где f_{Π} – частота распыления раствора, μ_{cm} – статическая магнитная проницаемость, f_{pe3} – частота естественного ферромагнитного резонанса, $f_{H'I}$ и $f_{B'I}$ – частоты НЧ и ВЧ максимумов магнитных потерь, ρ_e – эффективная плотность композита, ρ_{inc} – эффективная плотность включений, p_i – объёмное содержание включений, p_m – объёмное содержание магнетика в композите, $p_{m(i)}$ – объёмное содержание магнетика в композите, $p_{m(i)}$ – объёмное содержание магнетика во включениях.

<i>f</i> п, МГц	$T_{red}, ^{\circ}\mathrm{C}$	μ_{cm}	<i>f_{рез},</i> ГГц	<i>f_{HЧ},</i> ГГц	<i>f_{вч},</i> ГГц	ρ _е , г/см ³	$\rho_{incl}, \Gamma/cM^3$	p_i	p_m	$p_{m(i)}$
2,64	350	2,2	22	2,5	13,1	2,54	6,2	0,31	0,24	0,78
	400	2,4	22	1,7	11,0	2,57	6,5	0,30	0,24	0,83
	450	2,7	19	1,0	9,0	2,55	6,3	0,30	0,24	0,80
	500	3,1	22	0,8	7,9	2,60	6,7	0,29	0,25	0,85
1,7	350	2,0	21	2,5	12,4	2,57	6,6	0,29	0,24	0,84
	400	2,5	21	1,4	10,4	2,54	6,3	0,30	0,24	0,80
	450	2,9	23	1,0	8,8	2,60	6,9	0,28	0,25	0,88
	500	3,2	23	0,8	5,5	2,64	7,0	0,28	0,25	0,89

Плотность порошков, определенная гидростатическим взвешиванием в спирте, составила 6,6 г/см³. Эта величина не изменяется в зависимости от условий синтеза и повторялась для ряда образцов. Полученные расчётные значения эффективной плотности увеличиваются при возрастании температуры T_{red} , хотя объёмное наполнение p_i остается неизменным. Расчётная плотность включений ρ_{incl} примерно соответствует измеренной в жидкости. Увеличение ρ_e при неизменном массовом (3:1) и объемном соотношениях может указывать на увеличение количества частиц за счёт наличия полости, что может являться причиной возрастания диэлектрической проницаемости.

При помощи физико-химических методов анализа показано, что фактором, влияющим на магнитные спектры полученных композитов, является количество содержащейся фазы чистого железа α -Fe, то есть химическая чистота синтезированных металлических порошков. Композиты на основе частиц, восстановленных при $T_{red} = 500$ °C, демонстрируют наибольшую амплитуду максимума магнитных потерь, сопоставимую со свойствами карбонильного железа P-20 [24]. Низкочастотный максимум частотной зависимо-

сти мнимой части магнитной проницаемости, предположительно, связан с влиянием вихревых токов [3] или движением доменных границ [110]. Физическая природа этого максимума поглощения требует дальнейшего изучения. Высокочастотный максимум обусловлен естественным ферромагнитным резонансом [24].

Увеличение температуры восстановления T_{red} приводит к росту низкочастотного и высокочастотного максимумов магнитных потерь. Наблюдается корреляция между увеличением массового содержания фазы α -Fe в порошке и увеличением амплитуды максимумов магнитного поглощения. Композиты с частицами размерами порядка 1 мкм (f_{II2}) имеют более высокую добротность низкочастотного максимума. Композиты с частицами размером 0,5 мкм (f_{II2}) характеризуются высокими значениями амплитуды магнитных потерь, а при $T_{red} = 500^{\circ}$ С достигается наибольшее значение.

Для анализа эффектов, вносящих вклад в магнитную проницаемость исследуемых композитов (f_{112} , $T_{red} = 450^{\circ}$ C), были проведены измерения во внешнем постоянном магнитном поле величиной 2400 Э (рисунок 4.4).





Увеличение внешнего поля приводит к снижению НЧ максимума, а также к повышению амплитуды ВЧ максимума и его сдвигу в область более высоких частот. Такое поведение может быть интерпретировано как повышение однородности магнитной структуры частиц с достижением однодоменного состояния. Описанные изменения формы спектра свидетельствуют о существенном вкладе естественного ферромагнитного резонанса в высокочастотный максимум магнитных потерь.

Увеличение скорости воздушного переноса частиц через реактор в процессе первой стадии синтеза с 5 до 10 л/мин за счет изменения количества барботёров приводит к увеличению статической магнитной проницаемости и к хорошему разделению НЧ и ВЧ максимумов магнитных потерь (см. рисунок 4.5). Подобное разделение максимумов может быть связано с увеличением отношения внешнего и внутреннего диаметров полых частиц. При
увеличении скорости наблюдается слабый сдвиг ВЧ максимума в область низких частот. Высокочастотный максимум определяется ферромагнитным резонансом, наблюдаемым при 20 ГГц. Подбор оптимальных условий синтеза и восстановления необходим для интенсивного поглощения СВЧ-излучения.



с порошками Fe ($f_{\Pi 2}$, $\omega = 10$ масс.%), полученных со скоростями 5 и 10 л/мин.

8.2 Статические магнитные свойства

Намагниченность насыщения радиотехнического карбонильного железа марки Р-20 изменяется в пределах от 190 до 250 emu/g ($\Gamma c \cdot c m^3/\Gamma$) [89,111,112]. Величина намагниченности насыщения M_S зависит от размера магнитных частиц и для частиц 2 – 3 мкм составляет 190 ± 8 emu/g ($\Gamma c \cdot c m^3/\Gamma$) [111]. Полученные значения намагниченности насыщения M_S меньше, чем табличная величина для железа 215 emu/g ($\Gamma c \cdot c m^3/\Gamma$) и больше, чем для магнетита Fe₃O₄ – 84,1 emu/g ($\Gamma c \cdot c m^3/\Gamma$)[113].

Величина M_S изменяется пропорционально количеству магнетика, что подтверждается результатами РФА и СТА. Площадь поверхности и поверхностная энергия примесей оксидов отличается от железа, что может приводить к уменьшению намагниченности [114]. Обнаружено, что наибольшей намагниченностью насыщения M_S , равной 181,4 Гс·см³/г, обладает образец, восстановленный при 400°С. В его составе обнаружено наибольшее количество ферромагнитной фазы α -Fe (около 90%, согласно РФА и СТА). Наименьшей намагниченностью насыщения обладает образец, восстановленный при 450°С, что может быть связано с особенностями восстановления Fe₂O₃ при данной температуре. Значение остаточной намагниченности M_R изменяется в пределах от 5 до 26 Гс·см³/г. Величина M_R определяется взаимодействиями между микромагнитными элементами вещества – зернами, частицами и микромагнитными образованиями, такими как доменные стенки [115]. На рисунке 4.6 представлены петли магнитного гистерезиса для композитов с порошками железа, полученных при распылении с частотой $f_{\Pi I} = 1,7$ МГц и восстановленных в температурном интервале 350 – 500°С в атмосфере водорода. Измерения проводились для парафиновых композитов с массовым наполнением 50%. Значения намагниченности нормированы на максимальное значение намагниченности насыщения $M_S = 181,4$ Гс·см³/г. В таблице 4.2 представлены полученные магнитостатические характеристики порошков железа в зависимости от температуры восстановления.



Рисунок 4.6 – Петли гистерезиса парафиновых композитов с порошками железа в массовом соотношении 1:1 при различных значениях температуры восстановления T_{red} (а-б) и зависимость коэрцитивной силы H_C от T_{red} (в).

Обнаружено линейное уменьшение коэрцитивной силы H_C с 356 до 100 Э с увеличением температуры восстановления T_{red} (см. рисунок 4.6, б-в). Известно, что микроструктура, особенно размер зерен, определяют магнитные характеристики ферромагнитных материалов [116]. В случае, когда зерна больше 100 нм, согласно диаграмме Герцера [116], коэрцитивная сила демонстрирует обратно пропорциональную зависимость от размера зерен. Уменьшение H_C связано с ростом зерен частиц железа в результате восстановления, что наблюдается на микрофотографиях СЭМ и при расчёте размера областей когерентного рассеяния по рентгеновским дифрактограммам. Данные сканирующей электронной микроскопии в этом случае более корректны, поскольку демонстрируют физический рост зерен, из которых состоят частицы, в то время как рентгеновская дифракция указывает на структурные изменения. Уменьшение H_C также указывает на увеличение химической чистоты полученного материала. Величина коэрцитивной силы стремится к характерным значениям коммерческих порошков карбонильного железа (3 – 20 Э), но остается достаточно высокой. Высокие значения H_C в целом типичны для ферромагнитных порошков, полученных ультразвуковым спрей-пиролизом с последующим восстановлением в атмосфере водорода [61].

 T_{red} , °C M_S , $\Gamma c \cdot c M^3 / \Gamma$ M_R , $\Gamma c \cdot c M^3 / \Gamma$ H_C, \Im M_R/M_S 350 160.4 356.2 0.16 26.1 181,4 400 19,5 259,5 0,12 450 94.6 5,5 146.0 0.06

5.6

103.2

0.05

500

120,3

Таблица 4.2. Магнитостатические характеристики порошков Fe в зависимости от температуры восстановления, где M_S – намагниченность насыщения, M_R – остаточная намагниченность, H_C – коэрцитивная сила, M_R/M_S – отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения.

Полученные порошки железа обладают самопроизвольной спонтанной намагниченностью и определённой магнитно-кристаллической симметрией до температуры Кюри T_C . Температура фазового перехода II рода, определенная с помощью прибора синхронного термического анализа, полученного порошка железа наблюдается около 770°С (см. рисунок 2.5). Примечательно, что температура Кюри в случае содержания белее 50% примесей в составе порошков железа, снижается до температур Кюри 440°С, характерных для магнетита Fe₃O₄ [53]. Выше температуры Кюри ферромагнитное железо становится парамагнетиком и перестает взаимодействовать с внешним магнитным полем, что приводит к скачкообразному кажущемуся изменению массы на кривой термогравиметрии. При охлаждении ниже температуры T_C восстанавливаются магнитные свойства и магнитное строение, а масса остается неизменной.

8.3 Рентгеновская дифракция

Порошки железа характеризуются нанокристаллическим строением. Рентгеновская дифракция – это статистика накопления энергии (интенсивности) отражений при падении излучения под заданным углом. В излучении Cr-K_α достигается наилучшее разрешение рентгеновских дифракционных рефлексов кристаллических фаз железа и сталей, таких как карбиды. Однако существуют сложности в разделении феррита и мартенсита из-за близкого положения углов дифракции [117], что было показано выше. Аналогично предыдущим образцам, на полученных рентгенограммах в излучении хрома ($\lambda = 2,2909$ Å) наблюдается два рефлекса (см. рисунок 4.7) с индексами (110) и (200) объёмно-центрированного кубического железа α-Fe. Третий рефлекс (211) дает отражение при 156,4° 2 θ , что выходит за пределы измерений выбранного дифрактометра. Рассчитанные параметры кристаллических решеток α-Fe совпадают с табличным 2,866 Å (таблица 4.3). Слабоинтенсивные рефлексы указывают на присутствие оксидной фазы. Полученные порошки демонстрируют химическую стабильность: состав образцов не изменяется в течение длительного времени после получения.



Рисунок 4.7 – Дифрактограммы порошков железа, полученных при увеличении температуры восстановления с 350 до 500°С. Результаты представлены в логарифмическом (а) и линейном масштабах (б). Индексы (HKL) проставлены для кубического оксида Fe₃O₄.

Результаты измерений представлены в логарифмическом и линейном масштабах для двух серий порошков: f_{III} и f_{II2} . Построение рентгеновских данных в логарифмическом масштабе позволяет выявить присутствие оксидов, в том числе с низкой интенсивностью линий. Аппроксимация профиля рентгеновских рефлексов функцией псевдо-Войта позволяет получить усредненные значения уширения рентгеновского рефлекса β и рассчитать размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), то есть размеры кристаллитов. Увеличение температуры восстановления приводит к уменьшению значений полуширины на полувысоте β рефлекса. Величина β обратно пропорциональна размеру ОКР. При расчете с помощью уравнения Шеррера, средний размер кристаллитов α -Fe растет в два раза с увеличением температуры восстановления (см. таблицу 4.3). Размер кристаллитов (ОКР) увеличивается при расчете по графическому методу Вильямсона – Холла, однако для корректного определения микронапряжений ε и ОКР необходимо как минимум три рентгеновские линии. Расчёт характерных размеров кристаллитов по Шерреру и Вильямсону – Холлу совпадает в пределах погрешности методов измерений. Вследствие низкой интенсивности рефлексов оксидной фазы, размеры кристаллитов не оценивались.

Из изображения в линейном масштабе видно, что линии железа имеют высокую интенсивность, что указывает на высокую долю фазы α -Fe в образцах. Для оценок использованы эталонные значения корундовых чисел для фаз α -Fe (PDF-60696: $I/I_C = 10,77$), α -Fe₂O₃ (PDF-40755: $I/I_C = 4$) и Fe₃O₄ (PDF-11111: $I/I_C = 4,81$).Из-за сложности точного установления фаз оксида, количественная оценка проведена с учетом возможных вариантов. Наблюдается увеличение чистоты фазы α -Fe с ростом температуры T_{red} . В случае мелких порошков (f_{III}) при 350°C доля оксида составляет не более 10 масс.%, а

при 500°С – не более 3 масс.%. В случае крупных порошков ($f_{\Pi 2}$), количество оксидной фазы при 350°С – не более 13 масс.%, при 500°С – не более 9 масс.%. В случае $f_{\Pi 2}$ доля α -Fe колеблется около 90 масс.% с менее выраженным ростом в зависимости от температуры восстановления. Учитывая высокую погрешность метода, около 10%, процесс восстановления происходит наиболее полно при температуре $T_{red} = 500$ °C.

Таблица 4.3. Результаты анализа рентгеновской дифракции для образцов железа ($\omega = 20$ масс.%) в зависимости от температуры восстановления, где *a* – параметр решетки железа α -Fe, β – ширина рефлекса на полувысоте, *t*_Ш – размер кристаллитов (ОКР) по Шерреру.

f_{-} $\Gamma\Gamma_{T}$	$T \sim ^{\circ}C$	a Å	β, 1	tu, IM	
<i>J</i>]], 1 1 Ц	I red, C	и, А	110	200	<i>и</i> <u>Ш</u> , нм
2,64	350	$2,8656 \pm 0,0007$	0,0087	0,0137	27
	400	$2,8649 \pm 0,0008$	0,0068	0,0100	36
	450	$2,8664 \pm 0,0009$	0,0061	0,0086	41
	500	$2,8647 \pm 0,0005$	0,0055	0,0068	49
	350	$2,8655 \pm 0,0001$	0,0076	0,0168	24
17	400	$2,867 \pm 0,001$	0,0073	0,0112	33
1,/	450	$2,8666 \pm 0,0003$	0,0064	0,0090	39
	500	$2,8667 \pm 0,0003$	0,0057	0,0075	46

8.4 Гамма-резонансная спектроскопия

Мессбауэровские спектры получены при комнатной 300 К и пониженной 78 К температурах и приведены на рисунке 4.8 [89]. Спектры состоят из двух подспектров, которые лучше разрешены при 78 К. Основной подспектр включает две секстетные компоненты со сверхтонкими параметрами (изомерный сдвиг IS, квадрупольное расщепление ΔEQ и сверхтонкое магнитное поле Hf составляют 0 мм/с, 0 мм/с, ~33 Тл при 300 К и 0,1 мм/с, 0 мм/с, ~ 33,8 Тл при 78 К, соответственно), соответствующими металлу α -Fe⁰. Секстет с широкими линиями отражает неоднородное окружение атомов Fe в металлической фазе, предположительно из-за различных структурных дефектов. Секстетные компоненты второго подспектра характеризуются более высокими значениями сверхтонкого поля (Hf ~ 36 – 44 Тл при 300 К и Hf ~ 37 – 50 Тл при 78 К), чем у металлического Fe⁰. Согласно их изомерным сдвигам, часть из них ~ 11 ат.% с IS ~ 0,24 -0,4 мм/с при 300 К и IS ~ 0,3 – 0,45 мм/с при 78 К соответствует Fe^{3+} , а другая часть ~ 5-6 ат.% соответствует Fe²⁺ (IS ~ 0,9 мм/с при 78 К) [118]. Это хорошо коррелирует с данными рентгеновского фазового анализа, который показывает наличие Fe₃O₄, содержащего катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Несмотря на то, что компоненты оксидных субспектров широкие, перекрываются с компонентами Fe⁰ и имеют низкую интенсивность, общая площадь может быть оценена по спектру 78 К около 15 – 17 ат.%.



