

На правах рукописи

Артёмова Анастасия Владимировна

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

1.3.13 – Электрофизика, электрофизические установки

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук (ИТПЭ РАН)

Научный руководитель:

Маклаков Сергей Сергеевич

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией электрофизики новых функциональных материалов ИТПЭ РАН, г. Москва

Официальные оппоненты:

Курляндская Галина Владимировна

д.ф.-м.н., профессор-исследователь, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Ховайло Владимир Васильевич

д.ф.-м.н., профессор кафедры Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится 24 сентября 2025 года в 11:00 на заседании Диссертационного совета 99.1.044.02 (Д 999.138.02) на базе ИТПЭ РАН при участии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук по адресу: 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН.

Автореферат разослан _____ 2025 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета 99.1.044.02

доктор физико-математических наук

Дорофеенко А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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 наполнителями 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 поверхности 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 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$. 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 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$, 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 СВЧ диапазоне.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Получение ферромагнитных порошков железа Fe и системы железо-кобальт $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ ультразвуковым спрей-пиролизом с последующим восстановлением в водороде при варьировании технологических параметров процесса получения.
2. 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 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{57}$, $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ и $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$ с использованием ультразвукового спрей-пиролиза с последующим восстановлением в водороде при температуре 350 – 500°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 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$.

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 пористость и химическую чистоту продукта. Порошки железа, полученные при восстановлении при температуре 400°C, характеризуются наименьшей пористостью и высокой химической чистотой. Восстановление при температуре выше 400°C 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 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ 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 $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$.

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); Международная 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.

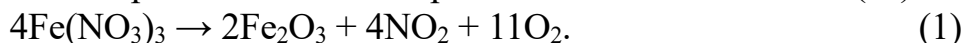
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая значимость, обоснована достоверность полученных результатов, а также содержатся сведения об апробации результатов и личном вкладе автора.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрены магнетизм тонкоплёночных структур и сферических порошковых материалов, имеющих сплошную и полую структуры, а также методы получения. Проведен анализ параметров технологии спрей-пиролиза, влияющих на размеры частиц и формирование полости.

Во **второй главе** описан процесс получения ферромагнитных порошков железа с поллой структурой частиц методом ультразвукового спрей-пиролиза, включающим

две стадии. На первой стадии из водного раствора нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ заданной концентрации создавали взвесь аэрозольных капель под воздействием ультразвука (рис. 1). Аэрозоль создавался пьезоэлектрическими ультразвуковыми распылителями с рабочими частотами $f_{\text{III}} = 2,64$ МГц и $f_{\text{II}} = 1,7$ МГц. Со скоростью 5 л/мин аэрозоль поступал в кварцевый реактор (длина 1 м, \varnothing 40 мм), расположенный в нагретой до 1000°C трубчатой печи. В результате воздействия температуры в реакторе происходило разложение соли с кристаллизацией твердых частиц оксида железа (III):



Состав оксида определяли при помощи рентгенофазового анализа. Частицы осаждались на фильтре с металлической сеткой. Перенос частиц осуществлялся атмосферным воздухом с помощью вакуумного насоса, расположенного в конце системы. Выход продукта составлял ~ 2 г/ч. Результаты электронной микроскопии показали, что на данной стадии происходит формирование полых сферических частиц с определёнными внешним и внутренним диаметрами, которые в результате последующих процедур не изменяются. Внешний диаметр частиц определяется насыщенностью раствора исходной соли и частотой распылителя.

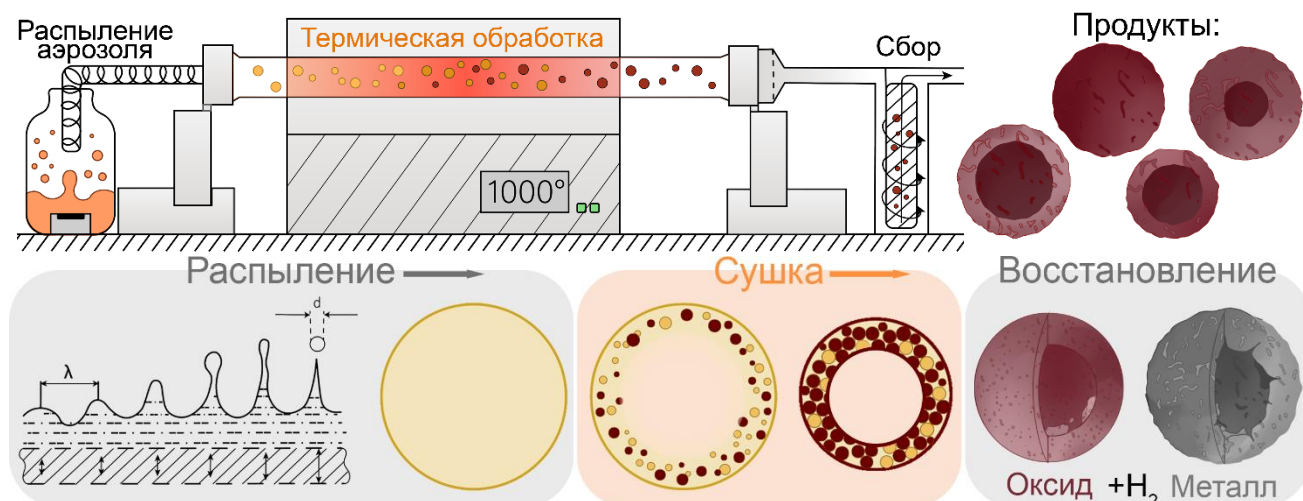


Рис. 1 Принципиальная схема проведения процесса ультразвукового спрей-пиролиза с последующим восстановлением и схематическое изображение частиц оксида железа (III), являющихся продуктами первой стадии синтеза, с различным размером частиц и полости.

На второй стадии осуществляли восстановление полученных порошков оксида железа (III) Fe_2O_3 с получением частиц металлического железа Fe:



Восстановление проводили при температуре T_{red} в диапазоне $350 - 500^\circ\text{C}$ с шагом в 50°C в течение 75 минут. Для проведения исследований создана установка, предназначенная проводить указанные процессы. Для достижения высокого выхода и однородности продукта разработана модификация системы сбора продукта, а также конфигурация устройства отбора аэрозоля. Принципиальная схема установки ультразвукового спрей-пиролиза соответствует опубликованной ранее¹.

¹ Yudin, A. et al. // J. Aerosol Sci. 2016 98 30-40

Во второй части главы описаны методы исследования физико-химических свойств полученных ферромагнитных порошковых материалов, а также статических и динамических магнитных свойства изготовленных композитов с порошками в парафиновой матрице. Частотные зависимости комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей парафиновых композитов, содержащих ~30 об.% (75 масс.%) включений, измеряли методом Николсона–Росса–Уира в коаксиальном волноводе стандарта 7/3. Для анализа механизмов, приводящих к появлению магнитных потерь, использованы измерения частотной зависимости магнитной проницаемости при приложении внешнего магнитного поля².

В третьей главе исследованы зависимости динамических магнитных свойств от размера полых частиц Fe. Характерные размеры частиц, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза, зависят от двух параметров: концентрации раствора соли ω , определяющей поверхностное натяжение σ и плотность $\rho_{ж}$ в исходном растворе, и частоты распыления $f_{л}$. Для исследования динамических магнитных характеристик полученные частицы смешивали с модельной матрицей (парафином) с целью создания композиционных материалов. Частотные зависимости магнитной проницаемости композитов, содержащих железные частицы с полый структурой, для минимального и максимального средних размеров частиц приведены на рис. 2.

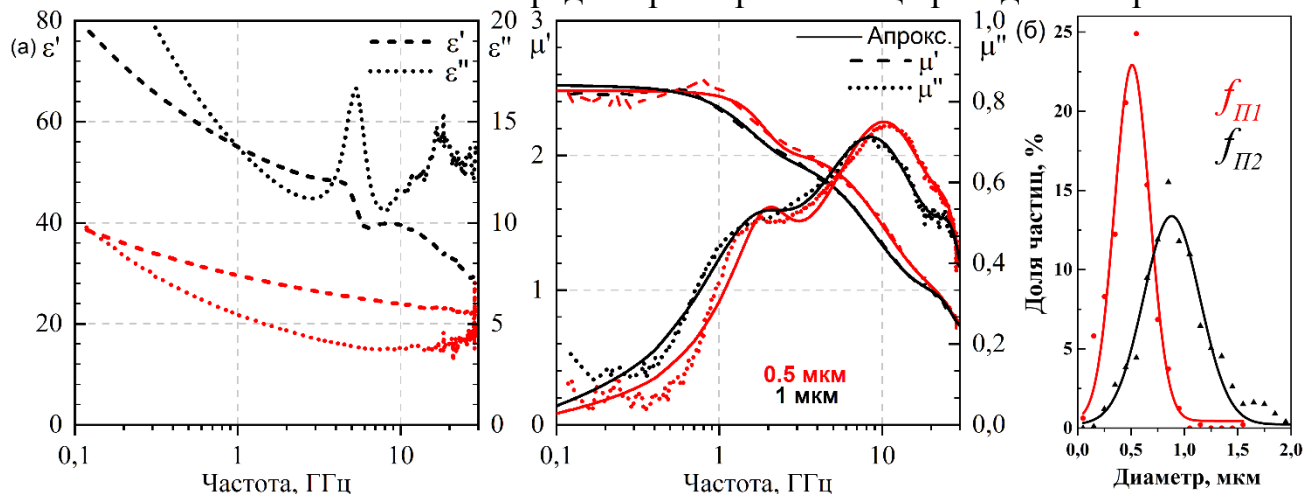


Рис. 2. (а) Измеренные частотные зависимости комплексных магнитной ($\mu' + i\mu''$) и диэлектрической ($\epsilon' + i\epsilon''$) проницаемостей композитов (75 масс.%) и (б) распределение частиц по размерам порошков Fe минимального и максимального средних размеров ($T_{red} = 400^\circ\text{C}$).

