

УДК 621.318.1

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-71-82

Получение композиционного материала на основе частиц Fe_3O_4 , плакированных наноразмерными частицами Al с помощью вращающегося магнитного поля диполей

© 2021 г. И.А. Шорсткий, Н. Яковлев

Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ), г. Краснодар, Россия

Institute of Materials Research and Engineering (IMRE), Singapore

Статья поступила в редакцию 04.03.20 г., доработана 04.11.20 г., подписана в печать 09.11.20 г.

Аннотация: Рассмотрен процесс плакирования микросферических частиц Fe_3O_4 в плотную оболочку наночастиц Al с помощью наложения вращающегося магнитного поля (ВМП) одинаково ориентированных постоянных магнитов (NN, SS). Представлена авторская установка для создания ВМП. Плакированные частицы магнетита использовали для формирования композиционного материала с плотноупакованной структурой. По полученным фотоматериалам описан переход массива частиц Fe_3O_4 из волокнистой диспергированной структуры в плотную упаковку при наложении ВМП. Получены спектры отражения, поглощения и ослабления электромагнитного излучения композиционных материалов с частицами формата «ядро–оболочка» для различных толщин материала. Установлен минимум коэффициента отражения на уровне –4,5 дБ. Сравнительный анализ спектров ослабления показал, что при наличии оболочки Al-наночастиц на микросферических частицах Fe_3O_4 в композиционном материале данный показатель снижается, в отличие от частиц без оболочки. Для объяснения спектров отражения и поглощения развивается гипотеза о влиянии плотности поверхностных зарядов в настраиваемой оболочке на изменение намагниченности частиц Fe_3O_4 . Представленный способ плакирования микрочастиц Fe_3O_4 наночастицами Al с помощью вращающегося магнитного поля позволяет создавать композиционные материалы большого размерного ряда для широкого спектра применений. Возможность формирования структуры укладки магнитоуправляемых частиц на базе разработанных установки и методики открывает новые перспективы в различных областях науки – от микроэлектронной техники до создания регулируемой фильтрации с помощью вращательного магнитного поля.

Ключевые слова: композиционный материал, магнетит, вращающееся магнитное поле, плакирование, электромагнитное поглощение, вихревой ток, массив.

Шорсткий И.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологического оборудования и систем жизнеобеспечения, рук-ль конструкторского бюро «ТехМаш» КубГТУ (350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2). E-mail: i-shorstky@mail.ru.

Яковлев Н. – докт. техн. наук, науч. сотр. Института исследования материалов и инженерии (IMRE) (138634, Singapore, # 08-03, Innovis, Fusionopolis Way, 2). E-mail: niko-y@imre.a-star.edu.sg.

Для цитирования: Шорсткий И.А., Яковлев Н. Получение композиционного материала на основе частиц Fe_3O_4 , плакированных наноразмерными частицами Al с помощью вращающегося магнитного поля диполей. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 1. С. 71–82.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-71-82.

Obtaining a composite material based on Fe_3O_4 particles coated with Al nanoparticles using a rotating magnetic field

I.A. Shorstkii, N. Yakovlev

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

Institute of Materials Research and Engineering (IMRE), Singapore

Received 04.03.2020, revised 04.11.2020, accepted for publication 09.11.2020

Abstract: The paper focuses on the process of microspherical Fe_3O_4 particle cladding into a dense shell of Al nanoparticles using a rotating magnetic field (RMF) of uniformly oriented permanent magnets (NN, SS). The author's unit for generating a rotating magnetic field is presented. Coated magnetite particles were used to form a composite material with a close-packed structure. The transition of an array of Fe_3O_4 particles from a fibrous dispersed structure to a dense packing upon applying a rotating magnetic

field is described according to obtained photo materials. The spectra of reflection, absorption and attenuation of electromagnetic radiation of composite materials with «core-shell» particles are obtained for various material thicknesses. The minimum reflection coefficient is set at -4.5 dB. According to the comparative analysis of attenuation spectra, this indicator decreases in the presence of an Al nanoparticle shell on microspherical Fe_3O_4 particles in the composite material in contrast to particles without a shell. To explain the reflection and absorption spectra, we develop a hypothesis about the effect of the surface charge density in the layered shell on the change in the of Fe_3O_4 particle magnetization. The presented method of cladding Fe_3O_4 microparticles with Al nanoparticles using a rotating magnetic field makes it possible to create composite materials of a large size range for a wide range of applications. The possibility of forming a structure of magnetically controlled particle arrangement based on the developed unit opens up new prospects in various fields of science – from microelectronic technology to the creation of controlled filtration using a rotating magnetic field.

Keywords: composite material, magnetite, rotating magnetic field, cladding, electromagnetic absorption, eddy current, array.

Shorstkii I.A. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of technological equipment and life-support systems of Kuban State Technological University (KubSTU), head of the design Bureau «TechMash» of KubSTU (350072, Russia, Krasnodar, Moskovskaya str., 2). E-mail: i-shorstky@mail.ru.

Yakovlev N. – Dr. Sci. (Eng.), research scientist of Advanced Characterisation and Instrumentation Department of Institute of Materials Research and Engineering (IMRE) of A*STAR (138634, Singapore, # 08-03, Innovis, Fusionopolis Way, 2). E-mail: niko-y@imre.a-star.edu.sg.

For citation: Shorstkii I.A., Yakovlev N. Obtaining a composite material based on Fe_3O_4 particles coated with Al nanoparticles using a rotating magnetic field. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 71–82 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-71-82.

Введение

Разработка и создание эффективных материалов-поглотителей и экранирующих материалов являются актуальной задачей нано- и микроэлектроники, радиотехники и других смежных отраслей микро- и наносистем [1]. В этом направлении перспективно получение композиционных материалов (КМ) формата «ядро—оболочка», когда ядро армируется тонким слоем частиц, свойства которых отличны от свойств ядра [2–5]. В таких КМ наблюдается возможность совмещения хороших поглощающих характеристик, малого удельного веса, небольшой толщины материала и широкого диапазона частоты поглощения. При этом важным является обеспечение однородного распределения частиц в матрице с достижением прочной межфазной связи между матрицей и армированием [6].

В качестве ядра для таких материалов обычно рассматривают металлы или магнитные материалы. Однако, к примеру, хорошо известный магнетит-поглотитель Fe_3O_4 , несмотря на его магнитные свойства, имеет ограниченный частотный диапазон полосы поглощения, что сдерживает его широкое практическое применение. Использование Fe_3O_4 в комбинации с другими материалами-металлами и материалами-диэлектриками в качестве оболочки открывает новые синергетические эффекты в виде улучшенных характеристик поглощения-отражения электромагнитного излучения (ЭМИ). Для частиц Fe_3O_4 изучен широкий спектр оболочек в виде полимерных материалов [7,

8], углеродных композитов [9, 10] или алюминиевых частиц [11].