8.5 Синхронный термический анализ

Обнаружено, что в диапазоне температур от 100 до 500°С протекает экзотермическая реакция окисления железа с итоговым набором массы, близким к рассчитанному из уравнения химической реакции теоретическому значению 42,97%. Результаты измерений характерных тепловых зависимостей приведены на рисунке 3.10 и в таблице 4.4. Величина максимального набора массы при 900°С увеличивается с ростом температуры восстановления от 34 до 38%, что особенно заметно у образцов с меньшим размером частиц ($f_{\Pi I}$). Рост набора массы Δm указывает на увеличение доли чистого металла (α -Fe) в образце. Например, сгорание порошка карбонильного железа марки P-20 в кислороде приводит к экзотермической реакции с выделением 6,1 кДж/г тепла и набору массы в 38,79% [119], что в пересчете указывает на содержание около 3% примесей. Хотя результаты рентгеновской дифракции указывают на слабые колебания химического состава, крупные порошки ($f_{\Pi 2}$) демонстрируют неравномерное изменение Δm . Величина набора массы и химический состав конечного продукта является совокупностью процессов восстановления, пассивации и первого взаимодействия с воздухом. При развитой поверхности может происходить повторное окисление. При $T_{red} = 400^{\circ}$ С у всех образцов наблюдается наибольшая величина Δm , что указывает на оптимальную чистоту железной фазы, и достигается высокое значение намагниченности насыщения.

Экзотермическая реакция окисления полученных порошков железа происходит в несколько стадий, что определено при помощи деконволюции кривой теплового потока ДСК, и характеризуется двумя основными максимумами выделения тепла. Суммарный тепловой эффект окисления преимущественно возрастает с ростом температуры восстановления, что свидетельствует о повышении реакционной способности металла. Порошки с меньшим размером частиц выделяют большее количество энергии при окислении (6,6 против 5,9 кДж/г). При увеличении температуры восстановления T_{red} порошков наблюдается смещение экзотермической реакции вправо (T_{onset} , T_{peak} , T_{end}). Начальная температура реакции увеличивается с ростом размера металлических частиц, что известно для порошков Ті и Zn [120]. Увеличение средних размеров частиц порошков Fe с 0,7 до 1 мкм, приводит к увеличению T_{onset} (со 118 до 140°С). Увеличение температуры восстановления приводит к сдвигу T_{onset} с 120 до 140°С у мелких (0,7 мкм) и со 140 до 190°С у крупных порошков (1 мкм). Слабые отклонения в размере [105], площади поверхности и пористости частиц, а также в зернах и кристалличности [106] могут вызывать отклонения в значениях начальной температуры, количестве выделившейся энергии и прироста массы.

Таблица 4.4. Результаты измерений синхронного термического анализа порошков железа ($\omega = 20 \text{ масс.}\%$) при изменении температуры восстановления T_{red} , где T_{onset} – температура начала реакции, T_{peak} – температура наибольшего пика на ДСК, T_{end} – температура окончания реакции, ΔH – общее выделение тепла, Δm – общий набор массы при 900°С.

f_{Π} , МГц	T_{red} , °C	T_{onset} , °C	T_{peak} , °C	T_{end} , °C	<i>∆Н</i> , Дж/г	<i>∆m</i> , %
2,64	350	118,1	359,7	409,1	5850	35,56
	400	128,3	392,7	455,9	6120	37,62
	450	135,8	383,2	440,9	5820	36,09
	500	136,0	428,1	461,9	6570	38,64
	350	139,7	372,1	548,9	5710	34,66
17	400	187,1	396,1	446,3	6056	36,82
1,7	450	191,2	419,6	480,2	4803	17,73
	500	195,2	430,7	517,6	5933	30,92

8.6 Сканирующая электронная микроскопия

Частицы полученных порошков сохраняют средние размеры и сферическую форму в результате процесса восстановления. Увеличение *T_{red}* оказывает существенное влияние на морфологию поверхности, а именно приводит к росту зёрен (из которых состоят сферические частицы), которое сопровождается постепенным увеличением пористости. Схематическое изображение изменения структуры и шероховатости поверхности полых частиц в зависимости от температуры восстановления представлена на рисунке 4.9.



Рисунок 4.9 – Схематическая иллюстрация изменения морфологии частиц Fe при восстановлении из оксида Fe₂O₃ в зависимости от температуры *T_{red}*.

Восстановление при низких температурах (менее 400°С) позволяет получить частицы Fe с гладкой поверхностью и низкой шероховатостью. При температурах восстановления более 400°С, наблюдается зернистая структура и увеличивающаяся пористость. Изображения поликристаллических порошков, полученных с помощью метода ультразвукового спрей-пиролиза с последующим восстановлением в H₂, представлены на рисунке 4.10. Изображения электронной микроскопии не позволяют количественно определить средний размер зерна. Анализ морфологии и шероховатости поверхности показывает, что зёрна растут с увеличением температуры восстановления. При наибольшей температуре восстановления наблюдается частичное разрушение частиц (рисунок 4.10, г), приводящее к выделению мелких частиц в отдельную фракцию. Высокая диэлектрическая проницаемость композитов, наполненных наиболее химически чистым порошком железа, может быть вызвана разрушением исходных сферических частиц на более мелкие. Присутствие в структуре композита мелких частиц размером 50 – 300 нм может существенно влиять на величину диэлектрической проницаемости.



Рисунок 4.10 – Электронные микрофотографии порошков железа $f_{\Pi 1}$ (а-г) и $f_{\Pi 2}$ (д-з), полученных восстановлением в атмосфере H₂ при температурах 350, 400, 450 и 500°С.

Восстановление оксида до металла включает как минимум два кинетических процесса: диффузию реагентов (включая продукт реакции – воду – в виде газа или пара при данных температурах), и кристаллизацию α-Fe. При более низкой температуре реакция происходит в равновесных условиях [109]: образующийся металл кристаллизуется быстрее, чем осуществляется подвод и отвод реагентов. Это приводит к получению частиц с низкой дефектностью поверхности. При более высокой температуре кинетику

процесса определяет диффузия. Интенсивное выделение продуктов реакции при температуре восстановления 500°С может быть причиной нарушения целостности частиц.

Образование пор связано с потерей массы (до максимального значения ~43% по реакции Fe₂O₃ \rightarrow Fe) и объёма вещества при химическом превращении (объём кристаллической ячейки V_{α-Fe} = 23,47 Å³, ячейка содержит 2 атома Fe; V_{α-Fe₂O₃ = 309,29 Å³, ячей-ка содержит 12 атомов Fe; уменьшение объёма ячейки на один атом железа составляет около 44%). Потери массы и объёма сопровождаются усадкой вещества за счет увеличения размера зёрен, что известно из расчётов по уширению рентгеновского профиля. В результате наблюдается возрастание пористости частиц и удельной площади поверхности с 10 до 60 м²/г при увеличении температуры восстановления с 350 до 500°C. Данная величина определена экспериментально по изотерме адсорбции. По данным литературы, для карбонильного железа измеряемая удельная площадь поверхности составляет 1,2 м²/г [121]. Высокое значение удельной поверхности для образца, восстановленного при 500°C, может являться также следствием частичного разрушения частиц.}

Частота распыления f_{Π} оказывает заметное влияние на средний размер частиц порошков Fe и исходных оксидов Fe₂O₃. Средний размер частиц Fe₂O₃ оценивается равным 0,7 и 1 мкм, соответственно для $f_{\Pi I}$ (2,64 МГц) и $f_{\Pi 2}$ (1,7 МГц), что видно из гистограммы распределения частиц по размерам на рисунке 4.11. Качественно изменение размеров можно наблюдать на микрофотографиях (сравнивая изображения по вертикали и горизонтали, учитывая приведенную размерную шкалу). Наблюдается незначительное колебание среднего размера частиц пропорционально изменяющейся температуре восстановления. Средние размеры частиц, определенные по максимуму распределения D_C , представлены в таблице 4.5.



Рисунок 4.11 – Гистограммы распределения частиц по размерам для порошков железа, полученных при *f*_{III} (а) и *f*_{II2} (б) в зависимости от температуры восстановления из исходного порошка оксида Fe₂O₃.

Диаметр частиц и толщина их стенок значительно превышают размеры кристаллитов (20 – 80 нм), рассчитанных по уширению профиля рентгеновской линии. Полученные сферические частицы имеют полую структуру, что представлено на рисунке 4.12. Толщина стенки составляет ¹/₂ радиуса. Подобные полые частицы также наблюдаются в исходных порошках оксида. Размеры полости сохраняются при восстановлении частиц Fe из Fe₂O₃ [89]. Однако, наблюдаемые при высоких температурах изменения могут свидетельствовать в пользу незначительного «уширения» толщины стенки частицы.



Рисунок 4.12 – Изображения электронной микроскопии частиц железа с полой структурой, полученных из раствора нитрата железа (III) с концентрацией 10 масс.% при частоте распыления *f*_{II2} = 1,7 МГц, при увеличении температуры восстановления.

8.7 Определение размера полости в объёме частиц

Размеры частиц с полой структурой и толщина стенки определяются несколькими факторами, контролируя которые можно получить частицы требуемого размера. Например, в работе [59], при распылении с частотой 1,7 МГц исходного раствора Fe(NO₃)₃ ($\sigma = 0,0729$ H/м, $\rho = 1000$ кг/м³) с концентрацией 0,5 М диаметры капли D_{κ} и частицы D_{q} по расчетам были равны 2,29 и 0,445 мкм. Теоретическое значение диаметра частиц примерно на 20% меньше полученного экспериментально из гистограммы распределения (~540 нм), что объясняется спеканием и агрегацией при быстром пролете со скоростью 3 л/мин через реактор при синтезе. Согласно уравнению Ланга (1.12), средний диаметр аэрозольных капель D_{κ} [м], образующихся над поверхностью раствора при ультразвуковом распылении, зависит от переменных, входящих в уравнение Кельвина (1.11) для капиллярных волн λ_c [122]. Из уравнения (1.12) следует, что размер получаемых частиц D_{κ} возрастает с увеличением концентрации растворённого вещества и(или) снижением частоты ультразвукового распылителя f_{II} . Плотность и поверхностное натяжение раствора определяли экспериментально. Р. Ланг определил коэффициент C_{λ} равным 0,34 [45], что использовано для расчётов и согласуются с электронной микроскопией. Более современные исследования показывают, что данная величина зависит от характеристик распылителя и может изменяться в пределах от 0,17 до 0,65 [43].

Согласно уравнению химической реакции (2.1), в процессе разложения аэрозольной капли раствора соли Fe(NO₃)₃ образуется твердая частица Fe₂O₃. Диаметр плотной частицы D_4 можно рассчитать исходя из количества растворенного вещества, находящегося в объёме одной аэрозольной капли диаметром D_{κ} , и учитывая химическое превращение (2.1).

В одной капле аэрозоля содержится количество вещества *v_к* [моль]:

$$v_{\kappa} = C_{\mathcal{H}} \cdot V_{\kappa}, \tag{4.1}$$

где C_{∞} – молярная концентрация раствора соли [моль/м³] и V_{κ} – объём капли аэрозоля [м³], рассчитанный с учетом уравнения (1.12). Молярная концентрация увеличивается пропорционально увеличению массовой доли растворенного компонента, ω .

Количество вещества, которое содержится в твердой сплошной частице, образовавшейся при разложении капли, *v*₄ [моль], вычисляется как:

$$v_{\mu} = \frac{v_{\kappa}}{k},\tag{4.2}$$

где, *k* – стехиометрический коэффициент, учитывающий количество формульных единиц вещества, участвующих в химической реакции. В рассматриваемом случае, при разложении 4 моль Fe(NO₃)₃ образуется 2 моль Fe₂O₃, поэтому коэффициент *k* равен 2 моль.

Масса образовавшейся твердой частицы m_{y} оксида железа Fe₂O₃ вычисляется как произведение количества вещества v_{y} на молярную массу Fe₂O₃, M_{y} :

$$m_{u} = v_{u} \cdot M_{u}. \tag{4.3}$$

Объём частицы тогда равен:

$$V_u = \frac{m_u}{\rho_u},\tag{4.4}$$

где $\rho_{\rm v}$ – плотность частицы, равная 5242 кг/м³ для Fe₂O₃.

Используя вычисленный объём капли аэрозоля с учетом уравнений (3.2 – 3.6), можно получить выражение для расчёта диаметра твердой частицы D_{4} [м]:

4 10

$$D_{y} = D_{\kappa} \cdot \left(\frac{C_{\mathcal{H}} \cdot M_{y}}{k \cdot \rho_{y}}\right)^{1/3}.$$
(4.5)

Основываясь на балансе масс при образовании частиц в процессе спрей-пиролиза, можно предсказать размер продукта реакции. Аналогичная формула приводится в других работах по спрей-пиролизу [123,124] без вывода и учета стехиометрического коэффициента при химическом превращении.

Существует несколько подходов к расчёту геометрических параметров образующихся полых частиц, исходя из диаметра аэрозоля. Например, можно ввести поправочный коэффициент, позволяющий определить диаметр получаемой частицы в зависимости от эволюции капли при её усыхании в результате испарения [54]. Второй подход заключается в расчёте толщины стенки через сравнение объёмов частиц, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии из гистограммы распределения по размерам, с объёмом кристаллического оксида Fe₂O₃, рассчитанного из диаметра капли аэрозоля, применяя табличную плотность гематита.

Предложен метод расчёта, позволяющий осуществить оценку толщины стенки образующихся частиц, а также качественно оценить изменение толщины стенки в зависимости от насыщенности исходного раствора и частоты распыления. Размер полученных полых частиц D_C несколько превышает рассчитанный диаметр сплошной плотной частицы D_q (см. рисунок 4.13, а). Если предположить, что увеличение размера приводит к образованию полости внутри частицы, а объём материала сплошной частицы равен объёму материала полой частицы, можно оценить толщину стенки. Для этого, исходя из среднего объёма частицы, определяемого через максимум распределения частиц оксида по размеру, вычитают объём оксида, рассчитанный через средний размер капли аэрозоля и концентрацию ионов железа в молях.



Рисунок 4.13 – Схемы для пояснения расчётов толщины стенки частицы.