Для частиц со средним размером 0,5 и 1 мкм эффективная плотность композитов составляет 2,52 и 2,56 г/см³, соответственно.

Для определения динамических магнитных характеристик полученные зависимости магнитной проницаемости были аппроксимированы суммой нескольких членов в законе частотной дисперсии Лоренца:

$$\mu(f) = \mu_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{4\pi\chi_{cm,j}}{1 - \frac{if}{f_{rel,j}} - \left(\frac{f}{f_{рез,j}}\right)^2}, \quad (3)$$

² Shiryaev, A.O. et al. // Physics. 2021 3(3) 678-688

где μ_{∞} – оптическая магнитная проницаемость, $\chi_{ст,j}$ – парциальные статические восприимчивости, $f_{рел}$ – частота релаксации, $f_{рез}$ – частота резонанса.

Установлено, что с уменьшением размера частиц происходит увеличение амплитуды и смещение положения наиболее интенсивного максимума магнитных потерь в область высоких частот. При этом композиты с частицами различного размера обладают одинаковым значением частоты естественного ферромагнитного резонанса $f_{рез}$, определенной как экспериментально измеренное значение частоты при $\mu' = 1$, и статической магнитной проницаемости $\mu_{ст}$.

Высокие значения диэлектрической проницаемости у композитов с крупными порошками, предположительно, вызваны увеличением эффективной объёмной концентрации включений за счёт полости в структуре частиц, наличием осколков сферических частиц, присутствием частиц несферической формы и образованием агрегатов с образованием электрических контактов между частицами. Экспериментально показано, что эффективным методом снижения диэлектрической проницаемости является нанесение тонкой диэлектрической оболочки из диоксида кремния SiO_2 из жидкой смеси тетраэтоксисилана $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ с аммиаком и этанолом с помощью метода Штобера³. Наблюдаемый максимум на кривой $\varepsilon''(f)$ в диапазоне 3 – 7 ГГц обусловлен погрешностью измерений и связан с полуволновым резонансом на длине образца.

Увеличение размеров частиц достигается за счет уменьшения частоты распыления $f_{п}$ и увеличения концентрации раствора $\omega(\sigma, \rho_{ж})$ в соответствии с уравнением Ланга⁴. Используемые технологические возможности позволяют направленно изменять максимум распределения частиц по размеру от 500 до 900 нм. При этом происходит увеличение максимального размера частиц более чем в два раза, достигая значения 3 мкм. Данные о распределении частиц по размерам были рассчитаны усреднением 500 единичных измерений индивидуальных частиц для каждого образца по микрофотографиям со сканирующего электронного микроскопа.

В отличие от частоты распыления, увеличение концентрации прекурсора приводит к менее выраженному росту размеров частиц (рис. 3). В СВЧ магнитном спектре увеличение концентрации раствора с 10 до 25 масс.% проявляется в незначительном возрастании амплитуд мнимой и действительной частей магнитной проницаемости. Если рассматривать одну частоту распыления $f_{п2} = 1,7$ МГц, максимум распределения частиц по размерам D_c и ширина этого распределения на половине высоты (FWHM) увеличиваются с ростом концентрации раствора. При частотах распыления $f_{п1}$ и $f_{п2}$ наблюдается резкое увеличение размера на 200 нм между концентрациями 10 и 20 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к возрастанию вязкости растворов, и распыление при текущих технологических возможностях становится невозможным.

³ Kosevich, A. et al. // Coatings. 2020 10 (10) 995

⁴ Lang, R.J. // J. Acoust. Soc. Am. 1962 34(1) 6-8

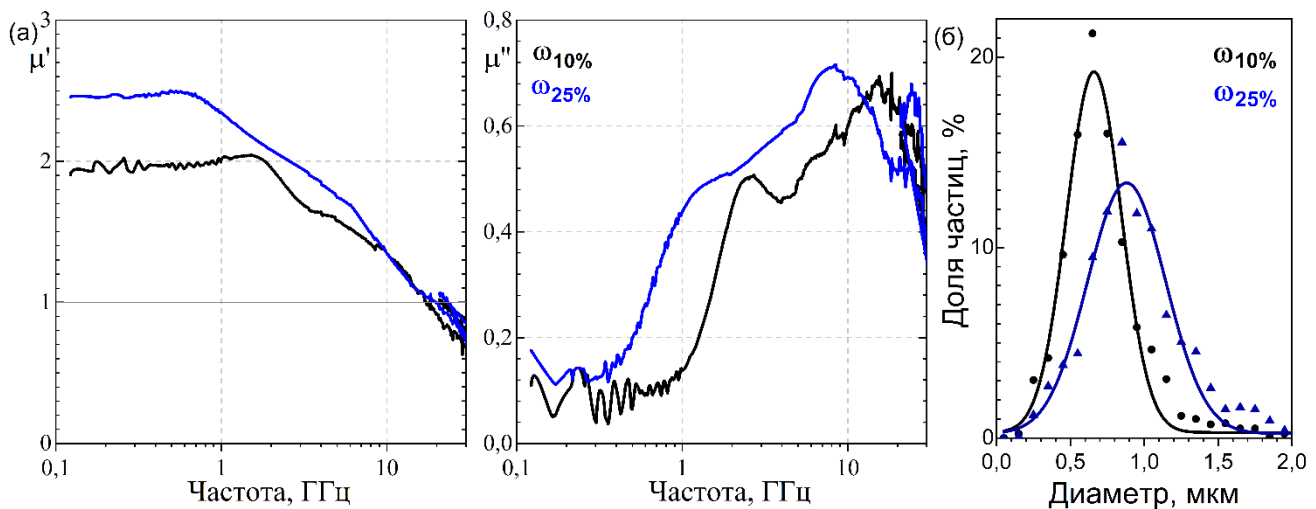


Рис. 3. Частотные зависимости комплексной магнитной проницаемости (а) и распределение частиц по размерам порошков Fe (б), полученных при частоте распыления $f_{II2} = 1,7$ МГц и температуре восстановления $T_{red} = 400^\circ\text{C}$, в зависимости от концентрации исходного раствора.

Количественная характеристика, описывающая суммарное количество магнитных моментов материала, участвующих в прецессии, вызванной переменным магнитным полем, называется параметром Аше K_A , который определяется следующим выражением⁵:

$$K_A = \frac{1}{p(\gamma 4\pi M_S)^2} \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \mu''(f) f df, \quad (4)$$

где p – объёмная концентрация включений, γ – гиромагнитное отношение (для Fe $\gamma = 2,8$ ГГц/кЭ), M_S – намагниченность насыщения. Для расчёта параметра Аше M_S приведена к объёму, в остальных случаях – к весу. Максимальное значение параметра Аше, равное 1, может наблюдаться только в однородно намагниченных анизотропных пленках. Для плоских частиц, изотропно распределенных в объёме композита, параметр Аше $K_A = 1/3$. В рассмотренных образцах при увеличении концентрации исходного раствора с 10 до 25 масс.% (содержание фазы α -Fe по данным рентгеновской дифракции которых оценивается одинаково, на уровне 90 масс.%) параметр Аше изменяется в пределах от 0,18 до 0,20.

Процесс восстановления частиц оксида до металла не влияет на размер частиц: положение максимума распределения размеров частиц, ширина максимума распределения и наибольший размер сохраняются неизменными. Толщину стенки оценивали по микрофотографиям осколков полых частиц с усреднением полученной величины в рамках каждого образца. Однако из-за небольшого количества обнаруживаемых в кадре осколков, детальное статистическое исследование оказалось невозможным. Установлено, что отношение внутреннего и внешнего диаметров D_i/D_c полых частиц железа, в среднем, составляет 0,5. Также можно утверждать, что при увеличении концентрации исходного раствора толщина стенки частиц с диаметром

⁵ Acher O. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1996 157 480-481

более 1 мкм увеличивается с 0,7 до 0,9 мкм. На рис. 4 приведены микрофотографии полученных порошков с поллой структурой частиц.

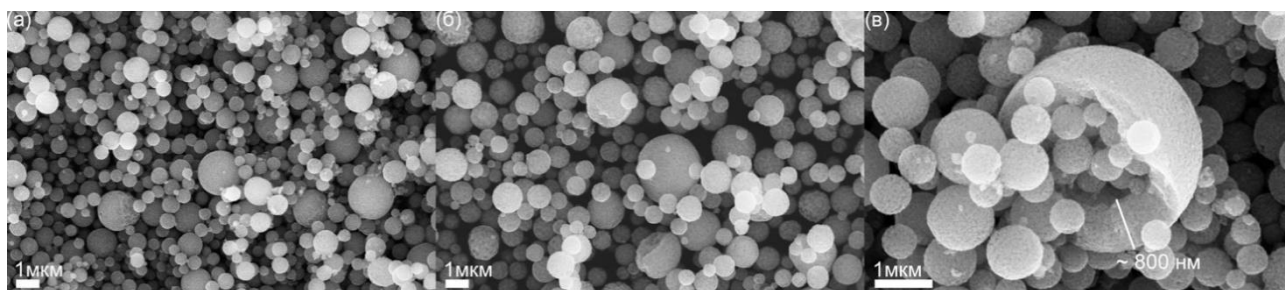


Рис. 4. Микрофотографии порошков железа в зависимости от концентрации исходного раствора нитрата железа: (а) 10 масс.%, (б) 20 масс.% и (в) осколок поллой частицы.