В зависимости от природы материала оболочки применяют гидротермический способ нанесения [12], механическое измельчение [11], полимеризацию [13] или комбинацию нескольких методов. Прочная связь ядра и оболочки приводит к возникновению скин-эффекта, вызванного сильными вихревыми токами [14]. Скин-эффект — это тенденция переменного электрического тока распределяться внутри проводника. Наибольшая плотность тока достигается на поверхности и уменьшается с проникновением в глубь проводника. Для ферромагнитного проводника скин-эффект приводит к частичному ослаблению внутреннего магнитного поля и, как следствие, ухудшению комплексной проницаемости [14, 15]. Таким образом, возникает вопрос: необходима ли прочная связь ядра и оболочки при разработке композитных материалов для поглощения ЭМИ?

В данной работе предлагается простой, но эффективный метод, позволяющий осуществлять процесс плакирования микрочастиц Fe_3O_4 плотным слоем наночастиц Al на основе вращающегося магнитного поля диполей. Параллельно с этим рассматривается гипотеза о влиянии скин-эффекта на характеристики поглощения и отражения ЭМИ композитного материала, состоящего из частиц формата «ядро—оболочка».

Целью работы являются формирование композиционных материалов на основе частиц Fe_3O_4 , покрытых плотной оболочкой наночастиц Al во вращающемся магнитном поле диполей, и определение спектров отражения, поглощения и ослабления их электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне.

Методика исследований

Материалы

Объектами исследования служили микросферические частицы Fe_3O_4 со средним размером 60 ± 10 мкм. В качестве их оболочки использовали наночастицы Al со средним размером 60 ± 10 нм. Для сравнительного анализа характеристик композиционных материалов дополнительно получали КМ на основе смеси Fe_3O_4 и порошка бронзы, частицы которого представляют сплав меди и олова со средним размером чешуек от 10 до 100 мкм. В качестве основы композиционных материалов использовали парафин.

Методы

Подготовку объемных образцов КМ проводили с применением вращающегося магнитного поля (ВМП) на базе разработанной установки (рис. 1) [16]. Она состояла из стеклянной ячейки, установленной во вращающейся насадке с двумя постоянными неодимовыми магнитами (диаметр 30 мм, магнитная сила $B = 1,2$ Тл).

Процесс получения композиционного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$ (ФА) проходил в два этапа (рис. 2). Для этого в стеклянной ячейке размещали микросферические частицы Fe_3O_4 . Вокруг ячейки с помощью вращения постоянных магнитов во вращающейся насадке создавали вращающееся магнитное поле постоянных магнитов с ориентацией NN или SS. Стеклянную ячейку фиксировали для исключения возможности прокручивания. При вращении постоянных магнитов частицы Fe_3O_4 увлекались магнитным полем.

В данную систему частиц Fe_3O_4 порционно вносили наночастицы алюминия в массовом соотношении $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Al} = 90 : 10$. При NN (SS)-ориентации полюсов постоянных магнитов происходило равномерное перемешивание смеси частиц с последующим плакированием микросферических частиц Fe_3O_4 наночастицами Al. Для вовлечения в процесс всего объема смеси платформа совершала возвратно-поступательные движения по

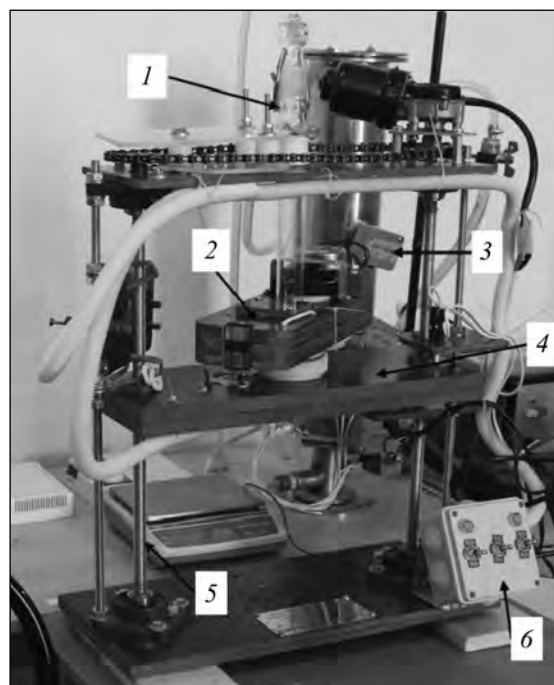


Рис. 1. Установка для создания вращающегося магнитного поля постоянных магнитов

1 – стеклянная ячейка, 2 – насадка с постоянными магнитами, 3 – шаговый двигатель, 4 – платформа, 5 – направляющие, 6 – пульт управления

Fig. 1. Unit for generating a rotating magnetic field of permanent magnets

1 – glass cell, 2 – tip with permanent magnets, 3 – stepper motor, 4 – platform, 5 – guide rails, 6 – control panel

направляющим. Процесс вращения постоянных магнитов проводили до образования видимой однородности смеси частиц.

На втором этапе меняли полярность диаметрально противоположно расположенных постоянных магнитов на NS, обеспечивая постоянное вращение, и к смеси частиц Fe_3O_4 с наночастицами Al добавляли парафин в объемном соотношении 1 : 1. Данная композиция доводилась до температуры плавления парафина с помощью спиртовой горелки с ее поддержанием до достижения необходимой однородности массы. После этого вращение постоянных магнитов прекращалось, и парафин застывал. Полученный композитный материал извлекался из стеклянной ячейки, и из него нарезались образцы размерами 23×10 мм² и толщинами от 0,8 до 5 мм с соблюдением условия совмещения направления вектора магнитного поля диполей постоянных магнитов с длинной стороной образцов.