Объём свободного пространства можно выразить через разность известных объёмов и пересчитать в диаметр сферической полости *D_{cn}*:

$$V_{cn} = V_C - V_q,$$

$$D_{cn} = \left(D_C^3 - D_q^3\right)^{1/3}.$$
(4.6)

Тогда толщину стенки *t* можно рассчитать, как половину разности между диаметрами полой частицы и сферической полости:

$$t_1 = \frac{D_C - D_{cn}}{2}.$$
 (4.7)

С учетом уравнения (4.6) толщину стенки полой частицы *t* можно определить, как:

$$t_I = \frac{D_C - \left(D_C^3 - D_q^3\right)^{1/3}}{2}.$$
(4.8)

Толщина стенки, определяемая таким методом, соответствует величине, определяемой из электронной микроскопии. Также из расчёта следует, что при росте диаметра частицы можно ожидать увеличение толщины стенки полых частиц. Предложенная в настоящей работе методика расчёта позволяет осуществить более точную оценку толщины стенки образующихся частиц, а также качественно оценить изменение размеров частиц продукта и толщины стенки в зависимости от выбранных параметров ультразвукового спрей-пиролиза.

В таблице 4.5 представлены оценки размеров аэрозольной капли Fe(NO₃)₃, твердой частицы Fe₂O₃ и толщины стенки t_l в зависимости от выбранной частоты ультразвукового распылителя (2,64 и 1,7 МГц) и насыщенности исходного раствора, полученные с использованием уравнений (1.12) и (4.5). Результаты расчетов приводятся в сравнении с размером частиц Fe₂O₃, полученных из гистограммы распределения по размерам, и подтверждают выдвинутое ранее утверждение об увеличении размеров при изменении концентрации раствора и частоты распыления, а также позволяют предсказать примерные размеры частиц при изменении параметров синтеза. В таблице 4.5 приведена оценка размеров в случае использования ультразвукового распылителя с наименьшей доступной частотой работы $f_{II} = 0,8$ МГц. В среднем, при таких условиях возможно получение капли с диаметром D_{κ} около 4,8 – 5 мкм и твердой частицей с диаметром около (или более) одного микрометра, что превышает достигнутые размеры при частота 2,64 и 1,7 МГц.

Таблица 4.5. Расчёт размеров капли D_{κ} и частицы Fe₂O₃ D_{ν} в зависимости от условий синтеза – частоты распыления f_{II} и концентрации раствора ω (с указанием молярной концентрации в скобках), где σ – поверхностное натяжение раствора, ρ – плотность раствора, D_C – максимум распределения частиц Fe₂O₃ по размерам, t – толщина стенки, полученная с помощью формулы (4.8).

f_{Π} , МГц	ω, масс.%	σ, Н/м	р, кг/м ³	D_{κ} , мкм	$D_{ extsf{v}}$, мкм	D_C , мкм	<i>t</i> ₁ , HM
2,64	10 (0,4 M)	0,083	1108,5	2,20	0,406	0,53	50
	20 (0,8 M)	0,095	1185,1	2,25	0,524	0,71	55
1.7	10(0,4 M)	0,083	1108,5	2,95	0,545	0,67	74
	15 (0,6 M)	0,089	1137,5	2,99	0,633		Ι
1,/	20 (0,8 M)	0,095	1185,1	3,02	0,703	0,96	73
	25 (1 M)	0,103	1290,0	3,01	0,754	0,96	96
0,8	10 (0,4 M)	0,083	1108,5	4,88	0,901	_	
	20(0,8 M)	0,095	1185,1	4,99	1,16	_	_

Для дополнительной оценки толщины стенки полых частиц предложен расчёт толщины стенки частицы на основе объёмных долей железных включений и воздуха в трёхкомпонентном композите. Подход основан на несоответствии величины эффективной плотности включений ρ_{incl} частиц Fe в парафиновых композитах от табличной величины плотности железа – 7,874 г/см³. Пусть включения содержат магнитный материал и воздушную полость и имеют одинаковый диаметр, определенный из гистограммы распределения по размерам. Тогда, отношение объёмов полости V_l к объёму частицы V_0 можно выразить как объёмное содержание воздушной поры в частице включения $p_{h(i)} = 1 - p_m(i)$:

$$\frac{V_l}{V_0} = p_{h(i)}$$
 или $\left(\frac{r_l}{r_0}\right)^3 = 1 - p_{m(i)}.$ (4.9)

Выразив радиус полости r_1 , уравнение (4.9) можно привести к виду:

$$r_1 = r_0 \cdot \left(1 - p_{m(i)}\right)^{1/3}.$$
(4.10)

Толщину стенки можно найти из разности радиусов окружностей (рисунок 4.13, б):

$$t_2 = r_0 - r_1. (4.11)$$

Толщина стенки, определяемая с использованием уравнений (4.10) – (4.11), по порядку величины соответствует результатам электронной микроскопии (см. результаты в таблице 4.6). С помощью предложенного метода расчёта показано, что толщину стенки можно оценить из эффективной плотности включений. Толщина стенки t (как и размер частиц) зависит от условий спрей-пиролиза: прямо пропорционально концентрации исходного раствора ω и обратно пропорционально частоте распыления f_{II} .

Таблица 4.6. Расчёт размеров толщины стенки частиц Fe ($T_{red} = 400^{\circ}$ C) из эффективных плотностей парафиновых композитов, где ρ_{inc} – эффективная плотность включений, $p_{m(i)}$ – объёмное содержание магнетика во включениях, D_C – максимум распределения частиц по размерам, r_0 – радиус частицы ($0, 5 \cdot D_C$), r_1 – радиус свободного пространства (пустоты), t_2 – оценочная толщина стенки, полученная с помощью формулы (4.11).

f_{Π} , МГц	ω, масс.%	$ρ_{incl}$, γ/см ³	$p_{m(i)}$	D_C , мкм	<i>r</i> ₀ , мкм	<i>r</i> ₁ , мкм	t ₂ , нм
2,64	10	6,1	0,77	0,51	0,26	0,16	98
	20	6,5	0,83	0,68	0,34	0,19	150
1,7	10	5,8	0,73	0,66	0,33	0,21	117
	15	6,7	0,85	0,66	0,33	0,18	154
	20	6,3	0,80	0,85	0,43	0,25	176
	25	6,5	0,82	0,88	0,44	0,25	190

Результаты расчёта толщины стенки частицы по формулам (4.8) и (4.11) отличаются между собой примерно в два раза, однако согласуются с электронной микроскопией. Отношение диаметров D_{in}/D_C также отличаются: при меньшей *t* отношение составляет 0,9, при большей – 0,6. Однако данное отношение из имеющихся микрофотографий полых частиц железа составляет 0,5. В зависимости от параметров синтеза результаты расчётов t_1 и t_2 позволяют оценить пределы изменения толщины стенки.

8.8 Влияние химической чистоты на магнитные свойства порошков железа

Результаты исследования состава исследуемых порошков методами твердого тела (РФА и СТА) и магнитные свойства композитов, полученных на их основе, приведены в таблице 4.7. Наблюдаемое незначительное уменьшение доли α-Fe при 450°C связано с локальными изменениями при восстановлении: перекристаллизации, окисления из-за более активного (по сравнению с другими температурными режимами) взаимодействия с парообразной водой или подобными взаимодействиями, которые не могут быть установлены после завершения процесса. Интегральный параметр Снука при этом заметно превышает $\frac{2}{3}$, что не позволяет использовать K_S для оценки динамических магнитных свойств полученных порошков. Для оценки эффективности полученного композиционного материала для применения в СВЧ-устройствах использован интегральный закон Аше. Рассчитанный из экспериментальных данных частотной зависимости параметр Аше K_A увеличивается с ростом химической чистоты железа. Для порошков, полученных при температуре восстановления 400°С и более, параметр Аше превышает характерное для карбонильного железа значение ($K_A = 0,2$). Сравнение свойств полученных порошков одинакового размера показывает, что химический состав существенно влияет на частотную зависимость магнитной проницаемости. Высокие значения параметра Аше K_A свидетельствуют о том, что магнитная проницаемость полученных сферических объектов обладает признаками тонкоплёночных ферромагнетиков.

Таблица 4.7. Структурные и магнитные характеристики порошков железа, полученных из раствора с массовым содержанием Fe(NO₃)₃ 20 масс.% в зависимости от температуры восстановления T_{red} , где D_C – средний размер частиц (максимум распределения), СТА^{Fe} и РФА^{Fe} – доли α -Fe по СТА и РФА, K_A – параметр Аше, K_S –параметр Снука.

f_{Π} , МГц	$T_{red},$ °C	D_C , мкм	<i>CTA^{Fe}</i> , %	$P\Phi A^{Fe}, \%$	K_S	K_A
2,64	350	0,68	95	91	0,66	0,18
	400	0,68	96	91	0,60	0,18
	450	0,74	95	91	0,69	0,19
	500	0,68	97	97	0,72	0,21
	350	0,79	94	89	0,56	0,20
1,7	400	0,85	96	90	0,66	0,18
	450	0,80	82	81	0,76	0,21
	500	0,78	92	91	0,80	0,25

Установлено, что высокое содержание примесей в образце железа приводит к формированию единственного максимума магнитных потерь, соответствующего естественному ферромагнитному резонансу (рисунок 4.14). Количество примесей оксидов может составлять от 25 до 15 масс.% при низких температурах восстановления. В работах [22,53] показано, что порошки железа с диаметром частиц 1 мкм и толщиной стенки 0,5 мкм, содержащие до 70 масс.% Fe₃O₄, и порошки чистого оксида Fe₃O₄ с диаметром частиц 0,45 мкм и толщиной стенки 0,08 мкм демонстрирует единственный высокодобротный максимум магнитных потерь в диапазоне низких частот. При этом, по сравнению с чистым оксидом Fe₃O₄ порошок железа с примесями демонстрирует большую амплитуду магнитных потерь и ферромагнитный резонанс на частоте 20 ГГц. С увеличением химической чистоты железа, возрастает низкочастотная составляющая мнимой части магнитной проницаемости, что позволяет рассматривать движение доменных границ в качестве основного явления формирования этого максимума. В тоже время это приводит к росту статической магнитной проницаемости, частоты ферромагнитного резонанса (в конкретном случае), а, следовательно, приводит к увеличению константы Aше от 0,16 до 0,22 (см. таблицу 4.8).



Рисунок 4.14 – Влияние содержания фазы α-Fe в порошках железа, полученных из раствора с массовым содержанием Fe(NO₃)₃ 10 масс.% (*f*_{Π2} = 1,7 МГц) при увеличении *T*_{red} на частотную зависимость магнитной проницаемости.

Таблица 4.8. Структурные и магнитные характеристики порошков железа ($\omega = 10$ масс.%, $f_{\Pi 2} = 1,7$ МГц) при изменении температуры восстановления T_{red} , где D_C – средний размер частиц (максимум распределения), СТА и РФА – доли α -Fe по СТА и РФА, μ_{cm} – статическая магнитная проницаемость, f_{pes} – частота естественного ферромагнитного резонанса, K_A – параметр Аше, ρ_e – эффективная плотность композита, ρ_{inc} – эффективная плотность включений, p_i – объёмное содержание включений, p_m – объёмное содержание магнетика в композите, $p_{m(i)}$ – объёмное содержание магнетика во включениях.

$T_{red},$ °C	<i>D</i> _{<i>C</i>} , мкм	<i>CTA</i> , %	₽ФА, %	μ_{cm}	<i>f_{рез},</i> ГГц	K _A	ρ _e , г/см ³	$\rho_{incl}, \Gamma/cM^3$	p_i	p_m	$p_{m(i)}$
350	0,60	77	88	1,6	15,5	0,16	2,42	5,3	0,34	0,23	0,67
400	0,66	90	92	1,9	17,6	0,20	2,49	5,8	0,32	0,24	0,73
450	0,70	80	81	2,4	27,4	0,19	2,49	5,9	0,32	0,24	0,75
500	0,43	92	85	2,9	24,7	0,22	2,55	6,4	0,30	0,24	0,81

Средний размер частиц порошка D_C увеличивается при увеличении температуры восстановления до достижения 500°С, где происходит разрушение частиц с формированием мелкой фракции. Объёмное наполнение композита p_i составляет ~ 30 об.%. Объёмное содержание магнетика во включениях $p_{m(i)}$ возрастает при увеличении T_{red} . Минимальный размер зерна и пористость, наблюдается у образцов, полученных при 400°С. Эта примечательная характеристика указывает на то, что восстановление при 400°С позволяет получить материал с эффективным поглощением в широком диапазоне частот, гладкой поверхностью и высокой массовой долей железа около ~90% в химическом составе. Учитывая результаты исследований методами твёрдого тела, установлено, что температура 400°С является оптимальной для восстановления исходного порошка оксида Fe₂O₃ в атмосфере водорода и получения химически чистого порошка железа α -Fe с гладкой поверхностью частиц, низкой пористостью и большим размером кристаллитов [28].

§9 Свойства исходных порошков оксида железа

Порошки оксида Fe₂O₃ являются продуктами реакции разложения соли Fe(NO₃)₃ в результате ультразвукового спрей-пиролиза и, одновременно, являются реагентом для получения порошков Fe при восстановлении в водороде. Свойства оксида, которые закладываются в процессе спрей-пиролиза (размер частиц и наличие полости), играют ключевую роль при формировании частиц металла. Частота распыления f_{II} и концентрация исходного раствора ω являются основными параметрами контроля размеров частиц.

Изображения порошков Fe₂O₃ и распределение частиц по размерам представлены на рисунке 4.15. Частицы оксида имеют гладкую поверхность, что особенно заметно при сравнении с изображениями порошков железа. Максимум распределения частиц по размерам возрастает при увеличении ω при постоянной частоте распыления f_{II} . В случае распыления с частотой 2,64 МГц средний размер частиц увеличивается с 0,5 до 0,7 мкм; в случае частоты распыления 1,7 МГц – с 0,7 до 1 мкм при увеличении концентрации с 10 до 20 масс.%. Толщина стенок полых частиц изменяется от 0,1 до 1 мкм и примерно соответствует полученным расчётами по формуле Ланга и наблюдаемым толщинам на частицах железа на микрофотографиях СЭМ. Размеры полости в структуре частиц зависят от равновесия между скоростью испарения растворителя из капли аэрозоля и временем нахождения капли в зоне нагрева. Поэтому температурный режим и скорость потока газа необходимо оптимизировать для преимущественного получения целевого продукта.

Плотность полученного порошка составляет около 5,1 г/см³, что незначительно меньше табличной величины (5,24 г/см³), что косвенно может быть связано с наличием полости в структуре частиц порошка.

В соответствии с результатами термогравиметрии в водороде (рисунок 4.1, б), восстановление Fe₂O₃ происходит с потерей около 33% по массе. Согласно ДСК, процесс полностью завершается около 500 – 550°С. Как показали результаты рентгеновской дифракции, порошок преимущественно состоит из фазы Fe₂O₃ (карточка PDF-11053) с гексагональной кристаллической решёткой (рисунок 4.15, б). В составе также присутствует незначительное количество Fe₃O₄ (карточка PDF-30862).

Композиты с порошками оксида Fe_2O_3 не обладает магнитными свойствами и относится к классу диамагнетиков. Действительная часть магнитной проницаемости $\mu' \leq 1$, мнимая часть μ'' близка нулю (рисунок 4.16). Диэлектрическая проницаемость зависит от размера частиц включений. Частицы с большим размером демонстрируют меньшее значение действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости. Предположительно, это вызвано образованием агрегатов в композите.



Рисунок 4.15 – Распределение частиц по размерам (а), рентгеновская дифракция исходного порошка оксида Fe₂O₃ (б), изображения сканирующей электронной микроскопии для частиц размером 0,5 мкм (в) и 0,7 мкм (г) и изображения полых частиц (д-е).



Рисунок 4.16 – Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов с порошками оксида Fe₂O₃ со средним размером частиц 0,5 и 0,7 мкм. Измерения проведены для композитов с массовым наполнением 3:1.