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:

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

2. Установлено, что плотность парафиновых композитов с синтезированными порошками ниже, чем плотность композитов, наполненных плотным железом марки Р-20. Исходя из измеренной плотности композитов, произведена оценка размера полости частиц. Для этого парафиновый композит рассматривался как трехкомпонентная смесь (железо–парафин–воздушная полость). Оценка средней толщины стенок полых частиц производилась 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 Fe_2O_3 , рассчитанного исходя из концентрации исходного вещества даёт оценочное значение средней толщины стенки частиц.

4. Показано, что измеренная по вытеснению жидкости плотность полученных частиц, в среднем, составляет $6,6 \text{ г/см}^3$, что существенно ниже измеряемой плотности для коммерческого карбонильного железа ($7,6\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$).

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.

В четвертой главе рассмотрено влияние температуры восстановления на динамические магнитные свойства порошков Fe с полый структурой частиц.

Восстановление Fe_2O_3 до металлического железа Fe при температуре ниже 570°C представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий последовательное образование Fe_3O_4 и FeO. Согласно диаграмме Бауэра-Глесснера⁶, металлическое железо можно получить даже при невысоких температурах восстановления, а также в присутствии некоторого количества кислорода. Для определения диапазона температур, при которых происходит эффективное восстановление водородом порошков Fe_2O_3 , полученных пиролизом аэрозоля, в данной работе были проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Обнаружено, что максимальный тепловой эффект реакции восстановления регистрируется в диапазоне температур T_{red} от 350 до 500°C .

Динамические магнитные свойства. Исследование электродинамических характеристик продуктов восстановления оксида железа (III) показало увеличение амплитуды действительной и мнимой частей магнитной проницаемости композитов на основе ферромагнитных порошков Fe при повышении температуры восстановления⁷ (рис. 5). Статическая магнитная проницаемость $\mu_{\text{ст}}$ при этом увеличивается с 2 до 3. Частота естественного ферромагнитного резонанса $f_{\text{рез}}$ слабо зависит от частоты распыления $f_{\text{п}}$ и температуры восстановления T_{red} .

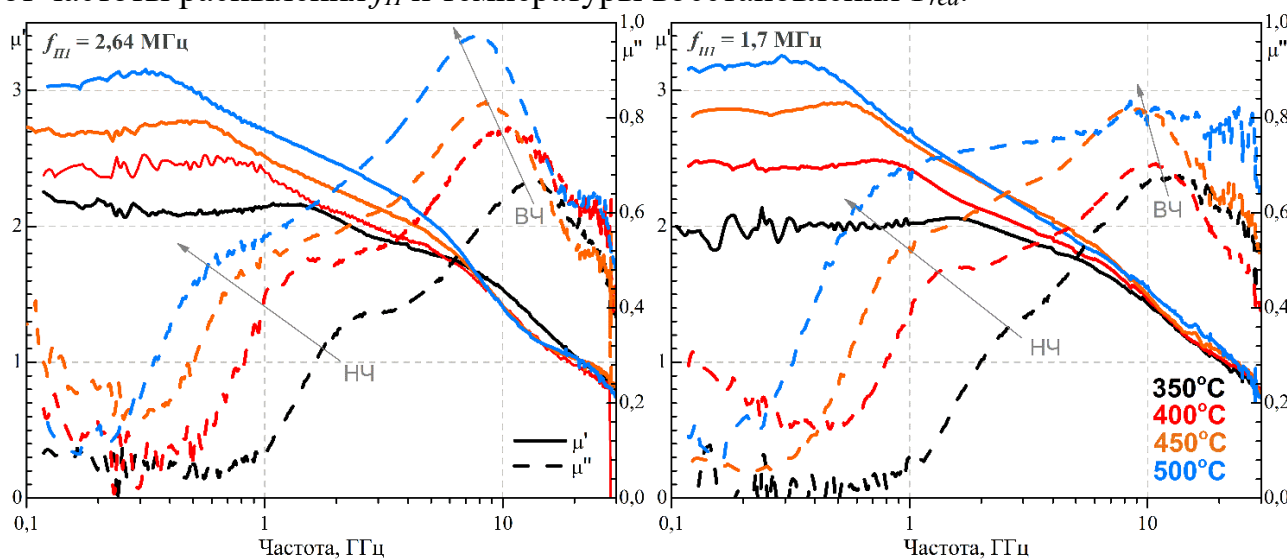


Рис. 5. Частотные зависимости комплексной магнитной проницаемости композитов с порошками Fe (3:1, $p_i \sim 30$ об.%) для f_{III} и f_{II2} ($\omega_{20\%}$) в зависимости от температуры T_{red} .

Частотная зависимость мнимой части комплексной магнитной проницаемости имеет два максимума магнитных потерь: низкочастотный (НЧ), расположенный в диапазоне от 0,3 до 2 ГГц, и высокочастотный (ВЧ), расположенный в диапазоне от 5 до 20 ГГц (табл. 1). Установлено, что положения НЧ и ВЧ максимумов магнитного поглощения изменяются с температурой восстановления, но не зависят от параметров спрей-пиролиза ($f_{\text{п}}$, ω). При помощи физико-химических методов анализа

⁶ Spreitzer, D. et al. // Steel Res. Int. **2019** 90(10) 1900108

⁷ Artemova, A.V. et al. // Magnetism. **2023** 3(2) 90-101

показано, что основным фактором, влияющим на СВЧ магнитные спектры полученных композитов, является химическая чистота синтезированных металлических порошков. НЧ максимум частотной зависимости мнимой части магнитной проницаемости, предположительно, связан с влиянием вихревых токов⁸ или с движением доменных границ⁹. Физическая природа этого максимума поглощения требует дальнейшего изучения. ВЧ максимум обусловлен ферромагнитным резонансом.

Увеличение температуры восстановления приводит к росту амплитуды максимумов магнитных потерь. Наблюдается корреляция между увеличением массового содержания фазы α -Fe в порошке и увеличением амплитуды максимумов магнитного поглощения. При этом порошки с частицами большего размера (порядка 1 мкм) имеют более высокую добротность НЧ максимума, чем порошки с частицами размером 0,5 мкм.

Таблица 1. Магнитные характеристики композитов с включением порошков железа, полученного при $\omega = 20$ масс.%), где f_{II} – частота распыления раствора, T_{red} – температура восстановления, μ_{cm} – статическая магнитная проницаемость, $f_{рез}$ – частота естественного ферромагнитного резонанса, $f_{НЧ}$ и $f_{ВЧ}$ – частоты НЧ и ВЧ максимумов магнитных потерь, K_A – параметр Аше, ρ_{inc} – эффективная плотность включений, p_i – объёмное содержание включений, $p_{m(i)}$ – объёмное содержание магнетика во включениях.

f_{II} , МГц	T_{red} , °С	μ_{cm}	$f_{рез}$, ГГц	$f_{НЧ}$, ГГц	$f_{ВЧ}$, ГГц	K_A	ρ_{incl} , г/см ³	p_i	$p_{m(i)}$
2,64	350	2,2	22	2,5	13,1	0,18	6,0	0,31	0,78
	400	2,4	22	1,7	11,0	0,18	6,4	0,30	0,83
	450	2,7	19	1,0	9,0	0,19	6,2	0,30	0,80
	500	3,1	22	0,8	7,9	0,21	6,5	0,29	0,85
1,7	350	2,0	21	2,5	12,4	0,19	6,4	0,29	0,84
	400	2,5	21	1,4	10,4	0,17	6,1	0,30	0,80
	450	2,9	23	1,0	8,8	0,21	6,8	0,28	0,88
	500	3,2	23	0,8	5,5	0,24	6,8	0,28	0,89

Рассчитанный параметр Аше увеличивается с ростом химической чистоты железа от 0,17 до 0,24 (табл. 1). Для порошков, полученных при температуре 400°С и более, данный параметр превышает значение, характерное для карбонильного железа ($K_A = 0,2$). Сравнение свойств полученных порошков одинакового размера показывает, что химический состав существенно влияет на частотную зависимость магнитной проницаемости. Высокие значения параметра Аше (0,21 и более) свидетельствуют о том, что магнитная проницаемость полученных частиц обладает признаками, характерными для тонкоплёночных ферромагнетиков.

Для анализа эффектов, вносящих вклад в магнитную проницаемость исследуемых композитов, проведены СВЧ измерения в присутствии внешнего постоянного магнитного поля напряженностью 2400 Э (рис. 6). Увеличение внешнего поля приводит к снижению амплитуды НЧ максимума, повышению амплитуды ВЧ максимума

⁸ Rozanov, K.N. et al. // J. Appl. Phys. **2016** 119 7

⁹ Nakamura, T. // J. Appl. Phys. **2000** 88(1) 348-353

зависимости $\mu''(f)$ 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 том, что НЧ максимум потерь связан с резонансом доменных границ, а ВЧ максимум – с естественным ферромагнитным резонансом.