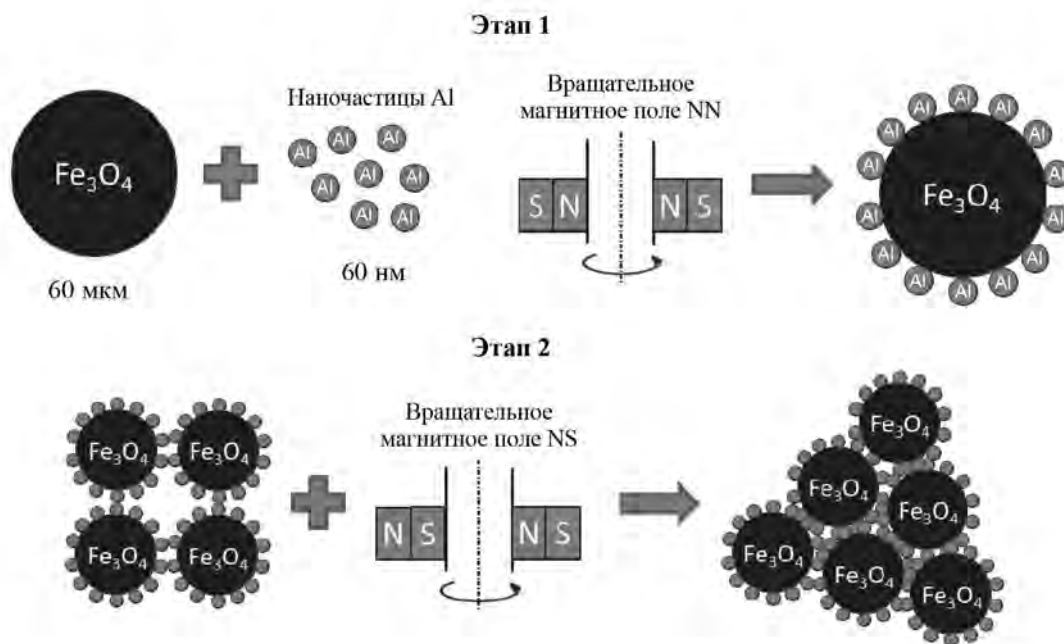


Рис. 2. Схематичное изображение этапов формирования композиционного материала

Этап 1 – плакирование ядра в установке с ориентацией постоянных магнитов NN

Этап 2 – формирование структуры плотной упаковки частиц в установке с ориентацией постоянных магнитов NS

Fig. 2. Schematic image of composite material formation stages

Stage 1 – core cladding in the unit with permanent magnet orientation NN

Stage 2 – forming a closely-packed structure of particles in the unit with permanent magnet orientation NS

Процесс изготовления композиционного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Cu—Sn}$ (FCS) на основе смеси частиц Fe_3O_4 и микрочастиц бронзы осуществляли по аналогичной с композитом FA технологии.

Фазовый состав

Для определения состава композитного материала FA использовался рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре XRD-7000 S (Zhimadzu, Япония). Рентгеновская трубка содержала медный анод с излучением CuK_α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). Диапазон углов составлял $2\theta = 5\div 80$ град, напряжение на трубке — 40 кВ, ток — 0,03 А, шаг сканирования — 0,02 град. Идентификация фаз образцов проводилась с применением базы данных порошковых дифрактограмм PDF-2 и PDF-4.

Элементный анализ

Элементный анализ композиционного материала проводили с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на базе спектрометра EDX-8000 (Shimadzu, Япония). Режимы

измерения на спектрометре EDX-8000: напряжение — 15 кВ (для легких элементов — Na, Mg, K) и 50 кВ (V, Cr, Fe, Rb, Cs); сила тока — $350\div 1000 \text{ мкА}$; коллиматор — 10 мм; время измерения пробы — 100 с; среда съемок — вакуум.

Микроструктурный анализ

Для анализа микроструктуры поверхности композиционных материалов применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM 7500 (Jeol, Япония). Режимы СЭМ-измерения: напряжение на трубке — 10 кВ, приближение — до $40\,000\times$.

Анализ поглощающих свойств

Спектры отражения и ослабления электромагнитного излучения в частотном диапазоне от 5,6 до 12,0 ГГц определяли с использованием панорамного измерителя ослабления и коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) P2-61 с индикатором Я2Р-67.

Коэффициент отражения ЭМИ для заданных

частоты и толщины КМ рассчитывался (в дБ) по формуле

$$R_L = 20 \lg |(K_S - 1)/(K_S + 1)|, \quad (1)$$

где $K_S = \sqrt{U_R - U_{in}}$ — модуль коэффициента отражения по напряжению; U_R , U_{in} — амплитуды напряжений отраженной и падающей волн.

Результаты и их обсуждение

При анализе рентгенограммы используемых микросферических частиц Fe_3O_4 (рис. 3) было

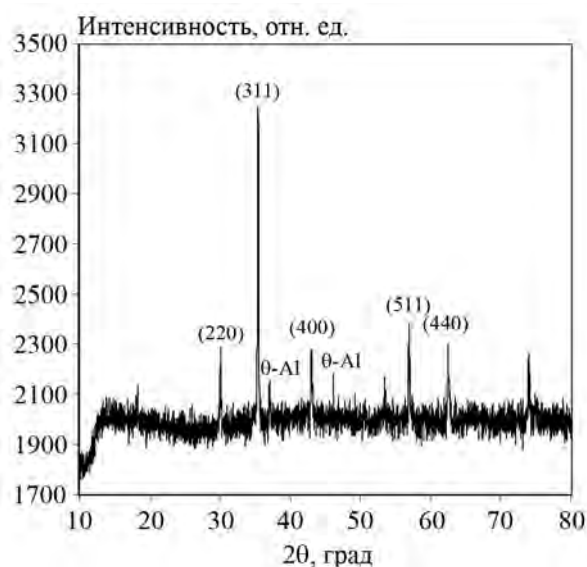


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемых частиц Fe_3O_4
Fig. 3. XRD pattern of Fe_3O_4 particles investigated

установлено, что пиковые значения угла $2\theta = 30,1; 35,40; 43,0; 56,9$ и $62,6$ град соответствуют кристаллическим плоскостям (220), (311), (400), (511), (440) в соответствии со стандартными данными магнетита JCPDS № 00-019-0629. Частицы Al были идентифицированы при значениях $2\theta = 37,5$ и $46,2$ град.

На рис. 4 представлены фотографии отдельных частиц Fe_3O_4 до плакирования и одной из них после покрытия оболочкой из наночастиц Al. С точки зрения механики процесса, плакирование частиц в массиве осуществляется за счет применения вращательного магнитного поля с полюсами магнитов NN (SS) и возникновения в нем механической силы трения между частицами. Частицы Fe_3O_4 изначально ориентировались вдоль силовых линий магнитного поля и в процессе наложения ВМП имели две оси вращения: одну, совмещенную с осью стеклянной ячейки, в центре массива, и другую, перпендикулярную ей и проходящую через центр масс массива частиц. За счет такого сложного движения Al-частицы равномерно нанесли по всей поверхности частиц Fe_3O_4 .