§10 Исследование влияния время выдержки в водороде на динамические магнитные свойства порошков железа

Экспериментально установлено, что увеличение времени выдержки при восстановлении порошков оксида в атмосфере водорода от 75 до 180 минут при 350°С не оказывает существенного влияния на частотную зависимость магнитной проницаемости, химический состав продукта и морфологию поверхности частиц (рисунок 4.17).



Рисунок 4.17 – Результаты исследования свойств порошкового железа при 75 и 180 минутах отжига в водороде: частотная зависимость магнитной проницаемости (а), рентгеновская дифракция (б), электронная микроскопия (в).

При увеличении времени выдержки, статическая магнитная проницаемость и частота ферромагнитного резонанса сохраняются неизменными. Согласно результатам рентгеновской дифракции, количество α-Fe практически не изменятся и составляет 85 – 90 масс.%. Предполагалось, что восстановление при низкой температуре позволит сохранить гладкую форму поверхности и увеличить долю фазы α-Fe. Присутствие оксидной фазы в полученных порошках может быть объяснено недоступностью части внутреннего объёма оксида железа для подвода газа-восстановителя, а также повторным окислением поверхности частиц при вскрытии реактора. На микрофотографиях отсутствуют явные признаки влияния времени выдержки на поверхность частиц. Выдержки длительностью 75 минут достаточно для восстановления порошков со средним размером 500 – 800 нм. Для порошков других размеров время выдержки при получении Fe из Fe₂O₃ может иметь критическое значение.

Образование пор при высокой температуре приводит к формированию «губчатого» железа – структуры, характерной для промышленного водородного восстановления железа из железной руды. Согласно полученным данным, наиболее чистый продукт со структурой «губчатого железа» получается при восстановлении полученных спрейпиролизом порошков Fe₂O₃ при температуре 500°C.

Восстановление в течение двух часов при 500°С порошков Fe₂O₃ ($f_{II2} = 1,7$ МГц, $\omega = 10...25$ масс.%) приводит к значительным изменениям динамических магнитных свойств (см. рисунок 4.18). При обработке в течение двух часов статическая магнитная проницаемость μ_{cm} составляет от 3 до 3,5 по сравнению с короткой выдержкой в течение 75 мин (например, см. рисунок 3.4). Частота ферромагнитного резонанса находится в диапазоне 20 – 25 ГГц. Амплитуда магнитных потерь достигает значений, близких к единице в диапазоне частот от 5 до 10 ГГц. Время восстановления заметно влияет на диэлектрическую проницаемость парафиновых композитов с исследуемыми порошками. При 500°С происходит разрушение частиц порошка на мелкие зерна, что может являться основной причиной увеличения диэлектрической проницаемости. Наполнитель образца, продемонстрировавшего наименьшее значение диэлектрической проницаемости использован в дальнейших экспериментах.



Рисунок 4.18 – Частотная зависимость диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов, наполненных порошками Fe (3:1), восстановленных в течение 2-х часов при 500°С.

Для исследования взаимодействия между частицами наполнителя в объёме изготовленных композитов были исследованы композиты с различным содержанием наполнителя (рисунок 4.19). Увеличение объёмной доли частиц наполнителя приводит к незначительному смещению максимума магнитных потерь, что свидетельствует о слабом магнитном взаимодействии. Амплитуда максимума магнитных потерь и статическая магнитная проницаемость возрастают с увеличением магнитного материала в композите, а частота ферромагнитного резонанса f_{pe3} совпадает для всех образцов. При концентрации менее 28 об.% диэлектрическая проницаемость увеличивается линейно пропорционально концентрации наполнителя. При концентрации выше 28 об.% образец становится проводящим.





Измеренные частотные зависимости диэлектрической проницаемости позволяют оценить порог перколяции исследуемой системы. Значения эмпирических параметров, таких как эффективный форм-фактор включений $N_{3\phi\phi}$ и порог протекания системы p_c , определены из зависимости квазистатического значения ε' (на частоте 0,1 ГГц) от объёмного содержания наполнителя в смеси металл-диэлектрик при помощи модели смешения Оделевского [125]:

$$\varepsilon_{cm, \flat \phi \phi} = \varepsilon_{\mathcal{M}} \left(1 + \frac{1}{N_{\flat \phi \phi}} \frac{p}{1 - p/p_c} \right). \tag{4.12}$$

где ε_{M} – диэлектрическая проницаемость матрицы, *p* – концентрация ферромагнитных включений.

При замене p_c на коэффициент деполяризации N, формула смешения Оделевского переходит в Теорию эффективной среды Бругтемана (ТЭС), при замене p_c на единицу, переходит в формулу смешения Максвелла-Гарнетта [119], тем самым обобщая обе формулы. Формула (4.12) применима в диапазоне концентраций 0 , и вблизи критического напол $нения точность модели снижается [126]. Значение <math>p_c$ описывает взаимодействие между включениями и при высоких концентрациях описывает отклонение концентрационной зависимости от линейной, где коллективные эффекты оказывают наибольшее влияние. Величина $N_{эф\phi}$ описывает индивидуальные свойства включений. Отличие форм-фактора включений $N_{э\phi\phi}$ от ¹/з указывает на заметное отличие формы частиц от сферической. Результаты расчета представлены на рисунке 4.20.



Рисунок 4.20 – Зависимость квазистатического значений действительной части диэлектрической проницаемости от объёмной доли частиц наполнителя.

Рассчитанный форм-фактор $N_{3\phi\phi}$ равен 0,18. Данное значение отличается от теоретического значения для сферических частиц и от экспериментально определённого формфактора карбонильного железа ($N_{3\phi\phi} = 0,2$). Полученное расхождение, по-видимому, объясняется наличием в составе порошка доли несферических осколков частиц, а также образованием кластеров частиц наполнителя в объёме композита. Порог перколяции p_c полученной системы равен 0,37, что существенно ниже значения для коммерческого карбонильного железа марки P-20 ($p_c = 0,6$). Снижение порога перколяции связано с тем, что синтезированные порошки обладают высокой чистотой поверхности, и контактное сопротивление частиц меньше, чем для материалов с более пассивированной поверхностью.

§11 Динамические магнитные свойства композитов с частицами ядро-оболочка

Ферромагнитные мелкодисперсные порошковые материалы на основе Fe, Co и Ni ограничены в своем использовании из-за неконтролируемого окисления и самовозгорания при контакте с воздухом [127]. Инкапсуляция химически активных частиц в неорганическую защитную оболочку с целью создания структуры «ядро-оболочка» является эффективным способом защиты от окисления. В качестве защитного материала может быть использована оболочка из диоксида кремния SiO₂ [128–130]. Микрочастицы ядро-оболочка не только обладают повышенной химической стабильностью, но и демонстрируют улучшенные электромагнитные свойства, так как диэлектрическая оболочка физически предотвращает контакты между частицами [24,131].

Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей парафиновых композитов, наполненных порошками Fe и Fe@SiO₂ в массовом соотношении 66, 50 и 33 масс.% представлены на рисунке 4.21 [89]. Некоторые образцы демонстрируют резонанс диэлектрической проницаемости на частотах около 10 ГГц, который может быть связан с возникновением в коаксиальном волноводе мод высшего порядка (TE₁₁) на границе раздела «образец-воздух» с последующим резонансным поглощением электромагнитной волны [101]. Эти потери не связаны с эффективными свойствам образца и являются погрешностью измерений.



Рисунок 4.21 – Частотные зависимости магнитной и диэлектрической проницаемостей до и после нанесения диэлектрической оболочки SiO₂ на частицы Fe.

При нанесении оболочки значение статической магнитной проницаемости снижается примерно на 20% с 2,1 до 1,7. Максимум мнимой части магнитной проницаемости незначительно смещается в сторону более низких частот с увеличением объёмной доли. Максимум магнитных потерь наблюдается на частоте около 10 ГГц для обоих серий образцов. Увеличение объёмной доли наполнителя пропорционально увеличению магнитной проницаемости композитов с частицами Fe@SiO₂, что указывает на отсутствие значительного магнитного взаимодействия между частицами. В результате нанесения диэлектрической оболочки SiO_2 на поверхность частиц Fe происходит уменьшение тангенса диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости, что особенно заметно для композитов с высокой концентрацией включений. Оболочка снижает проводимость композитов, так как частицы Fe отделены оболочкой SiO_2 на некоторое минимальное расстояние друг от друга, что не позволяет им образовывать электрические цепочки из агломератов (как в случае с частицами Fe). Также слой SiO_2 приводит к уменьшению магнитного взаимодействия между частицами в композитах.

Процесс осаждения оболочки SiO₂ на поверхность железных частиц не оказывает влияния на химическое состояние железа [24]. Порошок железа обладает высокой степенью химической чистоты и содержит около 5 масс.% оксида, согласно результатом рентгеновской дифракции и гамма-резонансу. Присутствие кристаллической формы SiO₂ методами РФА не обнаружено.

Намагниченность насыщения порошков снижается с $184 \pm 9 \,\Gamma c \cdot cm^3/r$ до $157 \pm 12 \,\Gamma c \cdot cm^3/r$ при нанесении оболочки SiO₂ (рисунок 4.22, а). Основной причиной уменьшения величины M_S порошка Fe@SiO₂ по сравнению с Fe является замещение металлической фазы частью немагнитной фазы. Оценка доли SiO₂ по отношению намагниченности образцов и локальной энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) хорошо совпадает и составляет около 15 масс.%. Объемная доля SiO₂, пересчитанная из массовой доли с учетом плотности аморфного диоксида кремния 2,10 г/см³ [132] и измеренной за счет вытеснения жидкости плотности полых частиц железа 6,1 г/см³, составляет примерно 25 об.%. Плотность полученных порошков железа примерно на 20% ниже, чем для карбонильного железа (7,8 г/см³), что дает потенциальное преимущество при использовании в композитах с большой долей магнитного наполнителя за счет меньшего веса композита.



Рисунок 4.22 – Петли магнитного гистерезиса (а) и изображения частиц Fe@SiO₂, полученные с помощью сканирующей (б) и просвечивающей (в) электронной микроскопии.

На изображениях порошка со сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии на рисунке 4.22 присутствуют пористые частицы, покрытые тонким слоем диоксида кремния, а также отдельные полупрозрачные сферы SiO₂. Размеры частиц изменяются от 0,1 до 2 мкм, средний размер составляет около 0,6 мкм. Индивидуальные частицы SiO₂, видимые на микрофотографиях на рисунке 4.22, имеют размер 200 – 600 нм и незначительно влияют на распределение частиц железа. Толщина диэлектрического покрытия зависит от условий нанесения [133] и составляет менее 50 нм.

Заключение к четвертой главе

Исследовано влияние температуры восстановления на свойства порошков железа с полой структурой частиц. Установлено, что температура восстановления не изменяет форму и размер частиц, но влияет на пористость и химическую чистоту продукта. Средняя плотность полученных частиц составляет 6,6 г/см³, что на 16% меньше плотности коммерческого карбонильного железа

Установлено, что восстановление порошков железа при температуре 400°С позволяет получить порошки с низкой пористостью и высокой химической чистотой. Восстановление при температуре выше 400°С приводит к формированию губчатого железа и сопровождается увеличением удельной площади поверхности порошка с 10 до 60 м²/г. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что отношение внутреннего и внешнего диаметров полых частиц железа составляет 0,5. Получены выражения для расчёта размеров частицы и толщины стенки в зависимости от условий синтеза.

Показано, что композиты с полыми частицами железа демонстрируют сложную структуру частотной зависимости мнимой части магнитной проницаемости, включающую два основных максимума. Низкочастотный максимум, предположительно, связан с особенностями магнитной доменной структуры полых частиц, а высокочастотный максимум обусловлен естественным ферромагнитным резонансом. Установлено, что параметр Аше возрастает с ростом химической чистоты материала. Полученные композиты имеют высокое значение параметра Аше, что свидетельствует о близости магнитной структуры частиц к структуре тонкоплёночных ферромагнетиков. Обнаружено, что снижение химической чистоты полученных порошков ниже 80 масс.% приводит к подавлению низкочастотного максимума и формированию СВЧ магнитной проницаемости с единственным максимумом частотной зависимости µ".

97

V. Свойства порошков железо-кобальт Fe1-xCox с полой структурой частиц

§12 Влияние температуры восстановления на свойства порошков системы Fe1-xCox

Среди известных магнитных материалов, металлов и сплавов, сплавы железокобальт обладают наибольшей намагниченностью насыщения, что делает их перспективными для различных приложений. Порошки сплава железо-кобальт получены распылением смеси жидких растворов нитратов металлов с помощью ультразвукового спрейпиролиза с последующим восстановлением в атмосфере водорода H₂. Согласно результатам рентгенофазового анализа, продуктом реакции разложения смеси солей Fe(NO₃)₃ и Co(NO₃)₂ в процессе спрей-пиролиза является смесь оксидов – CoFe₂O₄ (PDF-21045), Co₃O₄ (PDF-741656) с кубической решёткой и гематит Fe₂O₃ (PDF-11053) с гексагональный кристаллической решеткой. Количественная оценка соотношения фаз CoFe₂O₄ ($I/I_C = 5,15$), Co₃O₄ ($I/I_C = 4,76$) и Fe₂O₃ ($I/I_C = 4,76$) выполнена с помощью метода корундовых чисел (RIR), и это соотношение составило 60, 25 и 15 масс.%, соответственно.

Благодаря преимущественному содержанию феррита кобальта CoFe₂O₄, полученный порошок обладал слабыми магнитными свойствами при комнатной температуре (в отличие от немагнитного Fe₂O₃). Около 40 масс.% примесей немагнитных фаз Co₃O₄ и Fe₂O₃ в исследуемом феррите кобальта CoFe₂O₄ могут влиять на уменьшение значений M_5 и H_C . Величина намагниченности насыщения M_5 порошкового феррита составляет 38 Гс·см³/г, что примерно в два раза меньше, чем для объёмного материала (74,08 Гс·см³/г) [134]. Коэрцитивная сила может зависеть от образования доменных структур и размера частиц [134]. Для полученного материала коэрцитивная сила H_C составила 400 Э, что меньше, чем у наноразмерного (20 – 30 нм) CoFe₂O₄ ($H_C = 519$ Э) [134].

На рисунке 5.1 представлены результаты рентгеновской дифракции, петли магнитного гистерезиса и частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей порошка феррита кобальта CoFe₂O₄. Магнитостатические и динамические свойства были исследованы для парафинового композита с наполнением 66 масс.% полученного порошка феррита кобальта CoFe₂O₄ (объемное соотношение исходных растворов 1:1). Полученные композиты характеризуются низкими значениями магнитной и диэлектрической проницаемости, а также низкими магнитными потерями. Величина статической магнитной проницаемости μ_{cm} чуть больше 1 на частоте 0,1 ГГц. Для чистого феррита кобальта CoFe₂O₄ μ_{cm} может достигать величины, равной 1,1 – 1,4 [135,136]. Учитывая форму петли магнитного гистерезиса и способность порошка притягиваться к магниту, максимум динамических магнитных свойств находится вне предела измерений и может наблюдаться в метровом диапазоне длин волн (ниже 100 МГц). Естественный ферримагнитный резонанс наблюдается на частоте ~ 20 ГГц. Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов СоFe₂O₄ выше по сравнению с композитами на основе порошков Fe₂O₃ (для сравнения см. рисунок 4.16), но не превышает величины статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = 11,5$ (на частоте 1 ГГц) для CoFe₂O₄ [136].



Рисунок 5.1 – Рентгеновская дифракция порошка феррита кобальта CoFe₂O₄ (a), петли магнитного гистерезиса (б) и частотная зависимость комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей (в) для парафиновых композитов с порошком феррита кобальта.