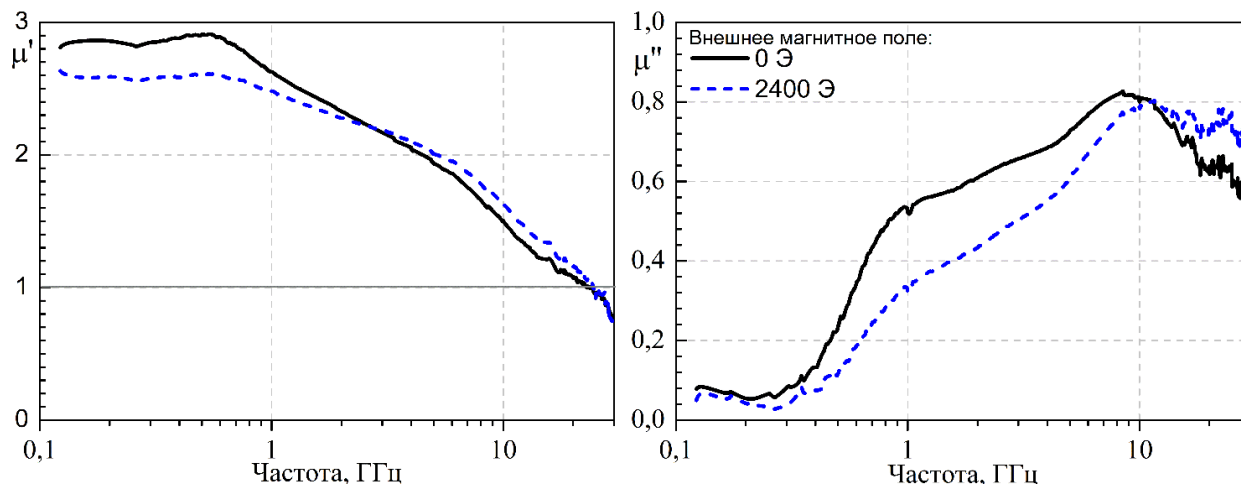


Рис. 6. Измеренные частотные зависимости магнитной проницаемости композитов с Fe во внешнем постоянном магнитном поле напряжённостью 0 Э и 2400 Э.

Статические магнитные свойства. Обнаружено, что наибольшей намагниченностью насыщения M_S , равной $181,4 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, обладает образец, восстановленный при 400°C и содержащий $\sim 90\%$ ферромагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}$. Полученные значения M_S превышают табличную величину Fe_3O_4 ($84,1 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$)¹⁰ и приближаются к характерному значению M_S карбонильного железа (от 190 до $250 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ в зависимости от размера частиц¹¹). Причиной уменьшения M_S служат примеси Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , а также дефекты структуры $\alpha\text{-Fe}$ ¹².

Согласно диаграмме Герцена, в нанокристаллических ферромагнетиках рост коэрцитивной силы пропорционален размеру кристаллита в шестой степени (D^6), что справедливо при среднем размере кристаллитов, не превышающим 75 нм ¹³. Обнаружено, что для исследованных образцов с увеличением температуры восстановления величина коэрцитивной силы H_C монотонно снижается. Это указывает на то, что доминирующим фактором, определяющим величину коэрцитивной силы, является не рост кристаллитов, а присутствие оксидных примесей, количество которых уменьшается при более высоких температурах восстановления.

Рентгеновская дифракция. Рентгенофазовый анализ (РФА) показывает, что порошки железа характеризуются нанокристаллическим строением. Дифрактограммы полученных образцов содержат интенсивные рефлексы фазы $\alpha\text{-Fe}$ и слабоинтенсивные рефлексы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 7а). Параметр кристаллической решетки $\alpha\text{-Fe}$ совпадает с табличным (карточка PCPDF-60696) и составляет $a = 2,866 \text{ \AA}$. Средний

¹⁰ Xie, Y. et al. // Metals. **2018** 8(9) 702

¹¹ Semisalova A. S. et al. // Soft Matter. **2013** 9(47) 11318-11324

¹² Calvin, S. et al. // Phys. Rev. B. **2002** 66(22) 224405

¹³ Maklakov, S.S. et al. // J. Alloys Compd. **2021** 854 157097

размер кристаллитов рассчитан по уширению профиля рентгеновского рефлекса с использованием уравнения Шеррера. Увеличение T_{red} приводит к росту среднего размера кристаллитов с 20 до 50 нм. Установлено, что с повышением температуры восстановления увеличивается содержание α -Fe с 80 до 95 масс.%. Полуколичественную оценку проводили по методу корундовых чисел. Можно заключить, что процесс восстановления происходит наиболее полно при 500°C.

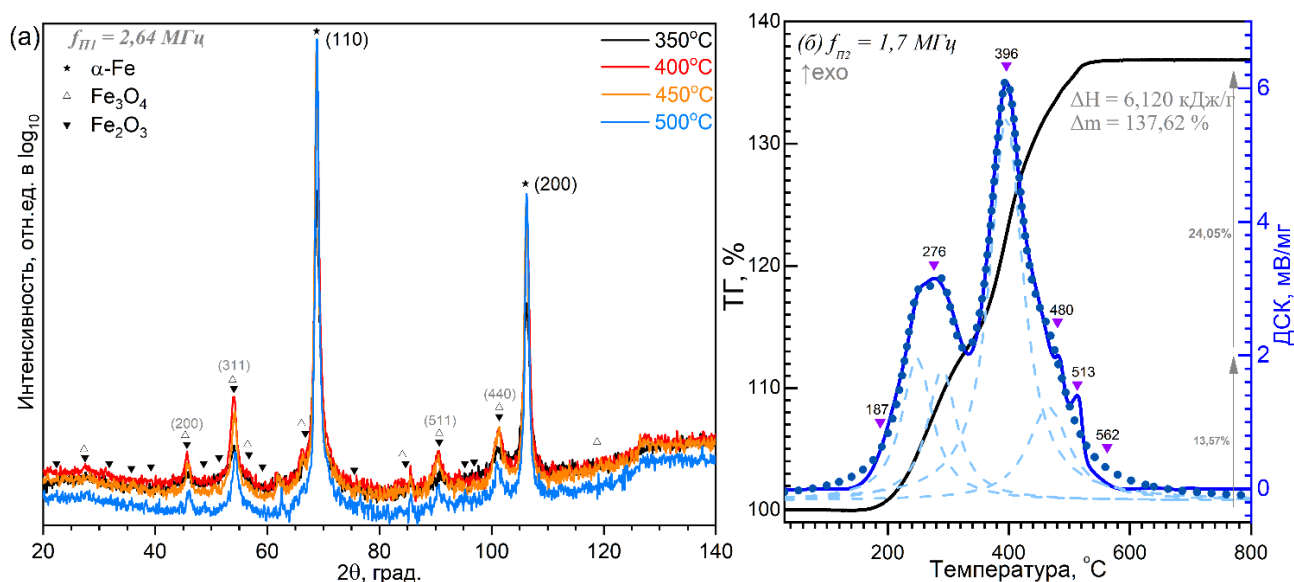


Рис. 7. Дифрактограммы порошков, восстановленных при различной температуре в диапазоне 350 – 500°C (а). Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) горения железа на воздухе (б).

Синхронный термический анализ. Полученные при всех выбранных температурах восстановления порошки демонстрируют химическую стабильность: состав образцов не изменялся в течение длительного времени после получения. Дополнительно исследование термической стойкости проводилось с помощью синхронного термического анализа (СТА) в токе воздуха (рис. 7б). Обнаружено, что в диапазоне температур от 100 до 500°C протекает экзотермическая реакция окисления железа. Процесс окисления состоит из нескольких стадий. Количество промежуточных реакций, определённое при помощи деконволюции кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), одинаково для всех полученных образцов. Итоговый набор массы при 1000°C близок к теоретическому значению 42,97%, рассчитанному из уравнения химической реакции (2). Величина максимального набора массы увеличивается с ростом температуры восстановления от 32 до 38%, что указывает на повышение доли чистого металла (α -Fe) в образце.

Процесс окисления порошков с меньшим размером частиц начинается при более низкой температуре и сопровождается выделением большего количества энергии по сравнению с порошками с более крупными частицами. С ростом температуры восстановления суммарный тепловой эффект экзотермической реакции окисления порошков возрастает с 5 до 7 кДж/г, что свидетельствует о повышении реакционной способности металла. Также при заданном размере частиц повышение температуры восстановления приводит к сдвигу температуры начала реакции

окисления T_{onset} в область более высоких значений. При повышении температуры восстановления с 350 до 500°C для порошков со средним размером частиц 0,5 мкм T_{onset} сдвигается с 120 до 140°C, для крупных порошков со средним размером частиц 1 мкм T_{onset} увеличивается с 140 до 190°C.

Сканирующая электронная микроскопия. Частицы полученных порошков сохраняют сферическую форму и размеры в результате процесса восстановления (рис. 8). Однако температура восстановления существенно влияет на морфологию частиц. Восстановление при низких температурах позволяет получить частицы Fe с малой шероховатостью поверхности. Увеличение температуры восстановления приводит к росту кристаллитов (определяемых по данным рентгеновской дифракции) и зёрен (детектируемых на изображениях электронной микроскопии), что сопровождается увеличением пористости. При температуре восстановления 500°C также наблюдается частичное разрушение частиц, приводящее к образованию отдельной фракции мелких осколков.