На втором этапе методом макросъемки было исследовано формирование морфологической структуры массива композиционных материалов FA и FCS. Движение смеси частиц во внешнем вращающемся магнитном поле с NS-ориентацией полюсов постоянных магнитов представляет собой замкнутую траекторию, напоминающую цифру 8 (см. таблицу). Происходит запаздывающее движение магнитных частиц относительно центральной оси постоянных магнитов в сторону вращения на $10-12^\circ$. Это связано с высвобождением

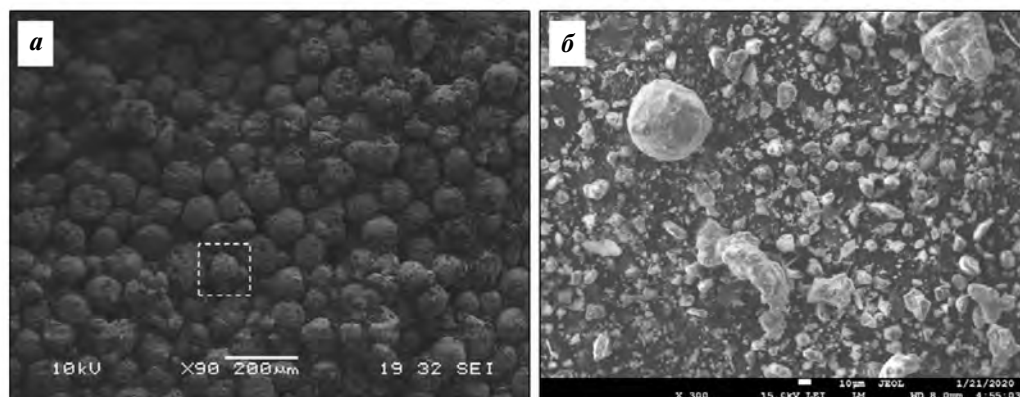
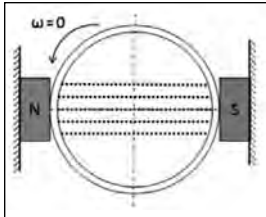
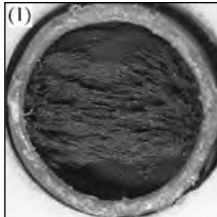
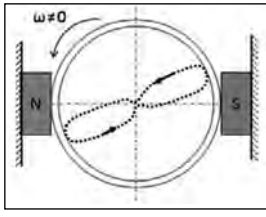
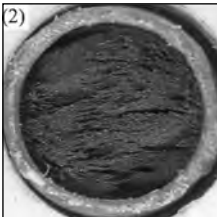
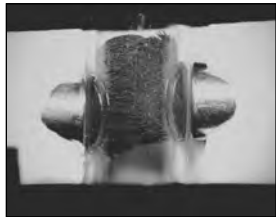
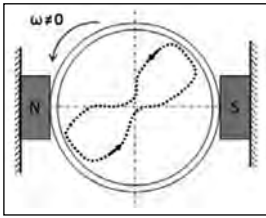
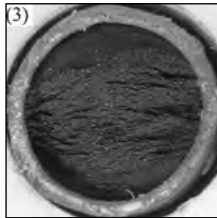
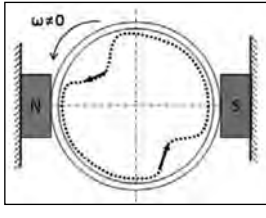
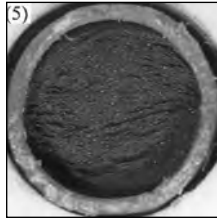
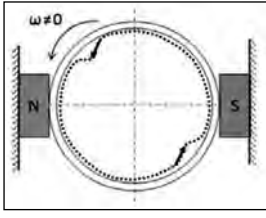
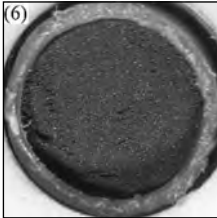


Рис. 4. СЭМ-изображения частиц Fe_3O_4 до покрытия оболочкой (а) и единичной частицы Fe_3O_4 , плакированной слоем наночастиц Al (б)

Fig. 4. SEM images of Fe_3O_4 particles before shell coating (a) and a single Fe_3O_4 particle coated with Al nanoparticle layer (b)

Динамика изменения структуры массива микросферических частиц Fe_3O_4 во вращающемся магнитном поле
 Dynamics of changes in Fe_3O_4 microsphere array structure in rotating magnetic field

Угол поворота, град	Линии упаковки частиц	Поверхностная камера	Фронтальная камера
0			
30			
60			
180			
360			

нием отдельных частиц из цепочки массива и их интеграцией в соседнюю цепочку при взаимном дипольном взаимодействии. С увеличением угла поворота основного сосуда траектория движения частиц сохраняется, однако в движение начинает вовлекаться большее количество частиц. При угле поворота 180° количество волокнистых структур сокращается и поверхность массива частиц приобретает более плотно упакованную структуру. Как показал эксперимент, нескольких оборотов постоянных магнитов достаточно для формирования

массива с равномерной по всему объему плотностью и кубически гранецентрированной плотной упаковкой частиц.

На рис. 5 показан массив частиц композиционного материала FA. На изображении отчетливо видно, что все частицы массива находятся в парафиновой матрице и представлены структурой «ядро—оболочка»: ядро Fe_3O_4 покрыто оболочкой из наночастиц алюминия (белые включения). Их усредненный элементный состав, согласно результатам анализа методом EDX, выражается как

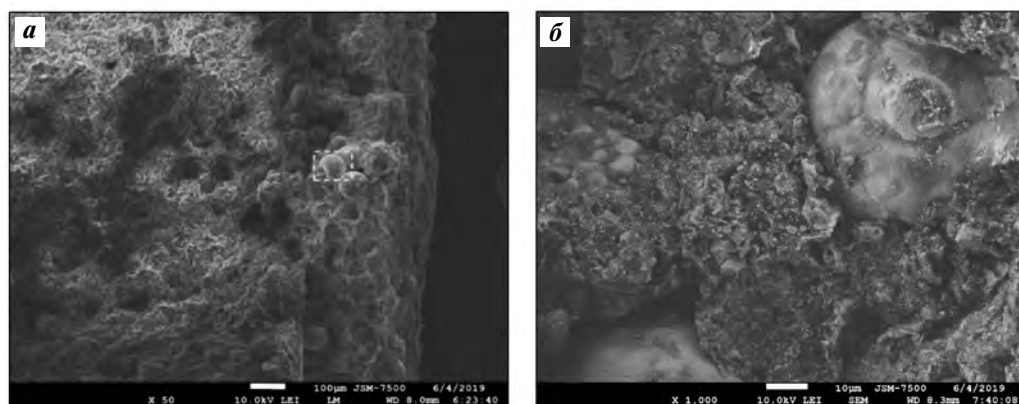


Рис. 5. СЭМ-изображения массива частиц композиционного материала FA в парафиновой матрице с частицами Fe_3O_4 , покрытыми плотным слоем наночастиц Al ($\times 50$) (a) и поверхность выделенной частицы ($\times 1000$) (б)