Восстановление CoFe₂O₄ в атмосфере H₂ – сложный многостадийный процесс, который включает реакции [137]:

$$CoFe_2O_4 + H_2 \rightarrow Fe_2O_3 + Co^0 + H_2O$$

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 4H_2O$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O$$

$$CoFe_2O_4 + 4H_2 \rightarrow 2Fe^0 + Co^0 + H_2O.$$
(3.14)

Металлические кобальт Co^0 и железо Fe^0 образуются одновременно из CoO и Fe_2O_3 , которые входят в структуру феррита [138]. Причем, реакция образования Fe^0

происходит постадийно с образованием катионов железа Fe³⁺ и Fe²⁺. Процесс восстановления CoFe₂O₄ протекает в диапазоне температур от 400 до 700°C [139]. Для получения ферромагнитных порошков Fe_{1-x}Co_x с оптимальными динамическими магнитными свойствами, проведены эксперименты по восстановлению феррита кобальта Fe₄₃Co₅₇, полученного из смеси Co(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃ с соотношением 50:50 об.%, в диапазоне температур 300 – 500°C с шагом в 50°C. Температурный интервал определен с помощью имеющихся литературно-экспериментальных данных [53], а также результатов, полученных при работе с Fe, и скорректирован с учетом диаграммы Бауэра-Глесснера для железа, согласно которой возможно получить чистый металл при невысоких температурах, даже в присутствии минимального количества O₂.

Обнаружено, что температура восстановления феррита кобальта CoFe₂O₄ оказывает заметное влияние на динамические магнитные свойства парафиновых композитов с включением порошка Fe₄₃Co₅₇ (см. рисунок 5.2). Низкая чувствительность метода на частоте ниже 1 ГГц, а также образование кластеров частиц в структуре композита при высокой концентрации включений полых частиц ($p_i \sim 30$ об.%, $p_m \sim 21$ об.%) приводит к высокой погрешности измерений магнитной проницаемости. Композит с включением порошка, восстановленного при 400°С, демонстрирует высокое значение статической магнитной проницаемости ($\sim 2,1$) и ферромагнитный резонанс на частоте выше 10 ГГц. Наблюдается единственный максимум магнитных потерь, характеризующийся наибольшей амплитудой на частоте близкой к f_{pes} . Другие образцы характеризуются высоким значением диэлектрической проницаемости из-за неравномерного распределения включений в матрице, что также осложняет корректное измерение частотных зависимостей материальных параметров. Таким образом, исходя из анализа литературы и экспериментальных данных, с точки зрения динамических магнитных свойств наиболее эффективной температурой восстановления порошков железо-кобальта Fe_{1-x}Co_x, является температура $T_{red} = 400^{\circ}$ С.



Рисунок 5.2 – Частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости композитов с включением Fe₆₄Co₃₆ (массовое наполнение 3:1), восстановленного из феррита кобальта CoFe₂O₄ в диапазоне температур 300 – 500°С. Для анализа результаты измерений аппроксимированы функцией Лоренца (сплошная кривая).

§13 Влияние содержания кобальта на динамические магнитные свойства ферромагнитных порошков системы Fe1-xCox

Порошки бинарного сплава с номинальным составом Fe43Co57, Fe64Co36 и Fe75Co25 спрей-пиролизом смеси 10 %-ных получены ультразвуковым ИЗ растворов Fe(NO₃)₃·Co(NO₃)₂, взятых в объемных соотношениях 50:50, 70:30 и 80:20, с последующим восстановлением в водороде при 400°С в течение 75 минут. Согласно фазовой диаграмме состояния, кобальт хорошо растворяется в железе с образованием непрерывного ряда твердых растворов [140]. При температуре ниже 733°С фаза FeCo упорядочивается по типу CsCl (B2) и представляет собой кубическую ОЦК решетку, в которой центральное положение занимает атом Со. Границы области гомогенности твердого раствора FeCo находятся в диапазоне от 20 до 70 ат.% содержания кобальта Со. При кристаллизации в процессе восстановления Fe_{1-x}Co_x может существовать в разных состояниях – в форме твердого раствора или областей неоднородности по составу с включением одной или другой фазы.

13.1 Гамма-резонансная спектроскопия

Для исследования гомогенности полученного двухкомпонентного сплава при комнатной температуре применяли гамма-резонансную спектроскопию в геометрии на прохождение. Гамма-резонансная спектроскопия позволяет анализировать статистику реализации различных магнитных состояний Fe^{57} в объеме образца. Полученные Мёссбауэровские спектры порошков $Fe_{1-x}Co_x$ демонстрируют уширенные секстеты (по сравнению с α -Fe), что характерно для ОЦК решётки α -FeCo. Для выполнения статистического анализа осуществляли деконволюцию экспериментально полученных данных системой подсекстетов, на основе анализа интегральной интенсивности строили распределение сверхтонкого поля на ядрах ⁵⁷Fe. Результаты приведены в таблице 5.1 и рисунке 5.3.

Таблица 5.1. Параметры Мёссбауэровских спектров порошков Fe _{1-x} Co _x (отдельные модели компо-
нентов): δ – изомерный сдвиг, ΔEQ – квадрупольное расщепление, H – сверхтонкое поле на ядрах
⁵⁷ Fe; A – относительная площадь, Γ – ширина линии.

Образец	Компонент	<i>б</i> , мм/с	<i>∆ЕQ</i> , мм/с	<i>Н</i> , Т	<i>A</i> , %	<i>Г</i> , мм/с	Фаза
	s1	0,04	- 0,01	36,2	26	0,42	α-FeCo
Eq. Co	s2	0,02	0,00	34,5	29	0,25	α-FeCo
Fe43C057	s3	0,02	0,02	33,4	37	0,31	α-FeCo
	d1	0,31	1,12	—	8	1,36	Fe ³⁺
	s1	0,04	- 0,02	37,0	37	0,34	α-FeCo
Fe ₆₄ Co ₃₆	s2	0,03	0,00	35,6	32	0,26	α-FeCo
	s3	0,02	0,03	34,4	31	0,32	α-FeCo
Fe ₇₅ Co ₂₅	s1	0,04	- 0,02	37,4	40	0,33	α-FeCo
	s2	0,03	0,01	35,1	32	0,27	α-FeCo
	s3	0,02	0,02	34,5	28	0,37	α-FeCo



Рисунок 5.3 – Мёссбауэровские спектры порошков Fe_{1-x}Co_x (а–в) и распределения сверхтонких магнитных полей, полученные при помощи статистического анализа (г).

Известно, что значение сверхтонкого магнитного поля H для чистого α -Fe равно ~33Т. Замещение атомов железа на кобальт в первых двух координационных сферах реперного атома повышает значение сверхтонкого поля на ядрах железа с достижением максимума при содержании кобальта ~25 ат.% Со [141]. Во всех исследованных образцах значение сверхтонкого поля превышало типичное значения для α -Fe. Это указывает на отсутствие областей концентрирования атомов железа вокруг реперного атома железа и говорит о том, что сплав находится в состоянии истинного твердого раствора. Также в составе твёрдого раствора Fe₄₃Co₅₇ обнаружено присутствие незначительной примеси парамагнитной оксидной фазы, вероятно Fe³⁺.

13.2 Рентгеновская дифракция

Присутствие в образцах полученных порошков единственной фазы α -FeCo также подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Порошки Fe_{1-x}Co_x обладают ОЦК решеткой и относятся к кубической сингонии с пространственной группой Im $\overline{3}$ m. Рентгенограммы Fe_{1-x}Co_x представлены на рисунке 5.4. Рефлексы располагаются на углах дифракции 68,99° и 106,53° в излучении Cr_{K_a} и соответствуют индексам Миллера *hkl* (*110*) и (*200*) кристалла FeCo (карточка PDF-491567) [142]. Дифракционные картины фаз FeCo и α -Fe достаточно близки. Согласно карточке PDF-654899, линии α -Fe располагаются на углах дифракции 68,842° (*100*) и 106,199° (*200*) *2θ*.



Рисунок 5.4 – Дифрактограммы полученных порошков Fe_{1-x}Co_x в логарифмическом масштабе (а) и значения параметра кристаллической ячейки Fe_{1-x}Co_x в зависимости от содержания Fe (б). Чёрными точками нанесены данные базы данных PDF для фаз α-Fe, Fe₇₀Co₃₀, Fe₅₀Co₅₀, Fe₃₀Co₇₀, Co.

Параметр решетки в твердых растворах $Fe_{1-x}Co_x$ уменьшается с увеличением содержания Со с положительным отклонением от правила Вегарда [143]. Значения параметров решетки $a(Fe_{1-x}Co_x)$ немного меньше, чем табличные значения $a(Fe_{70}Co_{30}) = 2,863$ Å (PDF-481816), $a(Fe_{50}Co_{50}) = 2,857$ Å (PDF-441433), $a(Fe_{30}Co_{70}) = 2,841$ Å (PDF-481818), что может быть связано с различием в атомных радиусах Fe и Co (1,56 *vs* 1,52 Å) или с разупорядочением в структуре твердого раствора (атомы Co в узлах, атомы Fe в междоузлиях) [143]. Полученные параметры решетки образцов $Fe_{1-x}Co_x$ (см. таблицу 5.2) находятся в диапазоне между табличными значениями ОЦК железа $a(\alpha$ -Fe) = 2,866 Å [PDF-060696] и кубической ОЦК модификацией кобальта a(Co) = 2,80...2,83 Å [144]. Это позволяет окончательно утверждать о том, что в процессе синтеза методом спрей-пиролиза и восстановления получены порошки твердого раствора кобальта в железе.

Таблица 5.2. Индицирование рефлексов дифрактограмм порошков железо-кобальт Fe_{1-x}Co_x, где I – интенсивность линии, 2θ – угол дифракции, hkl – индексы Миллера, a – параметр решетки, β – ширина на полувысоте рентгеновского профиля, t_{III} – размеры областей когерентного рассеяния (кристаллиты), ЭДС – результаты локальной энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

				1 1 1				
Ofmanau	Lan	20 5007	hhl	a Å	B FROM	t 1/14	<i>ЭДС</i> , ат.%	
Образец	<i>1</i> , aoc.	1, абс. 20, град.	πκι	a, A	ρ , град.	іШ, нм	Fe	Со
EauCour	100	69,212	110	2.851 ± 0.002	0,724	17	45	55
Fe43C057	18	106,985	200	$2,831 \pm 0,002$	1,343	17		
Ea Ca	100	68,895	110) 2.9(1 + 0.001	0,488	20	63	37
Ге64C036	29	106,437	200	$2,801 \pm 0,001$	0,724	28		
Fe ₇₅ Co ₂₅	100	68,935	110	2.8627 ± 0.0005	0,538	25	75	25
	26	106,248	200	$2,8037 \pm 0,0003$	0,878	23	15	23

Размер области когерентного рассеяния рассчитан по уширению рентгеновского профиля *β* по уравнению Шеррера и в среднем составляет от 20 до 30 нм. Сравнение полученных значений параметра кристаллической решётки с литературными данными подтверждают элементный состав порошков, рассчитанный исходя из соотношения исходных

реагентов и определённый дополнительно при помощи локальной энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа.

13.3 Синхронный термический анализ

Аналогично процессу восстановления, химическая реакция окисления сплава железо-кобальт – сложный многостадийный процесс, протекающий в несколько стадий, при котором последовательно или одновременно образуются высшие оксиды Fe₂O₃, Co₃O₄ и феррит кобальта CoFe₃O₄. Согласно результатам синхронного термического анализа (см. рисунок 5.5), с уменьшением содержания Со структура теплового эффекта всё больше напоминает результат, полученный при окислении чистого железа [28]. В зависимости от соотношения Со к Fe изменяется количество стадий происходит их перераспределение. Три стадии выделения тепла и набора массы наблюдается у образца Fe43C057 и четыре у образца Fe₇₅Co₂₅ (аналогично окислению Fe). Деконволюция кривой дифференциальной сканирующей калориметрии позволяет соотнести окисление Со и Fe до высших оксидов с образованием промежуточных оксидов CoO, FeO (нестабилен при низких температурах) и Fe₃O₄ [28,145]. Добавление кобальта от 25 до 57 ат.% приводит к сдвигу температуры начала экзотермической реакции окисления Tonset с 150 до 180°C, то есть, термоокислительная стабильность порошков Fe_{1-x}Co_x увеличивается. Экзотермическая реакция окисления чистого кобальта начинается при температуре 300°С, окисление наночастиц Со (56 нм) происходит при более низких температурах около 160°С [145]. Одновременно с началом окисления наблюдается набор массы образца на кривой термогравиметрии. Наблюдаемые изменения ТГ-ДСК зависимостей при окислении порошков Fe_{1-x}Co_x указывают на уменьшение реакционной активности порошков Fe1-xCox при добавлении Co, что приводит к снижению итогового набора массы Δm (при 800°С) и количеству выделенного тепла ΔH .





13.4 Сканирующая электронная микроскопия

Полученные частицы порошков железо-кобальт имеют близкую к сферической форму с гладкой поверхностью (рисунок 5.6). Согласно гистограмме распределения, размеры частиц изменяются в диапазоне от нескольких нанометров до 2 мкм, встречаются и более крупные частицы. Средний размер D_c , определенный как максимум распределения (~50% частиц), составляет 0,6 – 0,7 мкм. Среднеарифметический диаметр D_{av} по измерению ~500 частиц составляет приблизительно 0,7 – 0,8 мкм (см. таблицу 5.3).



Рисунок 5.6 – Микрофотографии порошков железо-кобальт Fe₄₃Co₅₇ (a), Fe₆₄Co₃₆ (б), Fe₇₅Co₂₅ (в) и гистограмма распределения частиц по размерам (г).

С использованием экспериментальных измерений поверхностного натяжения и плотности смеси $Fe(NO_3)_3$ и $Co(NO_3)_2$ (1:1) получены оценки диаметра сплошной (плотной) частицы по уравнениям (1.12) и (4.5). Аэрозольная капля размером 3,17 мкм усыхает при высокотемпературной обработке в процессе спрей-пиролиза до твердой сплошной частицы $CoFe_2O_4$ ($Fe_{43}Co_{57}$) диаметром 0,7 мкм, что попадает в диапазон размеров между 0,5 и 0,9 мкм, характерных для Fe_2O_3 (Fe) и Co_3O_4 (Co) [62]. Концентрация Со в составе порошков $Fe_{1-x}Co_x$ оказывает влияние на размер. Размеры частиц $Fe_{43}Co_{57}$ несколько больше по сравнению с другими образцами, что видно как на микрофотографиях, так и на гистограмме распределения по размерам (см. рисунок 5.6 и таблицу 5.3). При преобладающей доле железа в составе $Fe_{1-x}Co_x$ размер частиц практически идентичен размерам порошков чистого Fe, полученного при аналогичных условиях.

Таблица 5.3. Экспериментальные оценки средних размеров частиц порошков $Fe_{1-x}Co_x$, где D_C – средний размер частиц (максимум распределения), β – полуширина максимума на полувысоте, D_{av} – среднеарифметический размер частиц.