Образование пор связано с потерей массы и объёма оксида при формировании металлического железа: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$. Согласно данному химическому уравнению, максимальная потеря массы составляет ~43%, то есть, почти половина массы исходной навески. Одновременно происходит сопоставимая потеря объёма: объём кристаллической ячейки $V_{\alpha\text{-Fe}} = 23,47 \text{ \AA}^3$, ячейка содержит 2 атома Fe; $V_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 309,29 \text{ \AA}^3$, ячейка содержит 12 атомов Fe; уменьшение объёма ячейки на один атом железа составляет ~44%.

Экспериментально измеренная с использованием изотермы сорбции азота удельная площадь поверхности образующегося порошка возрастает с 10 до 60 м²/г с увеличением температуры восстановления. По данным литературы, для карбонильного железа удельная площадь поверхности составляет 1,2 м²/г¹⁴.

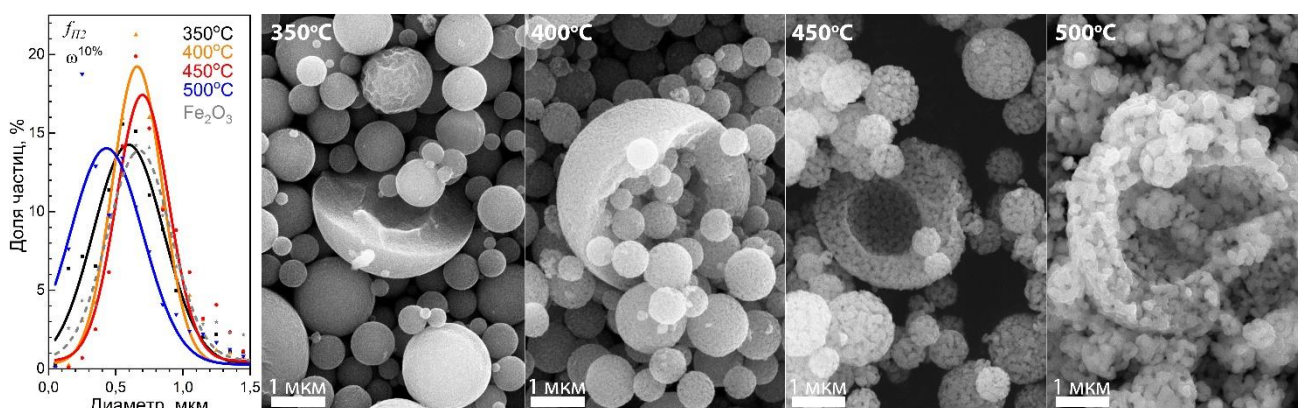


Рис. 8. Распределение частиц по размерам и изображения электронной микроскопии частиц железа ($f_{\Pi 2}$, $\omega_{10\%}$), восстановленных при различной температуре.

Экспериментально показано, что увеличение выдержки в токе водорода от 1 до 2 часов при выбранных температурах не оказывает существенного влияния на морфологию и химический состав продукта. Присутствие оксидной фазы в полученных порошках может быть объяснено недоступностью части внутреннего

¹⁴ Chen, F. et al. // Sci. Rep. 2024 14(1)

объёма оксида железа для подвода газа-восстановителя, а также повторным окислением полученного металла при вскрытии реактора. Образование пор при высокой температуре приводит к формированию «губчатого» железа, структуры, характерной для промышленного водородного восстановления железа из руды.

Эксперименты с исследованием влияния времени выдержки на механизмы формирования измеряемых магнитных потерь при восстановлении в атмосфере водорода показывают, что длительное восстановление в течение трех часов при 350°C не приводит к существенным изменениям в магнитном спектре. При обработке в течение двух часов при 500°C μ_{cm} увеличивается с 3 до 3,5.

Восстановление оксида до металла включает, как минимум, два кинетических процесса. Это диффузия реагентов и продукта реакции (воды в виде газа или пара при данных температурах) и кристаллизация α -Fe. При более низкой температуре скорость-лимитирующей стадией является диффузия. Образующийся металл кристаллизуется быстрее, чем осуществляется подвод и отвод реагентов, и образование металла проходит в равновесных условиях. Это приводит к получению частиц с низкой дефектностью поверхности (рис. 9). При более высокой температуре кинетику процесса определяет диффузия. Минимальный размер зерна и пористость наблюдаются у образцов, полученных при 400°C, кроме этого, при этой температуре порошки обладают высокой магнитной проницаемостью и высокой массовой долей железа. Причиной нарушения целостности частиц при температуре восстановления 500°C может быть интенсивное выделение продуктов реакции.

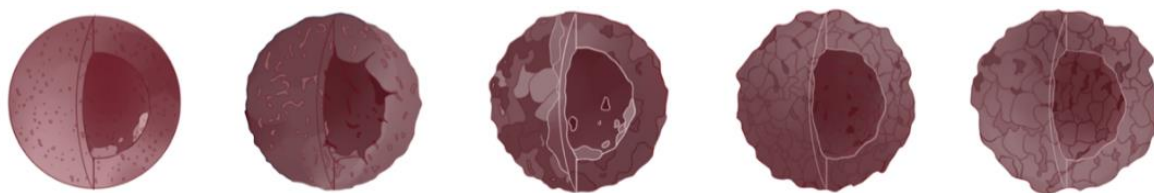


Рис. 9. Схематическая иллюстрация изменения морфологии частиц при восстановлении в зависимости от температуры восстановления: слева направо – исходный оксид Fe_2O_3 , восстановление при 350°C, 400°C, 450°C и 500°C.

Определение размера полости в объёме частицы. Согласно уравнению Ланга, средний диаметр капель аэрозоля D_k зависит от переменных, входящих в уравнение Кельвина для капиллярных волн λ_c ¹⁵:

$$D_k = C_\lambda \cdot \lambda_c = C_\lambda \cdot \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho_{жс} \cdot f_{II}^2} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где $C_\lambda = 0,34$ – коэффициент пропорциональности, определенный Р. Лангом¹⁶; $\rho_{жс}$ – плотность раствора (1,1...1,3 г/см³) и σ – поверхностное натяжение раствора (0,08...0,1 Н/м), значения которых определялись экспериментально. Из уравнения (5) следует, что размер получаемых частиц возрастает с увеличением концентрации растворённого вещества и(или) снижением частоты распыления f_{II} .

¹⁵ Panão, M. // Fluids. 2022 7(1) 29

¹⁶ Lang, R.J. (№ 4)

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 испарения¹⁷. Вторым подходом является расчёт толщины стенки через сравнение объёмов частиц, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии из гистограммы распределения по размерам, с объёмом кристаллического оксида Fe_2O_3 , рассчитанного из диаметра капли аэрозоля, используя табличную плотность гематита.

Основываясь на балансе масс при образовании частиц в процессе спрей-пиролиза и используя вычисленный объём капли аэрозоля по уравнению (5), можно получить формулу для расчета размера продукта реакции D_q :

$$D_q = D_k \cdot \left(\frac{C_{жс} \cdot M_q}{k \cdot \rho_q} \right)^{1/3} \quad (6)$$

где $C_{жс}$ – молярная концентрация раствора соли [моль/м³], M_q – молярная масса продукта [моль/кг], ρ_q – плотность продукта [кг/м³]. Стехиометрический коэффициент k [моль] – параметр, позволяющий учитывать количество вещества, участвующего в реакции разложения. Проведённые расчеты показывают, что изменение параметров синтеза приводят к изменению размеров аэрозольной капли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (в пределах 2...3 мкм) и твердой частицы Fe_2O_3 (в пределах 0,4...0,9 мкм).

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. Для этого 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. Таким образом получают объём пустоты, который можно пересчитать в радиус сферической полости. Толщину стенки t можно найти следующим образом:

$$t = \frac{D_C - (D_C^3 - D_q^3)^{1/3}}{2}, \quad (7)$$

где D_C – максимум распределения частиц по размерам.

Уравнения (5) – (7) выражают зависимость размера частицы и толщины стенки от условий синтеза. При росте диаметра частицы можно ожидать увеличения толщины стенки полых частиц.

Для дополнительной оценки толщины стенки полых частиц предложен расчёт толщины стенки частицы на основе объёмных долей железных включений и воздуха в трёхкомпонентном композите. Пусть включения содержат магнитный материал и воздушную полость и имеют одинаковый диаметр, определенный из гистограммы распределения по размерам. Тогда отношение объёма полости V_l к объёму частицы V_0 можно выразить как объёмное содержание воздушной поры в частице включения $p_{h(i)} = 1 - p_{m(i)}$:

¹⁷ Yudin, A. et al. (№ 1)

$$\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3 = 1 - p_{m(i)}, \text{ откуда } t = r_0 - r_1. \quad (8)$$

Толщина стенки, определяемая с использованием уравнений (7) и (8), по порядку величины соответствует результатам электронной микроскопии.