Fig. 5. SEM images of FA composite material particle array in paraffin matrix with Fe_3O_4 particles coated with dense Al nanoparticle layer ($\times 50$) (a) and surface of a separated particle ($\times 1000$) (б)

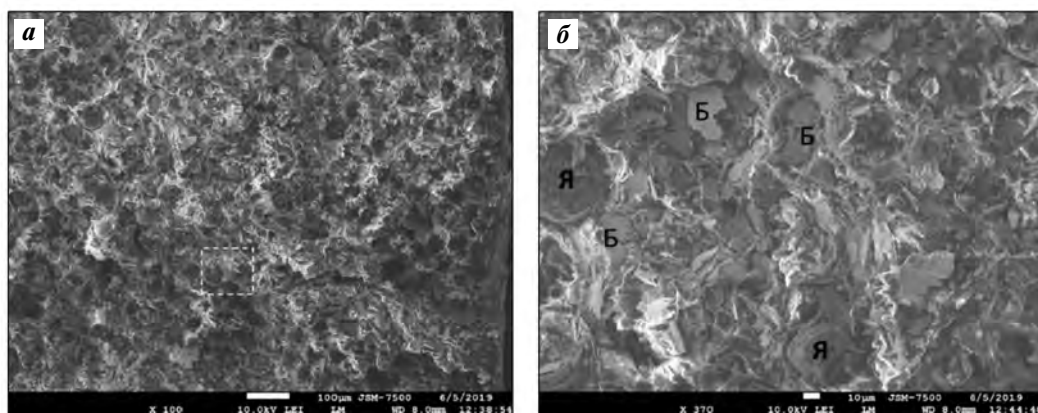


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности композиционного материала FCS в окружении чешуйчатых пластин бронзы (a) и отдельная выделенная область ($\times 370$) (б)
Я – ядро Fe_3O_4 , Б – частицы бронзы

Fig. 6. SEM image of FCS composite material surface surrounded by flaky bronze plates (a) and a separated individual area ($\times 370$) (б)

Я – Fe_3O_4 core, Б – bronze particles

$\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Al} = 89 : 11$, что хорошо соответствует тонкому слою частиц оболочки, заложенному при покрытии. Сформированный объемный массив частиц, в соответствии с механизмом воздействия ВМП [17], имеет пористую канальную структуру с порами диаметром ~ 15 мкм. Все поры заполнены наночастицами Al.

При использовании микрочастиц бронзы был получен композиционный материал FSC, поверхность которого представлена на рис. 6. На изображении отчетливо заметны тонкие пластины бронзы, хаотично расположенные в структуре материала. Учитывая положительный эффект влия-

ния на поглощающие характеристики КМ в некоторых работах с применением бронзы [18, 19], для данного КМ были получены спектры отражения и поглощения ЭМИ (приведены далее).

Намагниченность в системе композитного материала FA

Изменение магнитного потока, проходящего через массив сферических частиц, создает вихревые электрические токи. Магнитное поле этих вихревых токов совпадает с направлением вектора внешнего магнитного поля $\mathbf{B}_{\text{ext}}$. Учитывая, что толщина оболочки на несколько порядков меньше

размера микросферической частицы Fe_3O_4 , то, согласно выдвинутой гипотезе о влиянии плотности поверхностных зарядов в наслаиваемой оболочке на изменение намагниченности частиц Fe_3O_4 , по поверхности оболочки ядра также образуются токи циркуляции. При этом нами вводится допущение о наличии непрерывного слоя алюминия на поверхности частиц Fe_3O_4 .

Известно, что для сферической частицы максимальный вихревой ток течет по экватору. Построим модель микрочастицы Fe_3O_4 радиусом a , покрытой слоем наночастиц Al толщиной d , при условии, что во внешнем электромагнитном поле вектор намагниченности ядра (частицы Fe_3O_4) параллелен вектору внешнего магнитного поля ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{B}_{\text{ext}}$), а вектор напряжения ему перпендикулярен ($\mathbf{V} \perp \mathbf{B}_{\text{ext}}$) (рис. 7).

Магнитный момент токов циркуляции сферической частицы Fe_3O_4 , покрытой наночастицами Al, помещенной в магнитное поле, определяется следующим выражением [20]:

$$m = \int_0^{\pi/2} 2M\pi(a+d)^3 \sin^3 \theta d\theta, \quad (1)$$

где M — намагниченность сферической частицы от внешнего магнитного поля, Гс; a — радиус сферической частицы, м; d — толщина слоя наночастиц Al, м; θ — угол между вектором намагниченности и плоскостью окружности. При условии $\theta = 90^\circ$ ($\sin \theta = 1$) магнитный момент вихревых токов составит $m_{\text{FA}} = (4\pi/3)(a+d)^3 M$. Магнитный момент вихревого тока можно выразить через электрический потенциал [20]:

$$m = \frac{4\pi}{3} \varepsilon_0 V_{\text{скин}} a^3 \omega, \quad (2)$$

где $V_{\text{скин}}$ — потенциал зарядов на поверхности шара, В/м; ω — частота вихревого тока, Гц.

Электрическое поле сферической частицы Fe_3O_4 рассматривается как равномерно заряженный шар. Таким образом, электрическое поле на поверхности оболочки из наночастиц Al определяется выражением [20]:

$$E = \frac{a^3}{3\varepsilon_0} \frac{1}{(a+d)^3}, \quad (3)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м. С увеличением частоты внешнего электромагнитного поля СВЧ-диапазона магнитная проводимость и магнитная проницаемость материала создают сдвиг фаз между намагниченностью ча-

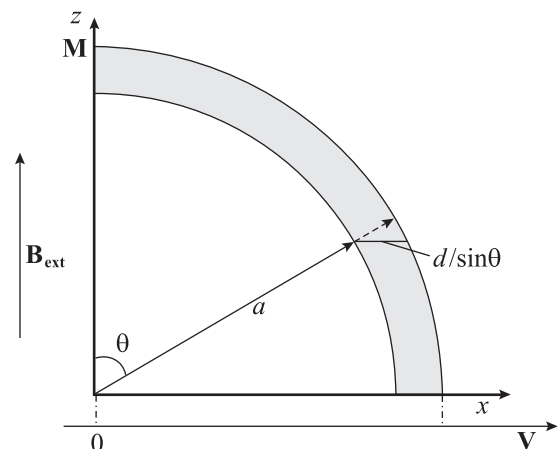


Рис. 7. Модель частицы Fe_3O_4 ,

покрытой слоем частиц Al толщиной d

Fig. 7. Model of a Fe_3O_4 , particle coated with Al particle layer of thickness d

сти и внешним переменным магнитным полем.