Образец	D_C , мкм	β	D_{av} , мкм
Fe ₄₃ Co ₅₇	0,67	0,5	0,80
Fe ₆₄ Co ₃₆	0,61	0,4	0,80
Fe ₇₅ Co ₂₅	0,61	0,4	0,67

В составе порошков Fe_{1-x}Co_x наблюдается существенно большее количество полых частиц по сравнению с порошками железа. За счет полости в структуре, образующейся в результате диффузии растворенного вещества к поверхности, размер твердой частицы в

действительности оказывается больше расчётной величины (см. гистограмму распределения по размерам). С учетом этого обстоятельства, толщина стенки, оцененная с помощью уравнения (4.8), составляет ~100 нм. Экспериментально определенная толщина стенки не изменяется при восстановлении, составляет от 60 до 600 нм и зависит от размера самой частицы. Соотношение внутреннего и внешнего диаметров D_i/D_C полых частиц Fe_{1-x}Co_x меньше по сравнению с порошками Fe и составляет 0,6. Результаты оценки диаметров частиц и толщины стенки для CoFe₂O₄, Fe₂O₃ и Co₃O₄ приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Оценочные значения диаметров частиц и толщины стенки: σ и ρ – экспериментально определенные значения поверхностного натяжения и плотности исходного раствора с концентрацией 10 масс.%, D_d – диаметр капли, D_p – диаметр твердой частицы оксида (продукта реакции разложения нитратов), D_{av} – среднеарифметический диаметр частиц, t – толщина стенки частицы.

Реакция	σ, мН/м	ρ, кг/м ³	D_d , мкм	D_p , мкм	D_{av} , мкм	<i>t</i> , HM
$2Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	83,3	1108	2,95	0,55	0,5	74
$Co(NO_3)_2 \rightarrow Co_3O_4$	95,1	1078	3,11	0,87	1,5 [62]	52
$Fe(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 (1:1) \rightarrow CoFe_2O_4$	100,4	1082	3,17	0,66	0,8	98

13.5 Статические магнитные свойства

Легирование железа кобальтом от 30 до 50 ат.% увеличивает прочность сплава, удельное сопротивление, намагниченность насыщения, а также температуру фазового перехода второго рода с 770 до 920...985°С [146–148]. В бинарном сплаве железокобальт, содержащем 35 масс.% (33 ат.%) Со, достигается наибольшая намагниченность насыщения 2,45 Т, что на 13% больше, чем у чистого железа (2,15 – 2,20 Т) или на 23% больше, чем у кобальта (1,8 Т) [149]. Высокие значения намагниченности насыщения сплавов Fe_{1-x}Co_x обеспечивают преимущество при необходимости повышения эффективности электродинамических материалов.

Петли магнитного гистерезиса композитов с порошками сплавов системы Fe_{1-x}Co_x приведены на рисунке 5.7. Величина намагниченности насыщения M_S изменяется при изменении химического состава порошков. Максимальное значение намагниченности насыщения – 220 Гс·м³/г – достигается при содержании 36 ат.% Со, что соответствует литературным данным [147,150]. Отношение M_R/M_S уменьшается с уменьшением доли Со в составе. Для образца Fe₄₃Co₅₇, в котором при помощи гамма-резонансной спектроскопии детектируется присутствие незначительного количества оксидной фазы, коэрцитивная сила H_C увеличена, в остальных случаях составляет примерно 250 Э. Характеристики статических магнитных свойств представлены в таблице 5.5. Превышение экспериментальных значений H_C по сравнению с табличными (100 – 170 Э [150]) может указывать на примесь оксидной фазы в образцах, дефектность наноструктуры частиц, а также на зависимость от размера полученных частиц. В соответствии с [89], высокие значения коэрцитивной силы типичны для ферромагнитных порошковых материалов, полученных ультразвуковым спрей-пиролизом.



Таблица 5.5. Статические магнитные свойства порошков $Fe_{1-x}Co_x$: M_S – намагниченность насыщения, M_R – остаточная намагниченность, M_R/M_S – отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения, H_C – коэрцитивная сила.

Образец	$M_S, \Gamma c \cdot c M^3 / \Gamma$	M_R , $\Gamma c \cdot c M^3 / \Gamma$	M_R/M_S	<i>Н</i> _{<i>C</i>} , Э
Fe43C057	180	30	0,17	368,0
Fe ₆₄ Co ₃₆	220	21	0,09	248,5
Fe ₇₅ Co ₂₅	210	21	0,10	248,5

13.6 Динамические магнитные свойства

Для исследования магнитной $\mu' + i \cdot \mu''$ и диэлектрической $\varepsilon' + i \cdot \varepsilon''$ проницаемостей были подготовлены парафиновые композиты с массовым наполнением 50 и 75 масс.%. Результаты измерений частотных зависимостей диэлектрической и магнитной проницаемостей приведены на рисунках 5.8 и 5.9. С увеличением концентрации включений в композите статическая магнитная проницаемость μ_{cm} увеличивается. Наибольшее значение μ_{cm} демонстрирует образец Fe₆₄Co₃₆ (см. таблицу 5.6), характеризующийся также наибольшим значением намагниченности насыщения. При наполнении 75 масс.% максимальная частота $f_{pe3} = 21$ ГГц достигается у композита, включающего полые частицы порошка Fe₆₄Co₃₆.



Рисунок 5.8 – Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов с порошками Fe_{1-x}Co_x в массовом соотношении 1:1 к парафиновой матрице.



Рисунок 5.9 – Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов с порошками Fe_{1-x}Co_x в массовом соотношении 3:1 к парафиновой матрице.
Таблица 5.6. Динамические магнитные свойства композитов с порошками Fe_{1-x}Co_x (3:1 по массе), где μ_{cm} – статическая магнитная проницаемость, f_{pe3} – частота естественного ферромагнитного резонанса, K_A –параметр Аше, $\rho_{пик}$ – пикнометрическая плотность порошков, ρ_e – эффективная плотность композита, ρ_{inc} – эффективная плотность включений, p_i – объёмное содержание включений, p_m – объёмное содержание магнетика в композите.

Образец	μ_{cm}	$f_{pes}, \Gamma \Gamma$ ц	K_A	$\rho_{\text{пик}}, \Gamma/cM^3$	ρе, г/см ³	$ρ_{incl}$, $Γ/cM^3$	p_i	p_m
Fe ₄₃ Co ₅₇	2,1	17	0,26	3,9	2,53	6,2	0,31	0,21
Fe ₆₄ Co ₃₆	2,7	21	0,26	3,2	2,17	6,2	0,24	0,17
Fe ₇₅ Co ₂₅	2.6	19	0.26	5.0	2.58	6.3	0.31	0.22

Динамические магнитные свойства полученных порошков характеризуются наличием двух максимумов магнитных потерь – низкочастотного и высокочастотного. Увеличение содержания кобальта с 25 до 60 ат.% (Fe43Co57) приводит к снижению амплитуды низкочастотного максимума и к формированию единственного высокочастотного максимума, обусловленного естественным ферромагнитным резонансом. Сравнение Fe_{1-x}Co_x с порошками α-Fe [28] и карбонильного железа марки P-20 [24] (при одинаковом объёмном наполнении) показывает снижение амплитуды низкочастотного максимума, вызванного, предположительно, скинированием, которое может быть связано с особенностями полой структуры порошков Fe_{1-x}Co_x и с добавлением кобальта в состав. При уменьшении доли кобальта в составе Fe_{1-x}Co_x наблюдается смещение максимума магнитных потерь с 11 до 9 ГГц. Положение максимума практически одинаково у композитов с включением Fe₆₄Co₃₆ и Fe₇₅Co₂₅ (как *M_R/M_S* и *H_C*). Амплитуда максимума магнитных потерь достигает значения 0,9 вблизи 10 ГГц, что примерно на 10% больше, чем у порошков α-Fe. В зависимости от состава небольшой сдвиг максимума магнитных потерь по частоте может указывать на изменение эффективного форм-фактора частиц, которое может возникать при объединении частиц в агрегаты или кластеры в структуре композита.

На частоте ниже 1 ГГц у большинства образцов независимо от концентрации наблюдаются систематические погрешности измерений из-за малой энергии отражения и недостаточного количества измеренных точек на этих частотах. Ошибка возникает из-за того, что для расчета комплексной диэлектрической $\varepsilon'+i \varepsilon''$ и магнитной $\mu'+i \mu''$ проницаемостей методом Николсона–Росса требуются качественно измеренные коэффициенты отражения и пропускания. Возможным решением устранения или уменьшения погрешностей измерения, связанных в том числе с калибровкой измерительной коаксиальной линии, является увеличение длины образца. Однако в таком случае на результаты измерений могут оказать влияние другие эффекты – резонансы высших мод и полуволновой резонанс. Чем длиннее образец с теми же параметрами, тем ниже частоты этих резонансов.

Для получения магнитных материалов с высоким значением динамической магнитной проницаемости в широком диапазоне частот, материалы должны иметь высокие значения намагниченности насыщения, статической магнитной проницаемости и частоты резонанса [3,151], а также обладать меньшим весом, что особенно важно для практического применения. Полученные порошки демонстрирует низкую плотность, что указывает на наличие полости в структуре, и высокое значение параметра Аше K_A , рассчитанного согласно формуле (1.8) [53]. Параметр Аше Fe_{1-x}Co_x составляет 0,26, что примерно на 20% больше, чем у порошков Fe, и приближается к величине ¹/₃, которая характерна для идеального материала, обладающего свойствами пленки [11].

При высокой концентрации включений ($p_i = 0,3$), композиты с порошками Fe_{1-x}Co_x демонстрируют высокое значение диэлектрической проницаемости, что указывает на образование проводящих электрических цепочек в структуре композита. При частотах около 6 – 8 ГГц некоторые образцы демонстрируют заметное резонансное поведение мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости. Резонансные диэлектрические потери не связаны с эффективными свойствами образца и объясняются возникновением мод высшего порядка (TE₁) на границе раздела «образец – коаксиальный волновод», приводящему к резонансному поглощению электромагнитной энергии.

§14 Динамические магнитные свойства композитов с частицами ядро-оболочка на основе Fe_{1-x}Co_x@SiO₂

Снижения диэлектрической проницаемости порошков с полыми частицами Fe_{1-x}Co_x можно добиться нанесением тонкой диэлектрической оболочки диоксида кремния на поверхность частиц, аналогично процедуре, описанной для порошков железа. На рисунке 5.10 представлены микрофотографии частиц Fe₇₅Co₂₅ до и после нанесения оболочки SiO₂. Исходные наноструктурированные частицы Fe₇₅Co₂₅ имели шероховатую поверхность (см. рисунок 5.10, а). Тонкий слой диоксида кремния практически неразличим на поверхности частиц Fe₇₅Co₂₅, что не позволяет точно оценить толщину покрытия даже при многократном увеличении. Гладкая поверхность частиц со слоем диоксида кремния (см. рисунок 5.10, б-в) указывает на формирование структуры «ядро-оболочка».



Рисунок 5.10 – Микрофотографии частиц Fe₇₅Co₂₅ (a) и Fe₇₅Co₂₅@SiO₂ (б-в).

Создание структуры «ядро-оболочка» приводит к эффективному снижению диэлектрической проницаемости композитов. Измеренные частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов с порошками образцов Fe_{1-x}Co_x@SiO₂ представлены на рисунке 5.11. Диэлектрическая оболочка SiO₂ изолирует частицы Fe_{1-x}Co_x и предотвращает агрегацию. Кроме того, уменьшается магнитное взаимодействие между частицами в композите из-за увеличенного расстояния между ферромагнитными частицами. Замещение некоторой доли ферромагнетика на немагнитное вещество SiO₂ в композите с парафином при равной массовой доле наполнителя приводит к общему снижению статической магнитной проницаемости и амплитуды магнитных потерь. Однако частота естественного ферромагнитного резонанса увеличивается до 24...28 ГГц (см. таблицу 5.7). При этом, частота максимума магнитных потерь практически не изменяется при нанесении оболочки SiO₂.



Рисунок 5.11 – Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов с порошками Fe_{1-x}Co_x@SiO₂ в массовом соотношении 3:1 к парафиновой матрице

Таблица 5.7. Сравнение динамических магнитных свойств образцов Fe_{1-x}Co_x и Fe_{1-x}Co_x@SiO₂, где μ_{cm} – статическая магнитная проницаемость, f_{pes} – частота естественного ферромагнитного резонанса, $\mu''_{max}(f)$ – амплитуда максимума магнитных потерь μ''_{max} на частоте f.

Образец	μ_{cm}	$f_{pes}, \Gamma \Gamma$ ц	$\mu''_{max}(f)$
Fe ₄₃ Co ₅₇	2,1	17	0,9 (13 ГГц)
Fe ₇₅ Co ₂₅	2,6	19	0,9 (10 ГГц)
Fe ₄₃ Co ₅₇ @SiO ₂	1,8	28	0,5 (13 ГГц)
Fe ₇₅ Co ₂₅ @SiO ₂	2,5	24	0,8 (12 ГГц)

Заключение к пятой главе

С помощью спрей пиролиза и восстановления впервые получены ферромагнитные порошки $Fe_{1-x}Co_x$ с изменяющимся содержанием кобальта от 25 до 57 ат.%. Состав, размер частиц, наличие полой структуры, статические и динамические магнитные свойства конечного продукта определяются параметрами как первой, так и второй стадии синтеза. Порошки демонстрируют высокое значение химической чистоты и преимущественно состоят из фазы α -FeCo, что подтверждается результатами Мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Полые частицы $Fe_{1-x}Co_x$ имеют средний размер около 700 нм, отношение внутреннего к внешнему диаметру частиц оценивается равным 0,6. Полученные порошки характеризуются меньшей пористостью по сравнению с порошками Fe. Усовершенствование методики позволит достигнуть предельно возможных значений, указанных в работе [12], за счет снижения пористости и получения гладкой поверхности частиц.

Нанесение диэлектрической оболочки из диоксида кремния позволяет эффективно снижать диэлектрическую проницаемость порошков. Композиты с порошками сплавов системы Fe_{1-x}Co_x имеют высокие значения параметра Аше, что свидетельствует о близости магнитных свойств полученного материала к тонкоплёночным ферромагнетикам. Высокие значения намагниченности насыщения и параметра Аше полученных порошков обеспечивают преимущество при необходимости снижения веса композиционных материалов, что может быть использовано при решении задач электромагнитной совместимости.

Заключение

1. Получены порошки с полым сферическим частицами железа с использованием метода ультразвукового спрей-пиролиза и последующим восстановлением в водороде в диапазоне температур 350 – 500°С. Средний размер полученных частиц составляет 0,5 – 1,0 мкм, максимальный размер – примерно 3 мкм.

2. Установлено, что температура восстановления не изменяет форму и размер частиц, но влияет на пористость и химическую чистоту продукта. Средняя плотность полученных частиц составляет 6,6 г/см³, что на 16% меньше плотности коммерческого карбонильного железа.

3. Порошки, полученные при восстановлении при 400°С, характеризуются минимальной пористостью и высокой химической чистотой. Восстановление при температуре выше 400°С приводит к формированию губчатого железа и сопровождается увеличением удельной площади поверхности порошка до 60 м²/г.

4. Композиты с полыми частицами железа имеют более высокое значение параметра Аше, чем композиты с карбонильным железом, что свидетельствует о близости магнитной структуры частиц к структуре тонкоплёночных ферромагнетиков. Установлено, что параметр Аше возрастает с ростом химической чистоты материала.

5. Композиты с порошками железа демонстрируют сложную структуру частотной зависимости мнимой части магнитной проницаемости, включающую два основных максимума. Низкочастотный максимум связан с особенностями магнитной доменной структуры полых частиц, а высокочастотный максимум обусловлен естественным ферромагнитным резонансом.

6. Обнаружено, что снижение химической чистоты полученных порошков железа ниже 80 масс.% приводит к подавлению низкочастотного максимума и формированию СВЧ магнитной проницаемости с единственным максимумом частотной зависимости μ".

7. При помощи технологии спрей-пиролиза впервые получены порошки с полыми сферическими частицами твёрдых растворов Fe₄₃Co₅₇, Fe₆₄Co₃₆ и Fe₇₅Co₂₅. Состав и структура порошков подтверждены при помощи гамма-резонансной спектроскопии и рентгенофазового анализа. В отличие от полых частиц железа, полые частицы железокобальта демонстрируют низкую пористость и меньшую толщину стенки. Отношение диаметра внутренней полости к диаметру частицы, установленное при помощи электронной микроскопии, достигает значения 0,6.