Влияние химической чистоты на магнитные свойства порошков Fe. Установлено, что высокое содержание примесей во включениях, которое может составлять от 15 до 25 масс.%, приводит к формированию единственного максимума магнитных потерь, соответствующего ферромагнитному резонансу (рис. 10а). С увеличением химической чистоты железа возрастает НЧ максимум мнимой части магнитной проницаемости, что позволяет рассматривать движение доменных границ в качестве основного явления формирования этого максимума. Статическая магнитная проницаемость и значение частоты ферромагнитного резонанса возрастают, следовательно, увеличивается величина параметра Аше (рис. 10б). Полученные результаты показывают, что температура 400°C является оптимальной для восстановления исходного порошка оксида Fe_2O_3 в атмосфере H_2 для получения химически чистого порошка железа $\alpha\text{-Fe}$ с гладкой поверхностью частиц, низкой пористостью и большим размером кристаллитов¹⁸.

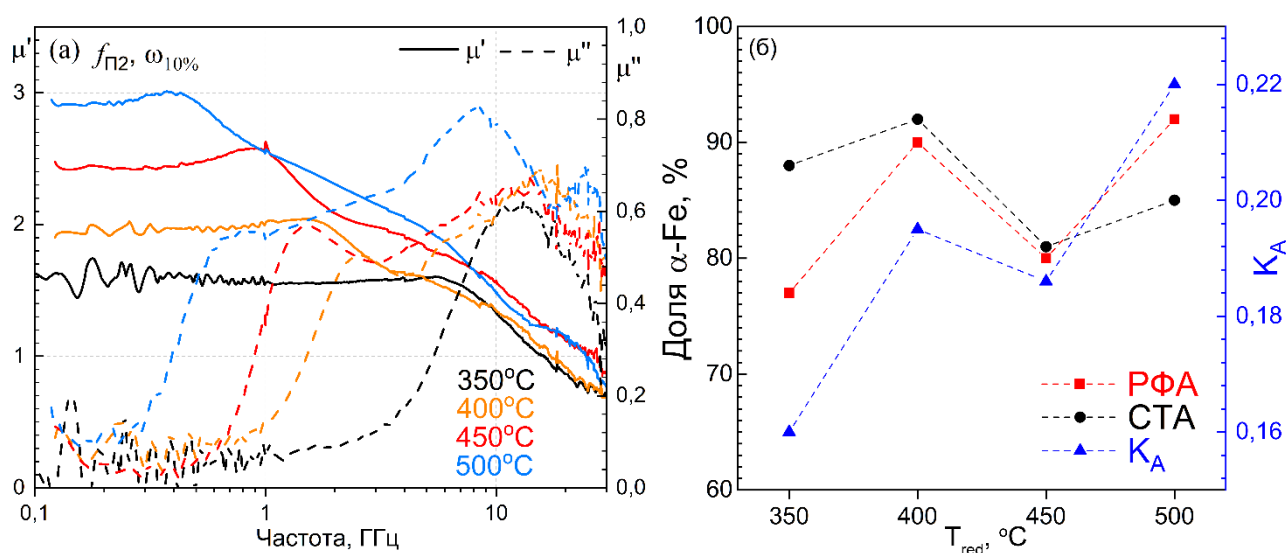


Рис. 10. Частотные зависимости комплексной магнитной проницаемости композитов с порошками Fe (~30 об.%) в зависимости от температуры T_{red} (а). Зависимости параметра Аше и химической чистоты металлического порошка, определённой методами РФА и СТА, от T_{red} (б).

Для исследования взаимодействия между частицами наполнителя в объёме изготовленных композитов были исследованы композиты с различным содержанием наполнителя (рис.11). 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 увеличиваются с увеличением магнитного материала в композите. Частота $f_{рез}$ совпадает для всех образцов.

¹⁸ Artemova, A.V. et al. (№ 7)

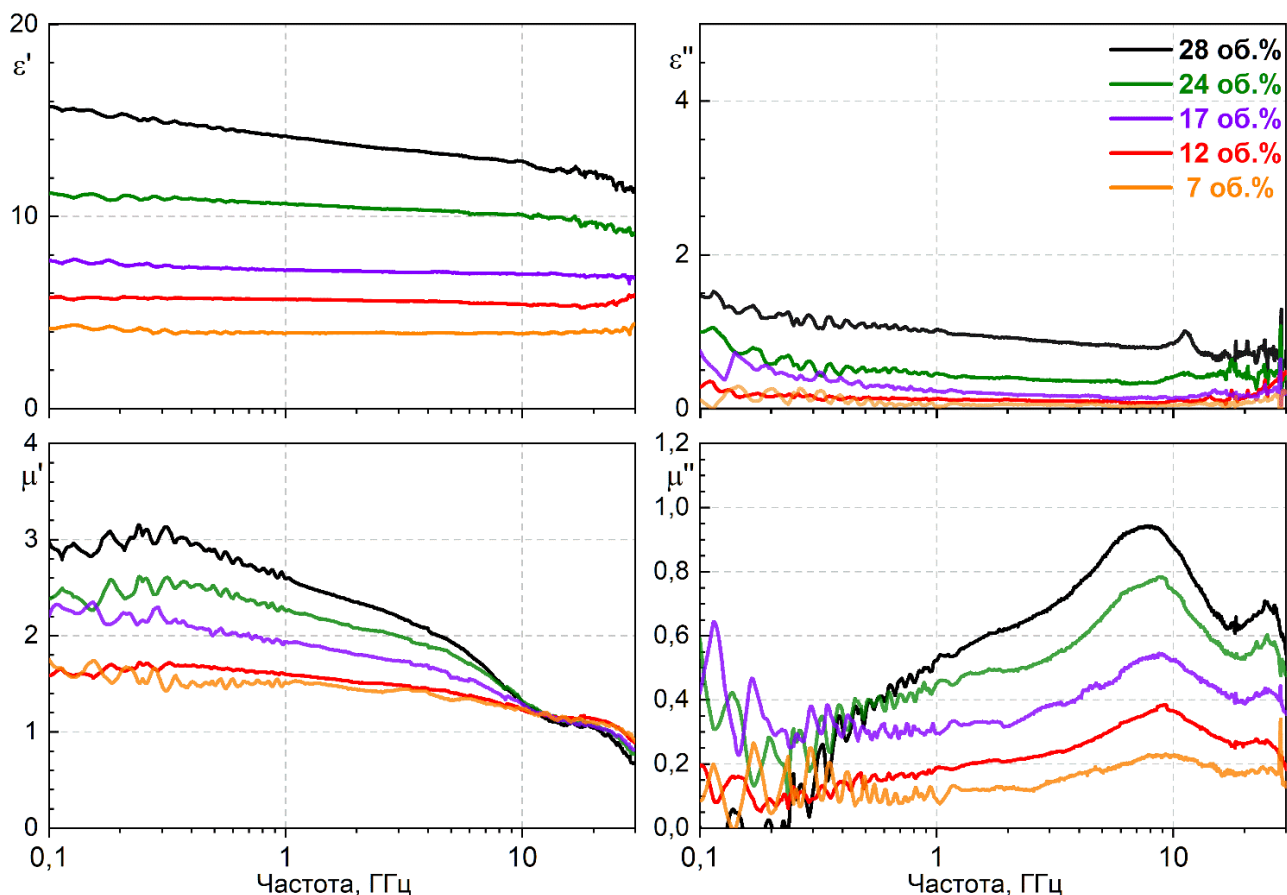


Рис. 11. Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов при различном объёмном содержании частиц порошка железа.

Измеренные частотные зависимости позволяют оценить порог перколяции исследуемой системы. Значения эмпирических параметров, таких как эффективный форм-фактор включений $N_{эфф}$ и порог протекания системы p_c , были определены из зависимости квазистатического значения $\epsilon_{ст}'$ (на частоте 0,1 ГГц) от объёмного содержания наполнителя в смеси металл-диэлектрик (рис.12) при помощи модели смешения Оделевского¹⁹:

$$\epsilon_{ст,эфф} = \epsilon_m \left(1 + \frac{1}{N_{эфф}} \frac{p}{1 - p/p_c} \right). \quad (9)$$

где ϵ_m – диэлектрическая проницаемость матрицы.

Рассчитанный форм-фактор $N_{эфф}$ равен 0,18, что совпадает с экспериментально определенным форм-фактором карбонильного железа ($N_{эфф} = 0,2$), но меньше теоретического значения для сферических частиц ($N_{эфф} = 1/3$). Такое расхождение объясняется наличием в составе порошка доли несферических осколков частиц, а также образованием кластеров частиц наполнителя в объёме композита. Порог протекания p_c полученной системы равен 0,37, что существенно ниже значения для коммерческого карбонильного железа марки Р-20 ($p_c = 0,6$). Снижение порога перколяции связано с тем, что синтезированные порошки обладают высокой

¹⁹ Старостенко, С.Н. и др. // ФММ. 2021 122(4) 347-369

чистотой поверхности, и контактное сопротивление частиц меньше, чем для материалов с более пассивированной поверхностью.

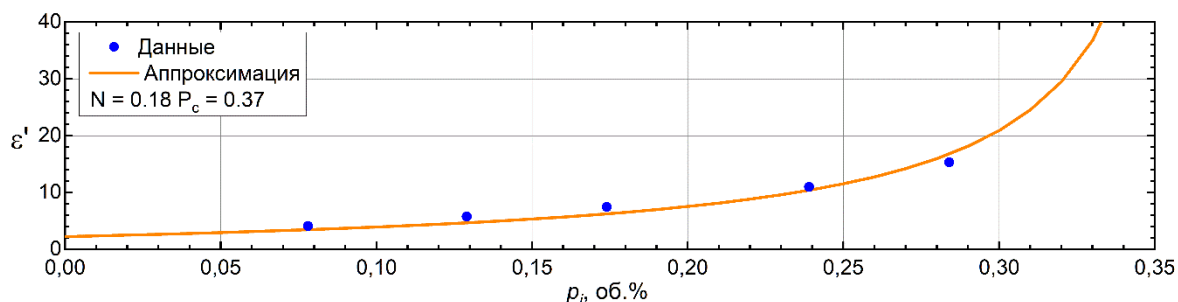


Рис. 12. Зависимость квазистатического значения действительной части диэлектрической проницаемости от объемной доли частиц наполнителя.