Магнитный момент, образованный от вихревых токов, характеризуется частотой внешнего электромагнитного излучения и радиусом оболочки. Энергия, связанная с вихревыми токами, влияет на величину магнитного момента массива частиц и тем самым обеспечивает затухание внешнего электромагнитного поля при проникновении электромагнитной волны по толщине материала. Величину затухания внешнего электромагнитного поля можно определить из уравнения толщины скин-слоя [20]:

$$\delta_{\text{скин}} = \left(\frac{\rho}{2\pi\omega\mu} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где ρ — удельное сопротивление, Ом·м; μ — относительная магнитная проницаемость.

Согласно выдвинутой гипотезе, если электрическая проводимость оболочки, которая зависит от степени сцепления наночастиц Al как с поверхностью сферической частицы Fe_3O_4 , так и между собой, характеризуется свойствами проводника, то это обеспечивает устойчивую циркуляцию вихревых токов в самой оболочке частиц Al. Для этого случая магнитный момент частиц Fe_3O_4 увеличивается, а коэффициент отражения ЭМИ снижается.

Если электрическая проводимость слоя наночастиц Al характеризуется свойствами диэлектрика, то поверхностный потенциал напряженности электрического поля диполей сферической частицы Fe_3O_4 повышается. Следовательно, ослабляется

вектор внешнего электрического поля и, как следствие, коэффициент поглощения ЭМИ.

Намагниченность в системе композитного материала FCS

Предложенная технология формирования композитного материала с помощью вращающегося магнитного поля для образца FCS не выполняет задачу покрытия сферической частицы Fe_3O_4 микрочастицами бронзы (см. рис. 6). Частицы порошка бронзы соразмерны сферическим частицам Fe_3O_4 . Вращающееся магнитное поле обеспечивает лишь равномерное распределение частиц Fe_3O_4 и частиц порошка бронзы в объеме материала, сохраняя высокую плотность упаковки частиц. Наличие частиц бронзы в КМ изменяет доменную структуру материала и влияет на дисперсию магнитной проницаемости.

Предположим, что доменная модель образца FCS состоит из домена сферической частицы Fe_3O_4 и домена чешуйки порошка бронзы (рис. 8). Чешуйка представлена в виде плоскости, у которой есть площадь и толщина.

Изолированный домен сферической частицы Fe_3O_4 во внешнем магнитном поле обладает энергией согласно выражению [20]:

$$W_1 = \frac{B_{\text{ext}}^2 a^3}{2\mu_0} - 32\mu_0 a^3 M^2, \quad (5)$$

где B_{ext} — величина индукции внешнего магнитного поля, Тл; μ_0 — магнитная проницаемость вакуума ($1,26 \cdot 10^{-6}$ Гн/м).

Изолированный домен чешуйки порошка бронзы является токопроводящим элементом в ферромагнитной среде. Если такой домен нахо-

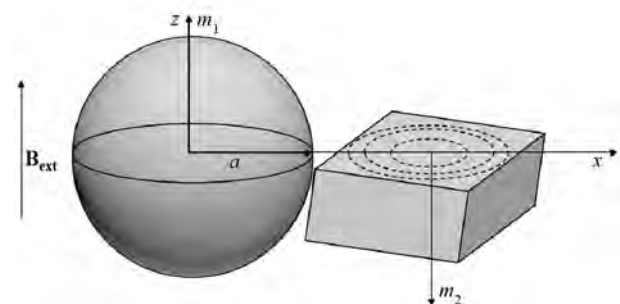


Рис. 8. Модель взаимодействия доменов сферической частицы (m_1) и домена токопроводящей чешуйки бронзы (m_2)

Fig. 8. Model of interaction between spherical particle (m_1) domains and conductive bronze flake domain (m_2)

дится во внешнем электромагнитном поле, то на его поверхности, по аналогии со сферическими частицами, возникают вихревые токи (токи Фуко) и магнитное поле этих токов всегда направлено против вызвавшей их индукции внешнего магнитного поля B_{ext} .

Это свойство токов Фуко характеризуется экранирующими свойствами от внешнего ЭМИ. Намагниченность материала FCS быстро затухает по мере проникновения амплитуды внешнего магнитного поля в глубину материала. По мере проникновения вектора напряженности внешнего магнитного поля в толщину чешуйки бронзы его амплитуда уменьшается в e раз. Толщина скин-слоя для чешуйки порошка бронзы определяется выражением (4). Таким образом, энергию потерь, связанную с энергией токов Фуко, можно найти из выражения [20]:

$$W_2 = aB_{\text{ext}}^2\omega, \quad (6)$$

где $a = \pi d^2/(3\rho)$, W_2 — потенциальная энергия токов циркуляции на поверхности чешуйчатой пластины.

Анализ спектров отражения ЭМИ

В серии экспериментов структура «ядро—оболочка» (Fe_3O_4 —наночастицы Al) характеризовалась коэффициентом отражения ЭМИ, равным $K_{\text{отр}} \approx -2,5$ дБ (см. кр. 1 на рис. 9). Далее сравнение

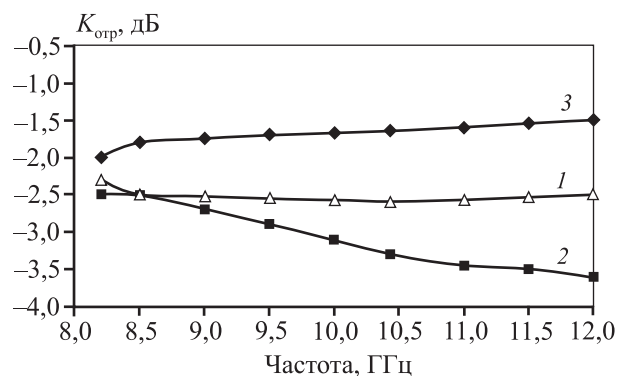


Рис. 9. Частотная зависимость коэффициента отражения для композиционных материалов толщиной 3 мм

1 — материал FA; 2 — массив гексагонально упакованных частиц Fe_3O_4 [23]; 3 — массив хаотично расположенных частиц Fe_3O_4 [21]

Fig. 9. Frequency dependence of reflection factor for composite materials up to 3 mm in thickness

1 — FA material; 2 — array of Fe_3O_4 hexagonally packed particles [23]; 3 — array of randomly located Fe_3O_4 particles [21]

коэффициентов идет по абсолютным величинам. Видно, что при добавлении наночастиц Al наблюдается повышение коэффициента $K_{отр}$ без ярко выраженного резонанса по отношению к массиву хаотично расположенных частиц Fe_3O_4 (кр. 3 на рис. 9), что может быть связано с уменьшением длины волны в материале из-за увеличения диэлектрической проницаемости.