8. Для композитов с порошками Fe_{1-x}Co_x параметр Аше не зависит от состава частиц и составляет 0,26. Это позволяет заключить, что полученные полые сферические

113

частицы обладают динамическими магнитными характеристиками, свойственными тонкоплёночным ферромагнитным материалам.

Основные публикации по теме диссертации

1. Kosevich A. (Artemova A.), Petrusevich E., Maklakov S., Naboko A., Kolesnikov E., Petrov D., Zezyulina P., Pokholok K., Filimonov D., Han M. Low weight hollow microspheres of iron with thin dielectric coating: synthesis and microwave permeability // Coatings. – 2020. – V. 10. – No. 10. – P. 995.

Shiryaev A., Rozanov K., Naboko A., Artemova A., Maklakov S., Bobrovskii S., Petrov D. Splitting of the Magnetic Loss Peak of Composites under External Magnetic Field // Physics. –
2021. – V. 3. – P. 678-688.

3. Kosov A. D., Dubinina T. V., Maklakov S.S., **Artemova A.V.**, Sedova M.V., Tomilova L.G. Novel 4-(tert-butyl) phenyl-substituted lanthanide (III) tetrapyrazinoporphyrazines: synthesis, optical properties and formation of hybrid blends with Au nanoparticles // Polyhedron. – **2021**. – V. 195. – P. 114987.

4. Artemova A.V., Maklakov S.S., Osipov A.V., Petrov D.A., Shiryaev A.O., Rozanov K.N., Lagarkov A.N. The Size Dependence of Microwave Permeability of Hollow Iron Particles // Sensors. – 2022. – V. 22. – No. 8. – P. 3086.

5. Артёмова А.В., Маклаков С.С., Гаранов В.А., Беляйков И.Н. Анализ термической стойкости порошковых материалов на основе железа // Современная электродинамика. – 2023. – Т. 1. – № 3. – С. 36-41.

6. Dolmatov A.V., Maklakov S.S., **Artemova A.V.**, Petrov D.A., Shiryaev A.O., Lagarkov A.N. Deposition of Thick SiO₂ Coatings to Carbonyl Iron Microparticles for Thermal Stability and Microwave Performance // Sensors. – **2023**. – V. 23. – No. 3. – P. 1727.

7. Artemova A., Maklakov S., Shiryaev A., Osipov A., Petrov D., Rozanov K., Lagarkov A. Influence of Hydrogen Reduction Stage Conditions on the Microwave Properties of Fine Iron Powders Obtained via a Spray-Pyrolysis Technique // Magnetism. – **2023**. – V. 3. – No. 2. – P. 90-101.

8. Князьков Р.А., Старостенко С.Н., **Артёмова А.В.**, Комаров И.В., Долматов А.В., Ширяев А.О., Иванов П.А., Осипов А.В., Петров Д.А., Маклаков С.А., Зезюлина П.А., Бузников Н.А., Маклаков С.С. Стеклометаллический порошковый ферромагнитный материал для применения в композитах, предназначенных для СВЧ диапазона // Современная электродинамика. – **2024**. – № 4 (12). – С. 21-29.

Список использованных источников

1. Landau L.D., Lifshitz E.M. On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability // Phys. Z. Sowjetunion. – 1935. – Vol. 8. – P. 153–164.

2. Lagarkov A.N. et al. Microwave Permeability of Magnetic Films // Handbook of Advanced Magnetic Materials. Boston, MA: Springer US. – P. 1742–1773.

3. Rozanov K.N., Koledintseva M.Y. Application of generalized Snoek's law over a finite frequency range: A case study // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 119. – N_{2} 7.

4. Lagarkov A.N., Rozanov K.N. High-frequency behavior of magnetic composites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321. – № 14. – P. 2082–2092.

5. Kittel C. On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption // Physical Review. – 1948. – Vol. 73. – № 2. – P. 155–161.

6. Zhang J. et al. Extraction of Dispersive Material Parameters Using Vector Network Analyzers and Genetic Algorithms // 2006 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings. IEEE, – 2006. – P. 462–467.

7. Snoek J.L. Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s // Physica. -1948. - Vol. 14. $- N_{2}$ 4. - P. 207–217.

8. Iakubov I.T. et al. Microwave permeability of composites filled with thin Fe films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. -2006. - Vol. 300. - No 1. - P. e74–e77.

9. Acher O. et al. High impedance anisotropic composites manufactured from ferromagnetic thin films for microwave applications // IEEE Transactions on Magnetics. – 1994. – Vol. $30. - N_{\odot} 6. - P. 4533-4535.$

10. Acher O. et al. Investigation of the microwave permeability of ferromagnetic film laminations under a magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1996. – Vol. 157–158. – P. 480–481.

11. Осипов А.В. et al. Ламинированные наноматериалы для СВЧ: возможности и ограничения // Современная электродинамика. – 2023. – Vol. № 5. – № 7. – Р. 39–57.

12. McKeever C., Ogrin F.Y., Aziz M.M. Microwave magnetization dynamics in ferromagnetic spherical nanoshells // Physical Review B. -2019. - Vol. 100. - No 5. - P. 054425.

13. Hirano N. et al. Magnetic vortex structure for hollow Fe3O4 spherical submicron particles // Applied Physics Letters. – 2021. – Vol. 119. – N_{2} 13.

14. Сбойчаков А.О. О магнитной энергии ферромагнитной частицы с полостью // Современная электродинамика. – 2023. – Vol. 5. – № 7. – Р. 15–22.

15. Сбойчаков А.О. Высокочастотная магнитная проницаемость системы пустотелых сферических ферромагнитных частиц // Современная электродинамика. – 2025. – Vol. 1. – № 15. – Р. 4–18.

16. Prat-Camps J. et al. Demagnetizing Factors for a Hollow Sphere // IEEE Magnetics Letters. – 2016. – Vol. 7. – P. 1–4.

17. Svalov A. V. et al. Structure and Magnetic Properties of Thin Permalloy Films Near the "Transcritical" State // IEEE Transactions on Magnetics. – 2010. – Vol. 46. – № 2. – P. 333–336.

18. Dzhumaliev A.S., Nikulin Y. V. Magnetic Properties of Textured NiFe(111) and NiFe(200) Films // Series Physics. – 2017. – Vol. 17. – № 4. – P. 242–253.

19. Saldanha-Bautista D.E., Padrón-Hernández E. Topological properties and polarization states of magnetostatic modes in a hollow ferromagnetic sphere // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2025. – Vol. 614. – P. 172687.

20. Kravchuk V.P. et al. Out-of-surface vortices in spherical shells // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. – № 14. – P. 144433.

21. Yin C. et al. Synthesis of hollow carbonyl iron microspheres via pitting corrosion method and their microwave absorption properties // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 270. – P. 432–438.

22. Li Z.W., Yang Z.H. Microwave absorption properties and mechanism for hollow Fe₃O₄ nanosphere composites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 387. – P. 131–138.

23. Liu R. et al. Simultaneous dual pyrolysis synthesis of heterostructured FeCo/C porous hollow microspheres for highly efficient microwave absorption // Journal of Materials Chemistry A. -2022. – Vol. 10. – No 3. – P. 1547–1559.

24. Maklakov S.S. et al. Corrosion-resistive magnetic powder $Fe@SiO_2$ for microwave applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 706. – P. 267–273.

25. König R. et al. The crystal structures of carbonyl iron powder – revised using in situ synchrotron XRPD // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 2017. – Vol. 232. – № 12. – P. 835–842.

26. Han R. et al. 1D Magnetic Materials of Fe₃O₄ and Fe with High Performance of Microwave Absorption Fabricated by Electrospinning Method // Scientific Reports. -2014. - Vol. 4. $- N_{2}$ 1. - P. 7493.

27. Sui M. et al. Synthesis of hollow Fe_3O_4 particles via one-step solvothermal approach for microwave absorption materials: effect of reactant concentration, reaction temperature and reaction time // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 29. – No 9. – P. 7539–7550.

28. Artemova A. V. et al. Influence of Hydrogen Reduction Stage Conditions on the Microwave Properties of Fine Iron Powders Obtained via a Spray-Pyrolysis Technique // Magnetism. – 2023. – Vol. 3. – № 2. – P. 90–101.

29. Cheng X. et al. Preparation of porous carbon spheres and their application as anode materials for lithium-ion batteries: A review // Materials Today Nano. – 2023. – Vol. 22. – P. 100321.

30. Sivaperuman K. et al. Binary and ternary metal oxide semiconductor thin films for effective gas sensing applications: A comprehensive review and future prospects // Progress in Materials Science. – 2024. – Vol. 142. – P. 101222.

31. Saleem A. et al. Tailored architectures of mesoporous carbon nanostructures: From synthesis to applications // Nano Today. – 2022. – Vol. 46. – P. 101607.

32. Parauha Y.R., Sahu V., Dhoble S.J. Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – Vol. 267. – P. 115054.

33. Eroglu S., Zhang S.C., Messing G.L. Synthesis of nanocrystalline Ni–Fe alloy powders by spray pyrolysis // Journal of Materials Research. – 1996. – Vol. 11. – № 9. – P. 2131–2134.

34. Yuan X. et al. One-Step Synthesis of Nanostructured Cu–Mn/TiO₂ via Flame Spray Pyrolysis: Application to Catalytic Combustion of CO and CH₄ // Energy & Fuels. American Chemical Society, -2020. – Vol. 34. – No 11. – P. 14447–14457.

35. Wang Z. et al. Ionic liquid-derived FeCo alloys encapsulated in nitrogen-doped carbon framework as advanced bifunctional catalysts for rechargeable Zn-air batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 908. – P. 164565.

36. Kate R.S. et al. Spray pyrolysis: Approaches for nanostructured metal oxide films in energy storage application // Journal of Energy Storage. – 2022. – Vol. 54. – P. 105387.

37. Valladares L.D.L.S. et al. Hollow hematite microspheres obtained without hard templates. – 2016.

38. Nandiyanto A.B.D., Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges // Advanced Powder Technology. $-2011. - Vol. 22. - N_{2} 1. - P. 1-19.$

39. Iskandar F. Nanoparticle processing for optical applications – A review // Advanced Powder Technology. – 2009. – Vol. 20. – № 4. – P. 283–292.

40. Gogate P.R. The use of ultrasonic atomization for encapsulation and other processes in food and pharmaceutical manufacturing // Power Ultrasonics. Elsevier, -2015. -P. 911–935.

41. Naidu H., Kahraman O., Feng H. Novel applications of ultrasonic atomization in the manufacturing of fine chemicals, pharmaceuticals, and medical devices // Ultrasonics Sonochemistry. – 2022. – Vol. 86. – P. 105984.

42. Faraday M. On a peculiar class of acoustical figures; and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1831. – Vol. 121. – P. 299–340.

43. Kooij S. et al. Size distributions of droplets produced by ultrasonic nebulizers // Scientific Reports. $-2019. - Vol. 9. - N_{2} 1. - P. 6128.$

44. Halapi D., Varga L. Ultrasonic Powder Atomization for Additive Manufacturing // International Journal of Engineering and Management Sciences. – 2023. – Vol. 8. – № 2. – P. 69–75.

45. Lang R.J. Ultrasonic Atomization of Liquids // The Journal of the Acoustical Society of America. -1962. -Vol. 34. $-N_{2} 1$. -P. 6-8.

46. Dimitriou C. et al. Advanced Flame Spray Pyrolysis (FSP) Technologies for Engineering Multifunctional Nanostructures and Nanodevices // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13. – № 23. – P. 3006.

47. Poostforooshan J. et al. Synthesis of Pure and Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles via Electrospray-Assisted Flame Spray Pyrolysis for Antimicrobial Applications // ACS Applied Nano Materials. – 2023. – Vol. 6. – № 24. – P. 22660–22672.

48. Strobel R., Baiker A., Pratsinis S.E. Aerosol flame synthesis of catalysts // Advanced Powder Technology. – 2006. – Vol. 17. – № 5. – P. 457–480.

49. Ren Y., Cai J., Pitsch H. Theoretical Single-Droplet Model for Particle Formation in Flame Spray Pyrolysis // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35. – № 2. – P. 1750–1759.

50. Luo S. et al. Modeling and simulation of droplet-to-particle formation during spray pyrolysis // International Journal of Thermal Sciences. – 2024. – Vol. 197. – P. 108818.

51. Kargin J. et al. Hollow hematite particles synthesized by spray pyrolysis of the spent pickling solution // Sciences of Europe. -2017. - Vol. 2. - No 18. - P. 78–80.

52. Kastrinaki G. et al. Parametric synthesis study of iron based nanoparticles via aerosol spray pyrolysis route // Journal of Aerosol Science. – 2018. – Vol. 115. – P. 96–107.

53. Artemova A. V. et al. The Size Dependence of Microwave Permeability of Hollow Iron Particles // Sensors. – 2022. – Vol. 22. – № 8. – P. 3086.

54. Yudin A. et al. Synthesis of hollow nanostructured nickel oxide microspheres by ultrasonic spray atomization // Journal of Aerosol Science. – 2016. – Vol. 98. – P. 30–40.

55. Wuled Lenggoro I. et al. Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure spray pyrolysis // Materials Research Bulletin. – 2003. – Vol. 38. – № 14. – P. 1819–1827.

56. Leong K.. Morphological control of particles generated from the evaporation of solution droplets: Theoretical considerations // Journal of Aerosol Science. – 1987. – Vol. 18. – $N_{\rm D}$ 5. – P. 511–524.

57. Gurmen S. et al. Nanocrystalline spherical iron–nickel (Fe–Ni) alloy particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR) // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 480. – N_{2} 2. – P. 529–533.

58. Septiani E.L. et al. Direct synthesis of submicron FeNi particles via spray pyrolysis using various reduction agents // Advanced Powder Technology. $-2021. - Vol. 32. - N_{\text{P}} 11. - P. 4263-4272.$

59. Stopic S. et al. Transformation of Iron (III) Nitrate from an Aerosol by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction // Metals. – 2023. – Vol. 13. – № 10. – P. 1686.

60. Koo H.Y. et al. Characteristics of Fe powders prepared by spray pyrolysis from a spray solution with ethylene glycol as the source material of heat pellet // Metals and Materials International. -2012. -Vol. 18. -N 3. -P. 445–449.

61. Shatrova N. et al. Elaboration, characterization and magnetic properties of cobalt nanoparticles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis followed by hydrogen reduction // Materials Research Bulletin. – 2017. – Vol. 86. – P. 80–87.

62. Shatrova N. et al. Characteristics of Co_3O_4 and cobalt nanostructured microspheres: Morphology, structure, reduction process, and magnetic properties // Materials Research Bulletin. – 2018. – Vol. 99. – P. 189–195.

63. Adachi T. et al. Spray Pyrolysis of Fe₃O₄ –BaTiO₃ Composite Particles // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92. – № s1.

64. Dghoughi L. et al. Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 253. – N_{2} 4. – P. 1823–1829.

65. Gurmen S. et al. Synthesis of nano-crystalline spherical cobalt–iron (Co–Fe) alloy particles by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 481. – N_{2} 1–2. – P. 600–604.

66. Majerič P. et al. Morphology of Composite Fe@Au Submicron Particles, Produced with Ultrasonic Spray Pyrolysis and Potential for Synthesis of Fe@Au Core–Shell Particles // Materials. – 2019. – Vol. 12. – № 20. – P. 3326.

67. Yu F. et al. Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by spray pyrolysis of iron carbonyl and ethanol // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – № 14. – P. 3018–3021.