В пятой главе рассмотрено влияние содержания кобальта на динамические магнитные свойства ферромагнитных порошков системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$.

При помощи методики, разработанной для получения порошков железа, получены порошки сплавов системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$. Содержание кобальта регулировалось на первой стадии синтеза объемным содержанием растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, взятых в соотношении 50/50, 70/30 и 80/20 (что соответствует номинальным составам $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{57}$, $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ и $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$, соответственно). Для достижения оптимального восстановления $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ из CoFe_2O_4 была выбрана температура 400°C.

Гамма-резонансная спектроскопия. Для исследования гомогенности полученного двухкомпонентного сплава применяли гамма-резонансную спектроскопию в геометрии на прохождение. Полученные спектры порошков $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ демонстрируют уширенные секстеты (рис. 13), что характерно для объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки $\alpha\text{-FeCo}$. Для выполнения анализа осуществляли деконволюцию экспериментально полученных данных системой подсекстетов, на основе которой строили распределение сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe . Известно, что значение сверхтонкого магнитного поля H для чистого $\alpha\text{-Fe}$ равно $\sim 33\text{ Т}$. 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 $\sim 25\text{ ат.}\%$ Co^{20} . Во всех исследованных образцах значение сверхтонкого поля превышало типичное значение для $\alpha\text{-Fe}$ (табл. 2). 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 твердого раствора $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{57}$ обнаружено присутствие незначительной примеси парамагнитной оксидной фазы.

Таблица 2. Характеристики порошков $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$: H – сверхтонкое поле на ядрах ^{57}Fe ; a – параметр кристаллической решетки; D_{av} – среднеарифметический диаметр частиц.

Образец	H , Т	a , Å	D_{av} , мкм
$\text{Fe}_{43}\text{Co}_{57}$	34,6	$2,851 \pm 0,002$	0,8
$\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$	37,0	$2,861 \pm 0,001$	0,8
$\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$	37,4	$2,864 \pm 0,001$	0,7

²⁰ Roy, M.K. et al. // J. Magn. Magn. Mater. **2004** 270(1-2) 186-193

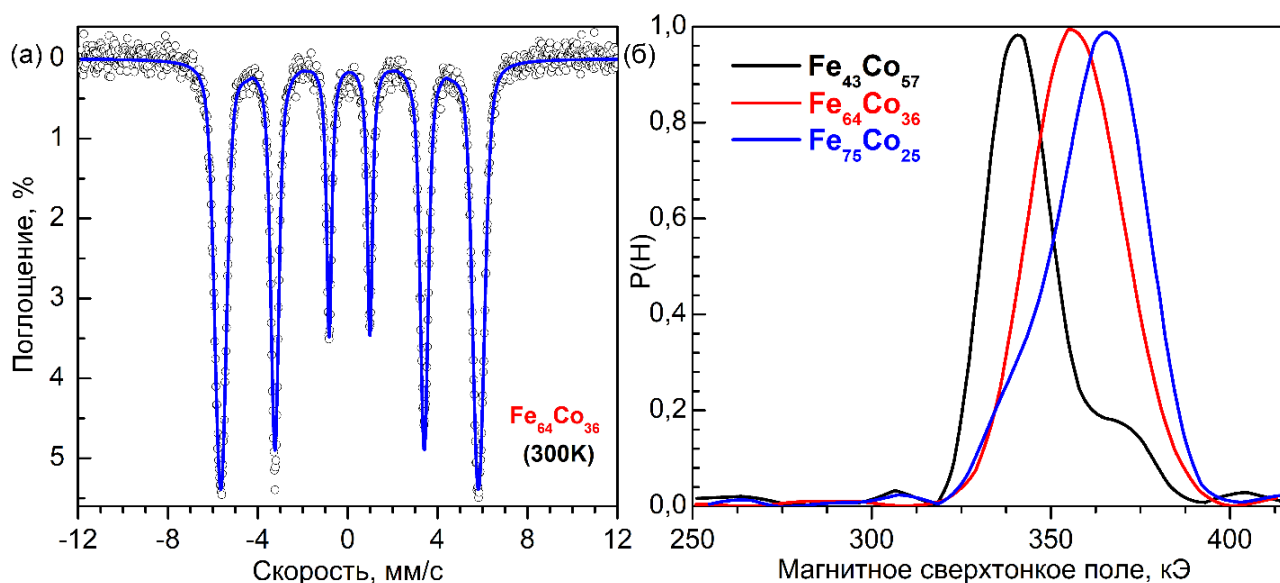


Рис. 13. Мёссбауэровский спектр порошка $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ (а) и распределения сверхтонких магнитных полей (б), полученные при помощи статистического анализа.

Рентгеновская дифракция. Присутствие единственной фазы $\alpha\text{-FeCo}$ в образцах подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 14).

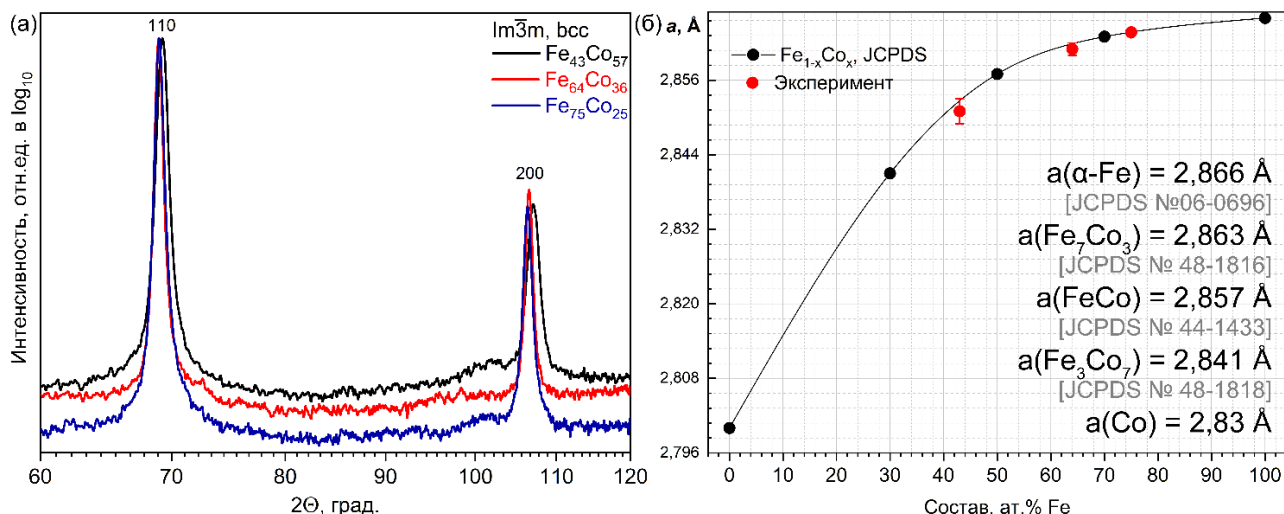


Рис. 14. Дифрактограммы (а) и значения параметра кристаллической ячейки $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ (б).

Порошки $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ обладают ОЦК решеткой и относятся к кубической сингонии с пространственной группой $\text{Im}\bar{3}\text{m}$. Дифракционные картины $\alpha\text{-Fe}$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ достаточно близки. Рефлексы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ располагаются на углах дифракции $68,99^\circ$ и $106,53^\circ 2\theta$ в излучении CrK_α и соответствуют индексам Миллера hkl (110) и (200) кристалла FeCo (PDF-491567). Размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера из анализа уширения профиля рентгеновского рефлекса, составляет от 20 до 30 нм. Параметр решетки в твердых растворах системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ уменьшается с увеличением содержания Co (табл. 2) с положительным отклонением от правила Вегарда²¹. Значения параметров решетки $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ немного меньше, чем табличные значения Fe_7Co_3 , FeCo , Fe_3Co_7 , что может быть связано с различием в атомных

²¹ Maklakov, S.S. et al. // J. Alloys Compd. **2012** 536 33-37

радиусах Fe и Co (1,56 vs 1,52 Å) или с разупорядочением в структуре твердого раствора (для данной системы характерно упорядочение по типу CsCl, при нарушении которого атомы Co располагаются в узлах решётки, а атомы Fe в междоузлиях). Полученные параметры решетки порошков системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ находятся в диапазоне между табличными значениями ОЦК модификацией кобальта Co и ОЦК железа $\alpha\text{-Fe}$ (2,83...2,866 Å). Сравнение полученных значений параметра кристаллической решётки с литературными данными подтверждает элементный состав порошков, рассчитанный исходя из соотношения исходных реагентов и дополнительно подтвержденный при помощи локальной энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Это окончательно доказывает получение твердого раствора кобальта в железе.