По сравнению с отражающими характеристиками материалов из частиц Fe_3O_4 с хаотичной укладкой (кр. 3 на рис. 9) [21], плотно упакованная гексагональная структура в сочетании с Al-оболочкой композита FA (кр. 1 на рис. 9) позволила улучшить показатель $K_{отр}$ с максимумом $-2,6$ дБ в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц. Однако при сопоставлении с данными нашей предыдущей ра-

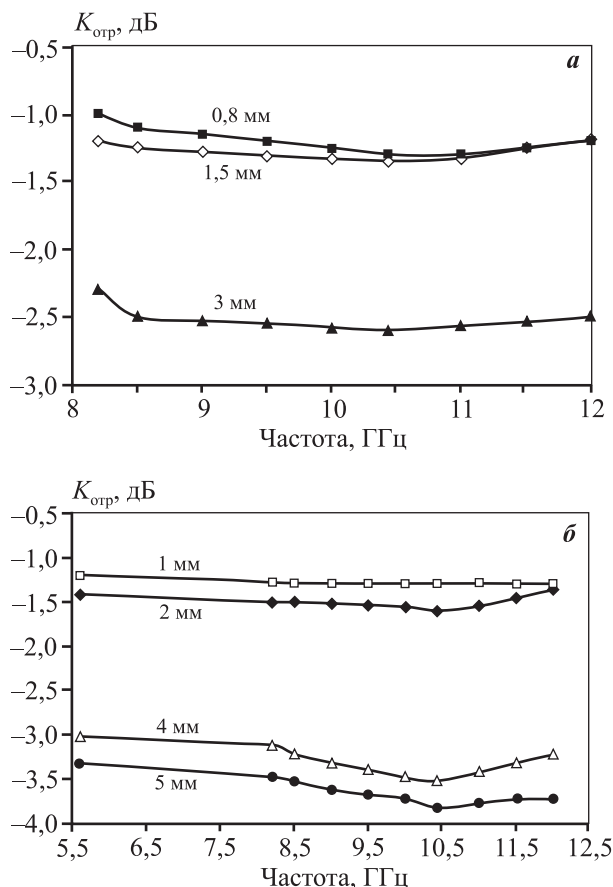


Рис. 10. Частотная зависимость коэффициента отражения для композиционных материалов FA (а) и FCS (б) Толщина материала указана около соответствующей кривой

Fig. 10. Frequency dependence of reflection factor for FA (a) and FCS (b) composite materials Material thickness is indicated near the corresponding curve

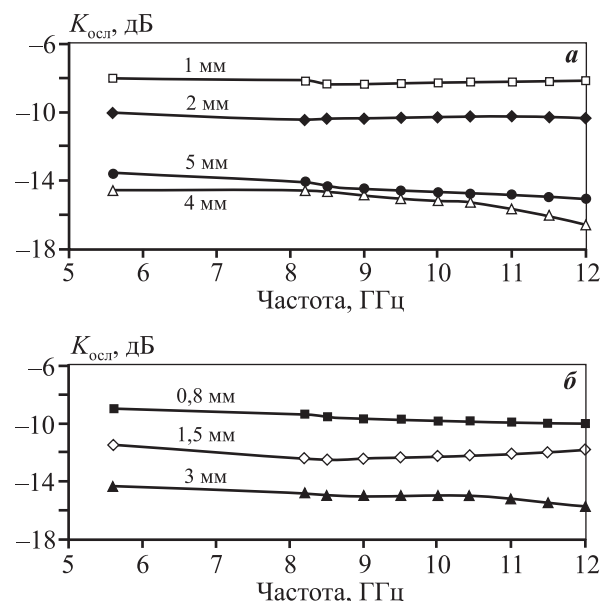


Рис. 11. Частотная зависимость коэффициента ослабления для композиционных материалов FCS (а) и FA (б) Толщина материала указана около соответствующей кривой

Fig. 11. Frequency dependence of attenuation factor for FCS (a) and FA (b) composite materials Material thickness is indicated near the corresponding curve

боты по анализу спектров отражения для гексагональной упаковки отдельных частиц Fe_3O_4 [22, 23] результаты с Al-покрытием показали меньшие значения $K_{отр}$. Таким образом, выдвинутая в настоящей работе гипотеза подтверждается с позиции характеристик спектра отражения ЭМИ.

При увеличении толщины композиционного материала FA показатель $K_{отр}$ возрастает, при этом вид частотной зависимости сохраняется (рис. 10, а). Максимальное значение $K_{отр}$ ($-2,6$ дБ) зафиксировано на частоте 10,5 ГГц для толщины материала 3 мм. Аналогичная картина представлена для композитного материала FCS (рис. 10, б), у которого максимум $K_{отр} = -3,8$ дБ наблюдается на частоте 10,6 ГГц при толщине материала 5 мм.

Анализ спектра ослабления ЭМИ

Как видно из рис. 11, а, увеличение толщины композиционного материала FCS оказало заметное влияние на величину ослабления ЭМИ (коэффициент $K_{осл}$). Однако с ростом толщины КМ более 4 мм отмечается обратный эффект — снижение показателя $K_{осл}$. Это может быть связано с потерями энергии, затраченной на формирование токов

Фуко, в результате чего амплитуда напряженности внешнего магнитного поля уменьшается по мере проникновения в глубь композитного материала, что, в свою очередь, влияет на коэффициент ослабления.

Структура композиционного материала «ядро—оболочка» ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Al}$) ослабляет ЭМИ до 14—15 дБ (см. рис. 11, б). Сравнительный анализ показал сопоставимые значения коэффициента $K_{\text{осл}}$ в структуре с наночастицами Al при толщине материала 3 мм и в КМ толщиной 4 мм с микрочастицами бронзы. Величина $K_{\text{осл}}$ говорит о том, что Al-оболочка, как результат плакирования сферической частицы Fe_3O_4 по предложенной методике, обладает токами Фуко, соразмерными с токами Фуко, возникающими в чешуйчатой токопроводящей пластинке бронзы, внедренной в ферромагнитную среду как отдельный домен.