68. Adi A., Taniguchi I. Synthesis and characterization of porous-crystalline C/Fe₃O₄ microspheres by spray pyrolysis with steam oxidation as anode materials for Li-ion batteries // Advanced Powder Technology. -2022. - Vol. 33. - No 6. - P. 103606.

69. Halim K.S.A. et al. Reduction Behavior and Characteristics of Metal Oxides in the Nanoscale // Metals. – 2022. – Vol. 12. – № 12. – P. 2182.

70. Gorimbo J. et al. Cobalt Catalyst Reduction Thermodynamics in Fischer Tropsch: An Attainable Region Approach // Reactions. – 2020. – Vol. 1. – N_{2} 2. – P. 115–129.

71. Stopic S. et al. Synthesis of TiO₂ core/RuO₂ shell particles using multistep ultrasonic

spray pyrolysis // Materials Research Bulletin. – 2013. – Vol. 48. – № 9. – P. 3633–3635.

72. Stopic S. et al. Synthesis of Silica Particles Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Method // Metals. -2021. - Vol. 11. - No 3. - P. 463.

73. Majerič P., Rudolf R. Advances in Ultrasonic Spray Pyrolysis Processing of Noble Metal Nanoparticles—Review // Materials. – 2020. – Vol. 13. – № 16. – P. 3485.

74. Okuyama K. et al. Preparation of functional nanostructured particles by spray drying // Advanced Powder Technology. – 2006. – Vol. 17. – № 6. – P. 587–611.

75. Guan J. et al. Features of sonochemistry and its application in electrocatalyst synthesis // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 957. – P. 170369.

76. Validžić I.L. Designing of hollow AgI spheres by ultrasonic spray pyrolysis // Journal of Aerosol Science. – 2012. – Vol. 54. – P. 13–20.

77. Fan H.J., Gösele U., Zacharias M. Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes: A Review // Small. – 2007. – Vol. 3. – № 10. – P. 1660–1671.

78. Yin Y. et al. Colloidal Synthesis of Hollow Cobalt Sulfide Nanocrystals // Advanced Functional Materials. – 2006. – Vol. 16. – № 11. – P. 1389–1399.

79. Ju H.S. et al. Synthesis of hollow cobalt oxide nanopowders by a salt-assisted spray pyrolysis process applying nanoscale Kirkendall diffusion and their electrochemical properties // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17. – \mathbb{N} 47. – P. 31988–31994.

80. Won J.M. et al. Design and synthesis of metal oxide hollow nanopowders for lithium-ion batteries by combining nanoscale Kirkendall diffusion and flame spray pyrolysis // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – N_{\odot} 4. – P. 5461–5471.

81. Park G.D., Cho J.S., Kang Y.C. Multiphase and Double-Layer NiFe₂O₄@NiO-Hollow-Nanosphere-Decorated Reduced Graphene Oxide Composite Powders Prepared by Spray Pyrolysis Applying Nanoscale Kirkendall Diffusion // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – N_{2} 30. – P. 16842–16849.

82. León L. et al. Synthesis and characterization of hollow α-Fe₂O₃ sub-micron spheres prepared by sol-gel // Hyperfine Interactions. – 2011. – Vol. 202. – № 1–3. – P. 131–137.

83. Eremin S.A. et al. Spheroidization of iron powder in a microwave and hybrid plasma torches // Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya. – $2019. - N_{2} 3. - P. 4-12.$

84. Shanenkov I. et al. Magnetite hollow microspheres with a broad absorption bandwidth of 11.9 GHz: toward promising lightweight electromagnetic microwave absorption // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19. – N_{2} 30. – P. 19975–19983.

85. Promlok D. et al. Fabrication of hollow magnetic polyaniline particles via in-situ

polymerization in one-pot for UV–Vis-NIR and EMI applications // Progress in Organic Coatings. – 2024. – Vol. 186. – P. 108002.

86. Couture P. et al. Ferromagnetic resonance of hollow micron-sized magnetic cylinders // Applied Physics Letters. – 2022. – Vol. 121. – № 20.

87. Arora G. et al. Fabrication, functionalization and advanced applications of magnetic hollow materials in confined catalysis and environmental remediation // Nanoscale. $-2021. - Vol. 13. - N_{2} 25. - P. 10967-11003.$

88. Shen K. et al. Hollow spherical $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles with a magnetic vortex configuration for enhanced magnetic hyperthermia efficacy // Nanoscale. – 2023. – Vol. 15. – No 44. – P. 17946–17955.

89. Kosevich A. et al. Low Weight Hollow Microspheres of Iron with Thin Dielectric Coating: Synthesis and Microwave Permeability // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – № 10. – P. 995.

90. Akselrud L.G. et al. Use of the CSD Program Package for Structure Determination from Powder Data // Materials Science Forum. – 1993. – Vol. 133–136. – P. 335–342.

91. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Physical Review. – 1939. – Vol. 56. – № 10. – P. 978–982.

92. Hassanzadeh-Tabrizi S.A. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 968. – P. 171914.

93. Hubbard C.R., Snyder R.L. RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD // Powder Diffraction. – 1988. – Vol. 3. – № 2. – P. 74–77.

94. Kosov A.D. et al. Novel 4-(tert-butyl)phenyl-substituted lanthanide(III) tetrapyrazinoporphyrazines: synthesis, optical properties and formation of hybrid blends with Au nanoparticles // Polyhedron. – 2021. – Vol. 195. – P. 114987.

95. Kaye G.W.C., Laby T.H. Tables of Physical and Chemical Constants // Journal of the Röntgen Society. – 1921. – Vol. 17. – № 67. – P. 92–93.

96. Чечерников В.И. Магнитные измерения. Издательство Московского Университета, – 1969. – 388 с.

97. Nicolson A.M., Ross G.F. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 1970. – Vol. 19. – № 4. – P. 377–382.

98. Weir W.B. Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies // Proceedings of the IEEE. -1974. - Vol. 62. - No 1. - P. 33–36.

99. Engen G.F., Hoer C.A. Thru-Reflect-Line: An Improved Technique for Calibrating the Dual Six-Port Automatic Network Analyzer // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1979. – Vol. 27. – № 12. – P. 987–993.

100. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. Т.2. М.: Высшая школа, - 1970. 440 с.

101. Petrov D.A., Rozanov K.N., Koledintseva M.Y. Influence of Higher-order Modes in Coaxial Waveguide on Measurements of Material Parameters // 2018 IEEE Symposium on Electromagnetic Compatibility, Signal Integrity and Power Integrity (EMC, SI & PI). IEEE, – 2018. – P. 66–70.

102. Taufiq A. et al. Nano-Structural Studies on Fe₃O₄ Particles Dispersing in a Magnetic Fluid Using X-Ray Diffractometry and Small-Angle Neutron Scattering // Materials Science Forum. – 2015. – Vol. 827. – P. 213–218.

103. Kraushofer F. et al. Atomic-Scale Structure of the Hematite α-Fe₂O₃(1102) "R-Cut" Surface // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122. – № 3. – P. 1657–1669.

104. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. // Москва: Наука. – 1967. – 336 с.

105. Lysenko E.N. et al. The oxidation kinetics study of ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 115. – N_{2} 2. – P. 1447–1452.

106. Müller C.M.O., Pires A.T.N., Yamashita F. Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2012.

107. Chen R.Y., Yeun W.Y.D. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen // Oxidation of Metals. – 2003. – Vol. 59. – № 5/6. – P. 433–468.

108. Tidahy H.L. et al. Characterisation of new Pd / hierarchical macro-mesoporous ZrO_2 , TiO₂ and ZrO_2 -TiO₂ catalysts for toluene total oxidation. – 2007. – P. 201–208.

109. Spreitzer D., Schenk J. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review // steel research international. – 2019. – Vol. 90. – № 10. – P. 1900108.

110. Nakamura T. Snoek's limit in high-frequency permeability of polycrystalline Ni–Zn, Mg–Zn, and Ni–Zn–Cu spinel ferrites // Journal of Applied Physics. -2000. – Vol. 88. – No 1. – P. 348–353.

111. Semisalova A.S. et al. Strong magnetodielectric effects in magnetorheological elastomers // Soft Matter. – 2013. – Vol. 9. – № 47. – P. 11318.

112. Bombard A.J.F. et al. Magnetic Susceptibility and Saturation Magnetization of some Carbonyl Iron Powders used in Magnetorheological Fluids // Materials Science Forum. – 2003. – Vol. 416–418. – P. 753–0.

113. Xie Y., Yan P., Yan B. Enhanced Soft Magnetic Properties of Iron-Based Powder Cores with Co-Existence of Fe3O4–MnZnFe2O4 Nanoparticles // Metals. – 2018. – Vol. 8. – № 9. – P. 702. 114. Calvin S. et al. Multiedge refinement of extended x-ray-absorption fine structure of manganese zinc ferrite nanoparticles // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66. – № 22. – P. 224405.

115. Maklakov S.S. et al. Amorphization of thin supermalloy films $Ni_{79}Fe_{17}Mo_4$ with oxygen during magnetron sputtering // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 854. – P. 157097.

116. Herzer G. Chapter 3 Nanocrystalline soft magnetic alloys. – 1997. – P. 415–462.

117. ASTM. Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation: pat. PA 19428-2959 USA. United States, – 2000. – P. 4–6.

118. Menil F. Systematic trends of the ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shifts in (FeOn) and (FeFn) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (\rightarrow Fe) (where X is O or F and T any element with a formal posit) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1985. – Vol. 46. – No 7. – P. 763–789.

119. Dolmatov A. V. et al. Deposition of Thick SiO₂ Coatings to Carbonyl Iron Microparticles for Thermal Stability and Microwave Performance // Sensors. -2023. - Vol. 23. - N $_{2}$ 3. - P. 1727.

120. Xie Y.B., Yang Y.S., Wang C.T. Effect of particle size on initial reaction temperature of Ti and Zr powders // Journal of Physics: Conference Series. -2023. - Vol. 2478. $- N_{2} 3$. - P. 032088.

121. Chen F. et al. Effect of the surface coating of carbonyl iron particles on the dispersion stability of magnetorheological fluid // Scientific Reports. Nature Research, $-2024. - Vol. 14. - N_{\rm P} 1.$

122. Panão M. Ultrasonic Atomization: New Spray Characterization Approaches // Fluids. – 2022. – Vol. 7. – № 1. – P. 29.

123. Messing G.L., Zhang S., Jayanthi G. V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis // Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – Vol. 76. – № 11. – P. 2707–2726.

124. Wang W.-N. et al. Photoluminescence Optimization of Luminescent Nanocomposites Fabricated by Spray Pyrolysis of a Colloid-Solution Precursor // Journal of The Electrochemical Society. -2007. - Vol. 154. - N = 4. - P. J121.

125. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем: Дисс. к.ф.-м.н. – 1947. – Р. 110.

126. Старостенко С.Н., Розанов К.Н., Лагарьков А.Н. Электрические и магнитные свойства "модели смешения бинарных гетерогенных систем" // Физика металлов и металловедение. – 2021. – Vol. 122. – № 4. – Р. 347–369.

127. Liz-Marzán L.M., Mulvaney P. The Assembly of Coated Nanocrystals // The

Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107. – № 30. – P. 7312–7326.

128. Yang Y. et al. Model design on calculations of microwave permeability and permittivity of Fe/SiO2 particles with core/shell structure // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2014. – Vol. 75. – N_{2} 2. – P. 230–235.

129. Cheng J. et al. Preparation of $Fe_{(core)}/SiO_{2(shell)}$ composite particles with improved oxidation-resistance // Materials Research Bulletin. – 2006. – Vol. 41. – No 8. – P. 1424–1429.

130. Gao J., Gu H., Xu B. Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications // Accounts of Chemical Research. – 2009. – Vol. 42. – № 8. – P. 1097–1107.

131. Tie S.-L. et al. Monodisperse $Fe_3O_4/Fe@SiO_2$ core/shell nanoparticles with enhanced magnetic property // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – Vol. 293. – No 1–3. – P. 278–285.

132. Karmakar B., De G., Ganguli D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – Vol. 272. – $N_{2} 2-3. - P. 119-126.$

133. Dolmatov A. V. et al. Deposition of a SiO₂ shell of variable thickness and chemical composition to carbonyl iron: Synthesis and microwave measurements // Sensors. MDPI AG, $-2021. - Vol. 21. - N_{2} 14$.

134. Zi Z. et al. Synthesis and magnetic properties of $CoFe_2O_4$ ferrite nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321. – No 9. – P. 1251–1255.

135. Carvalho F.E. et al. Structural and complex electromagnetic properties of cobalt ferrite (CoFe2O4) with an addition of niobium pentoxide // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – N_{2} 1. – P. 915–921.

136. Moitra D. et al. A facile low temperature method for the synthesis of $CoFe_2O_4$ nanoparticles possessing excellent microwave absorption properties // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – No 63. – P. 51130–51134.

137. Sakharova Y.N. et al. Thermo-Programmed Reduction of Cobalt Ferrite with Hydrogen // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – Vol. 93. – № 6. – P. 1616–1621.

138. Wójcik S. et al. Bulk, Surface and Interface Promotion of Co₃O₄ for the Low-Temperature N2O Decomposition Catalysis // Catalysts. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – P. 41.

139. Béjaoui M. et al. Preferential Oxidation of CO over CoFe₂O₄ and M/CoFe₂O₄ (M = Ce, Co, Cu or Zr) Catalysts // Catalysts. -2020. - Vol. 11. - No 1. - P. 15.

140. Ликишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Т.2. Москва: Машиностроение, – 1997. 1024 р.

141. Roy M.K., Verma H.C. Mössbauer studies of Fe-Cu alloys prepared by

electrodeposition // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 270. – № 1– 2. – P. 186–193.

142. Cao D. et al. Catalytic Methane Decomposition on In Situ Reduced FeCo Alloy Catalysts Derived from Layered Double Hydroxides // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – № 22. – P. 1831.

143. Maklakov S.S. et al. Mössbauer study of disordering in thin sputtered FeCo–SiO₂ and FeCo films // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 536. – P. 33–37.

144. Marcus P.M., Moruzzi V.L. Equilibrium properties of the cubic phases of cobalt // Solid State Communications. – 1985. – Vol. 55. – № 11. – P. 971–975.

145. Lozhkomoev A.S. et al. Controlled Oxidation of Cobalt Nanoparticles to Obtain Co/CoO/Co₃O₄ Composites with Different Co Content // Nanomaterials. -2022. - Vol. 12. - N $_{2}$ 15. - P. 2523.

146. Григорьев И.С., Мейлихова Е.З. Физические величины: Справочник. Москва: Энергоатомиздат, – 1991. 1232 р.

147. Sundar R.S., Deevi S.C. Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties // International Materials Reviews. – 2005. – Vol. 50. – № 3. – P. 157–192.

148. Najafi A., Nematipour K. Synthesis and Magnetic Properties Evaluation of Monosized FeCo Alloy Nanoparticles Through Microemulsion Method // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. $-2017. - Vol. 30. - N_{\odot} 9. - P. 2647-2653.$

149. Dobosz I., Gumowska W., Czapkiewicz M. Magnetic Properties of Co-Fe Nanowires Electrodeposited in Pores of Alumina Membrane // Archives of Metallurgy and Materials. – 2013. – Vol. 58. – № 3. – P. 663–671.

150. Marbaix J. et al. Tuning the Composition of FeCo Nanoparticle Heating Agents for Magnetically Induced Catalysis // ACS Applied Nano Materials. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 3767–3778.

151. Yang W. et al. The Preparation of High Saturation Magnetization and Low Coercivity Feco Soft Magnetic Thin Films via Controlling the Thickness and Deposition Temperature // Materials. – 2022. – Vol. 15. – № 20. – P. 7191.