Синхронный термический анализ. Исследование стойкости полученных порошков к окислению на воздухе при помощи СТА показывает, что увеличение содержания кобальта от 25 до 57 ат.% приводит к увеличению термоокислительной стабильности порошков $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$. Это выражается в том, что температура начала экзотермической реакции окисления T_{onset} сдвигается с 150 до 180°C. Реакция окисления сплава железо-кобальт – многостадийный процесс, включающий образование Fe_2O_3 , Co_3O_4 и феррита кобальта CoFe_2O_4 . Обнаружено, что, в зависимости от состава порошка изменяется количество стадий окисления.

Сканирующая электронная микроскопия. Полученные частицы порошков железо-кобальт имеют форму, близкую к сферической, с гладкой поверхностью. Максимум распределения частиц по размерам D_C по измерению пятисот частиц составляет 0,6 – 0,7 мкм (рис. 15). Размеры частиц варьируются от нескольких нанометров до 2 мкм и не зависят от содержания Co. В составе порошков системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ наблюдается большее количество осколков полых частиц и меньшая толщина стенки по сравнению с порошками железа. Используя уравнение (6), были получены значения толщины стенки 100 нм. Согласно результатам электронной микроскопии, толщина стенки варьируется от 60 до 600 нм в зависимости от размера частицы. Соотношение внутреннего и внешнего диаметров D_i/D_C полых частиц сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ меньше по сравнению с частицами Fe (0,6 vs 0,5), что может быть связано с изменением поверхностного натяжения и плотности исходного раствора за счет добавления $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$.

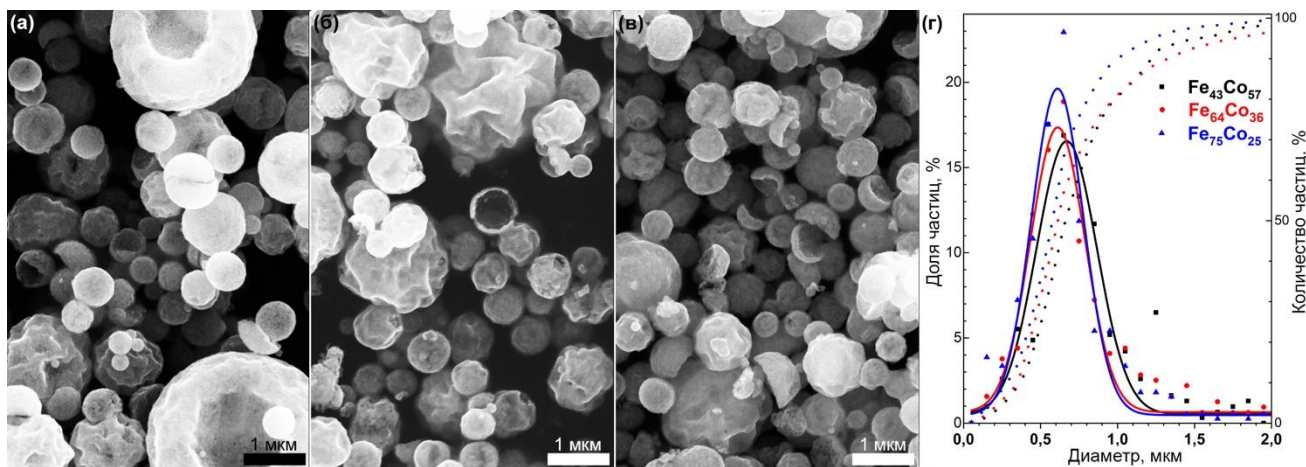


Рис. 15. Микрофотографии порошков железо-кобальт $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{57}$ (а), $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ (б), $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$ (в) и гистограмма распределения частиц по размерам (г).

Статические магнитные свойства. Намагниченность насыщения сплавов системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ зависит от их состава. Для синтезированных образцов наибольшее значение M_S (табл. 2) достигается в сплаве, содержащем 36 ат.% Co, что согласуется с литературными данными²² и превышает табличные значения Fe (21,5 – 22,0 кГс) и Co (18,0 кГс)²³. Для образца $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{57}$, в котором гамма-резонансной спектроскопией детектируется присутствие незначительного количества оксидной фазы, коэрцитивная сила H_C увеличена, в остальных случаях она составляет 250 Э, что типично для продуктов спрей-пиролиза²⁴.

Динамические магнитные свойства. Обнаружено, что увеличение содержания Co в составе сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ приводит к формированию единственного ВЧ максимума магнитных потерь (рис. 16), обусловленного естественным ферромагнитным резонансом. Образец $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$, характеризующийся высоким значением M_S , демонстрирует наибольшее значение $\mu_{ст}$ и $f_{рез}$ (см. табл. 3). Амплитуда максимума магнитных потерь достигает значения 0,9 при 10 ГГц, что примерно на 10% больше, чем у порошков $\alpha\text{-Fe}$. Небольшой сдвиг максимума магнитных потерь по частоте указывает на изменение $N_{эфф}$ частиц, которое может возникать из-за объединения частиц в агрегаты или кластеры в структуре композита.

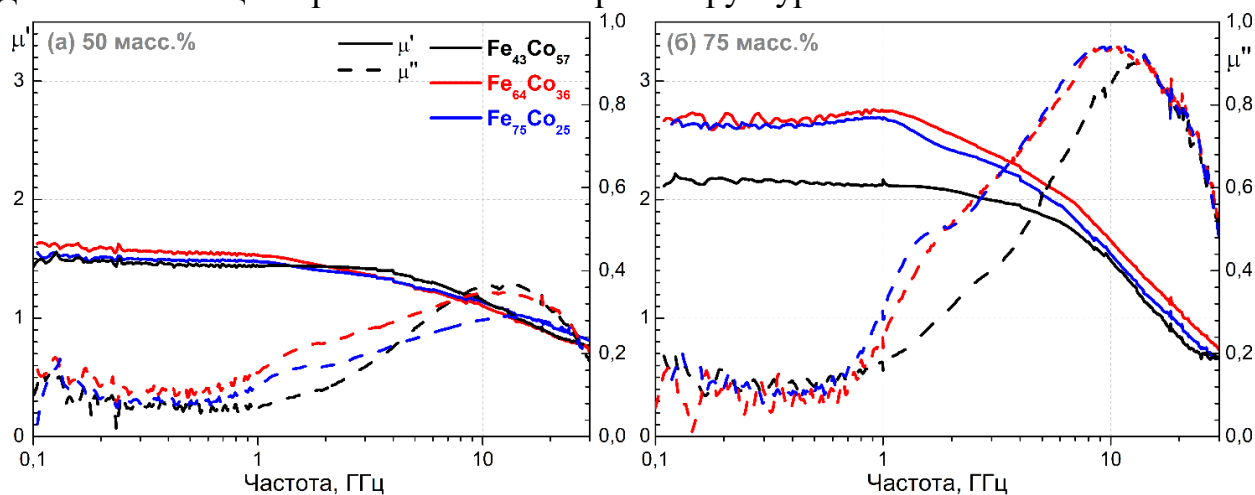


Рис. 16. Частотные зависимости комплексной магнитной проницаемости парафиновых композитов с порошками $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ (а) 50 и (б) 75 масс.%.

Таблица 3. Статические и динамические магнитные свойства композитов с $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ (75 масс.%): M_S – намагниченность насыщения; H_C – коэрцитивная сила; $\mu_{ст}$ – квазистатическая магнитная проницаемость; $f_{рез}$ – частота естественного ферромагнитного резонанса; ρ_{inc} – эффективная плотность включений, p_i – объемное содержание включений, $p_{m(i)}$ – объемное содержание магнетика во включениях.

Образец	M_S , Гс·см ³ /Г	H_C , Э	$\mu_{ст}$	$f_{рез}$, ГГц	ρ_{inc}	p_i	$p_{m(i)}$
$\text{Fe}_{43}\text{Co}_{57}$	180	368,0	2,1	17	6,2	0,31	0,21
$\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$	220	248,5	2,7	21	6,2	0,24	0,17
$\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$	210	248,5	2,6	19	6,3	0,31	0,22

²² Dobosz, I. et al. // Arch. Metall. Mater. **2013** 58(3) 663-671

²³ Sundar, R.S. et al. // Int. Mater. Rev. **2005** 50(3) 157-192

²⁴ Kosevich, A. et al. (№ 3)

Композиты с порошками $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ демонстрируют одинаково высокое значение параметра Аше ($K_A = 0,26$), что примерно на 20% больше, чем у композитов с порошками Fe. Параметр Аше приближается к значению $\frac{1}{3}$, характерному для идеального магнитного материала, обладающего свойствами тонкой пленки²⁵.

В заключении приведены основные результаты, полученные в работе.

Основные результаты и выводы

1. Получены порошки с полым сферическим частицами железа с использованием метода ультразвукового спрей-пиролиза и последующим восстановлением в водороде в диапазоне температур 350 – 500°C. 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°C, характеризуются минимальной пористостью и высокой химической чистотой. Восстановление при температуре выше 400°C 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 $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{57}$, $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{36}$ и $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$. Состав и структура порошков подтверждены при помощи гамма-резонансной спектроскопии и рентгенофазового анализа. В отличие от полых частиц железа, полые частицы железо-кобальта 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 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ параметр Аше не зависит от состава частиц и составляет 0,26. Это позволяет заключить, что полученные полые

²⁵ Осипов, А.В. и др. // Современная электродинамика. 2023 5(7) 39-57

сферические 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.

2. 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) tetrapyrrozino-porphyrazines: 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., Зе-зюлина 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.