Заключение

С помощью метода вращающегося магнитного поля диполей и установки для его реализации получены образцы композиционных материалов на основе частиц формата «ядро—оболочка». Выдвинутая в работе гипотеза о влиянии плотности поверхностных зарядов в оболочке Al на величину намагниченности ядра Fe_3O_4 апробирована изучением спектров ЭМИ композиционного материала. Полученные характеристики коэффициента отражения и погашения ЭМИ композита на основе частиц Fe_3O_4 , покрытых наноразмерными частицами Al с помощью вращающегося магнитного поля диполей, подтверждают данную гипотезу для композиционного материала FA.

Установлено, что для оценки характеристик поглощения и ослабления ЭМИ для материала FA можно использовать материал FCS как маркер путем изменения количества плоских токопроводящих чешуек порошка бронзы, внедренных в среду сферических частиц Fe_3O_4 вышеуказанным методом. Большое количество покрытых оболочкой ядер, а также пространство пор (между плоскими токопроводящими чешуйками) в композиционном материале FCS характеризуется пиковым значением коэффициента ослабления на уровне –15,9 дБ в частотном спектре 5,5—12,0 ГГц (см. рис. 11). Используя вращающееся магнитное поле диполей, основанное на взаимодействии нано- и микрочастиц, можно создавать заготовки для различных типов поглощающих материалов в

широком диапазоне частот, обеспечивая при этом дополнительные эффекты — например, процесс покрытия материалов оболочкой из наночастиц.

Литература/References

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. *Авиац. материалы и технологии*. 2012. No. 5. С. 24—30.
Kablov E.N. Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030. Aviatsonnyye materialy i tekhnologii. 2012. No. 5. P. 24—30 (In Russ.).
2. Niu M., Pham-Huy C., He H. Core-shell nanoparticles coated with molecularly imprinted polymers: A review. *Microchim. Acta*. 2016. Vol. 10. P. 2677—2695.
3. Luo F., Luo Z., Hu W., Li G., Li Y., Liu X., Wang J. Ultra-low inter-particle eddy current loss of $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ soft magnetic composites evolved from $\text{FeSiAl}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ core-shell particles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 484. P. 218—224.
4. Zhang C., Chen H., Ma M., Yang Z. Facile synthesis of magnetically recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ /molecularly imprinted TiO_2 nanocomposites and its molecular cognitive photocatalytic degradation of target contaminant. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. Vol. 402. P. 10—16.
5. Duan W., Li X., Wang Y., Qiang R., Tian C., Wang N., Du Y. Surface functionalization of carbonyl iron with aluminum phosphate coating toward enhanced anti-oxidative ability and microwave absorption properties. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 427. P. 594—602.
6. Liu Q., Cao B., Feng C., Zhang W., Zhu S., Zhang D. High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.* 2012. Vol. 13. P. 1632—1636.
7. He Z.F., Fang Y., Wang X.J., Pang H. Microwave absorption properties of PANI/CIP/ Fe_3O_4 composites. *Synth. Met.* 2011. Vol. 161. P. 420—425.
8. Cui C.K., Du Y.C., Li T.H., Zheng X.Y., Wang X.H., Han X.J. Synthesis of electromagnetic functionalized Fe_3O_4 microspheres/polyaniline composites by two-step oxidative polymerization. *J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 116 (31). P. 9523—9531.
9. Zong M., Huang Y., Zhao Y., Sun X., Qu C.H., Luo D.D. Facile preparation, high microwave absorption and microwave absorbing mechanism of RGO— Fe_3O_4 composites. *Rsc Adv.* 2013. Vol. 3 (45). P. 23638—23648.
10. Zhang T., Huang D.Q., Yang Y., Kang F.Y., Gu J.L. Fe_3O_4 /carbon composite nanofiber absorber with en-

- hanced microwave absorption performance. *Mater. Sci. Eng. B*. 2013. Vol. 178 (1). P. 1—9.
11. Zhang Z.D., Shi Z.C., Fan R.H., Gao M., Guo J.Y., Qi X.G., Sun K.N. Microwave absorption properties of Fe@Al₂O₃ nanoembedments prepared by mechanosynthesis. *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 130. P. 615—618.
12. Xuan S., Hao L., Jiang W., Gong X., Hu Y., Chen Z. A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe₃O₄ core/shell composites. *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. Art. 035602.
13. Barbey R., Lavanant L., Paripovic D., Schuwer N., Sugnaux C., Tugulu S., Klok H.A. Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties and applications. *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109 P. 5437—5527.
14. Wu L.Z., Ding J., Jiang H.B., Neo C.P., Chen L.F., Ong C.K. High frequency complex permeability of iron particles in a nonmagnetic matrix. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. Art. 083905.
15. Ding D., Wang Y., Li X., Qiang R., Xu P., Chu W., Han X., Du Y. Rational design of core-shell Co@C microspheres for high-performance microwave absorption. *Carbon*. 2017. Vol. 111. P. 722—732.
16. Шорсткий И.А. Динамическое фильтрующее устройство: Пат. 2544695 (РФ). 2013.
Shorstkii I. Dynamic filtering device: Pat. 2544695 (RF). 2013 (In Russ.).
17. Шорсткий И.А., Яковлев Н. Метод формирования материала-поглотителя электромагнитного излучения на основе магнитоуправляемых частиц Fe₃O₄. *Перспект. материалы*. 2020. No. 3. С. 49—59.
- Shorstkii I., Yakovlev N. Method for forming an electromagnetic radiation absorber material based on magnetically controlled Fe₃O₄ particles. *Perspektivnye materialy*. 2020. No. 3. P. 49—59 (In Russ.).
18. Xiaolei W.A.N.G., Xiukun B.A.O., Yinyan G.U.A.N., Ge X.U. Microwave absorption properties of submicro-composites of core-shell C/Co. *Chin. J. Mater. Res.* 2017. Vol. 31. P. 241—247.
19. Chung D.D.L. Materials for electromagnetic interference shielding. *J. Mater. Eng. Perform.* 2000. Vol. 9. P. 350—354.
20. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1984.
Vonsovskii S.V. Magnetism. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
21. You Y., Yuan H., Chen H., Shen J., Li L. Controlled fabrication and microwave absorbing mechanism of hollow Fe₃O₄@C microspheres. *Sci. China Chem.* 2017. Vol. 6. P. 740—747.
22. Shorstkii I., Yakovlev N. Synthesis of magnetically controlled Fe₃O₄ composites and their enhanced microwave absorption properties. *Mater. Res. Express*. 2019. Vol. 6. Art. 046104.
23. Shorstkii I., Yakovlev N. Method of absorbing material formation based on magnetically controlled Fe₃O₄ particles. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. Vol. 11. P. 78—84.