

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО Fe_3O_4

А. И. Горячко, С. Н. Иванов, В. Ю. Бузько

Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Статья поступила в редакцию 22 июня 2020 г.

Аннотация. Проведено исследование структурных характеристик микропорошка магнетита методом рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Определен параметр кристаллической решетки, методами Шеррера и Вильямсона-Холла рассчитаны средние размеры областей когерентного рассеяния и значение микронапряжений. Измерено удельное электрическое сопротивление на постоянном токе для микропорошка Fe_3O_4 ($\rho=0.026 \text{ Ом}\times\text{м}$). На основе магнетита изготовлены композитные образцы с различной степенью концентрации по массе (50%, 60%, 70%, 80%, 90%) и на векторном анализаторе цепей в режиме линии передачи измерены S-параметры, на основании которых рассчитаны электродинамические параметры (магнитная и диэлектрическая проницаемость), а также рассчитаны значения плотностей для изготовленных композитных материалов.

Ключевые слова: магнетит, ферритмагнетик, композитные материалы, микроструктура, электродинамические параметры.

Abstract. The structural characteristics of magnetite micropowder were studied by X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. The lattice parameter is determined, and the average sizes of coherent scattering regions and the value of microstrain are calculated by the Scherrer equation and Williamson-Hall plot methods. The direct-current resistivity was measured for Fe_3O_4 micropowder ($\rho = 0.026 \text{ Ohm}\times\text{m}$). Composite materials were fabricated based on magnetite with various degrees of concentration by weight (50%, 60%, 70%, 80%, 90%). S-

parameters were measured in the transmission line mode on a vector network analyzer. Electrodynamic parameters (magnetic and dielectric constant) and densities were calculated for the fabricated composite materials.

Key words: magnetite, ferrimagnetic, composite materials, microstructure, electrodynamic parameters.

Введение

Магнетит представляет из себя магнитный материал на основе оксидов железа (II, III), имеющий структуру шпинели с химической формулой Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) [1-4]. Благодаря своей доступности и относительно низкой стоимости природный магнетит нашел свое применение в качестве относительно дешевых пигментов [5-7], системах очистки воды [8], в качестве катализаторов [9] и др. Наличие у Fe_3O_4 магнитных свойств позволяет использовать его в медицине [10], в качестве контрастного реагента в МРТ [11], в микроэлектронике [12], в качестве мембран [13]. Однако, обладая одновременно уникальными магнитными и электрическими свойствами, магнетит используется в качестве наполнителя магнитодиэлектрических композитов. Авторами работ [14-16] были изготовлены композитные материалы на основе синтезированного Fe_3O_4 и исследованы их электромагнитные, оптические и структурные свойства. Однако, мы использовали природный магнетит, распространенность и доступность которого намного упрощает процесс изготовления композитов на его основе, применяемых в качестве радиопоглощающих материалов.

В данной работе исследованы микроструктурные характеристики и удельная электропроводность для микропорошка природного магнетита. На основе парафиновой матрицы были изготовлены композитные материалы с различной степенью концентрации магнитного наполнителя по массе. Для изготовленных композитов были исследованы значения магнитной и диэлектрической проницаемостей в диапазоне 0.015-7 ГГц.

1. Экспериментальная часть

В работе был использован измельченный природный ферритмагнитный микропорошок Fe_3O_4 производства компании Inoxia Ltd (Великобритания).

Фотографии микроструктуры порошка Fe_3O_4 были получены на растровом электронном микроскопе «JEOL JSM-7500F», а энергодисперсионный анализ выполнен с использованием приставки «INCA X-Sight».

Рентгенофазовый анализ образца проводился с использованием порошкового дифрактометра «Shimadzu XRD-7000». Образец был исследован при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 3° до 70° с шагом сканирования – 0.02°

Удельное сопротивление ρ на постоянном токе, для микропорошка Fe_3O_4 , было измерено двухзондовым методом с помощью цифрового измерителя сопротивлений Victor 187 в тefлоновой пресс форме с проводящими пуансонами, при давлении ~ 98 Мпа.

Магнитная и диэлектрическая проницаемости, рассчитанные по экспериментально измеренным S-параметрам, определялись для изготовленных композитов Fe_3O_4 /парафин с концентрацией наполнителя 50-90% (шаг 10%) по массе. Образцы были изготовлены в форме тороида с внешним 7 мм и внутренним 3.05 мм диаметрами. Измерения проводили с использованием векторного анализатора цепей «Deerace KC901V» в режиме линии передачи с использованием радиочастотного диапазона 0.015-7 ГГц.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 (а), представлена микрофотография микропорошка Fe_3O_4 . Исходя из анализа полученной фотографии, можно отметить, что образец представляет из себя микрочастицы с присутствием на поверхности фракции из более мелких частиц менее 1 мкм, подобная структура для природного магнетита описана в работе [18].

Стоит отметить, что в работе [18] порошок природного Fe_3O_4 в составе содержал примеси Si. На основании проведенного энергодисперсионного анализа для исследуемого нами Fe_3O_4 (рис. 1, б) следует, что в составе

микророшокка Fe_3O_4 отсутствуют наличие каких-либо примесей. Процентное содержание Fe и O составляет: Fe=60.97% и O=39.03%.

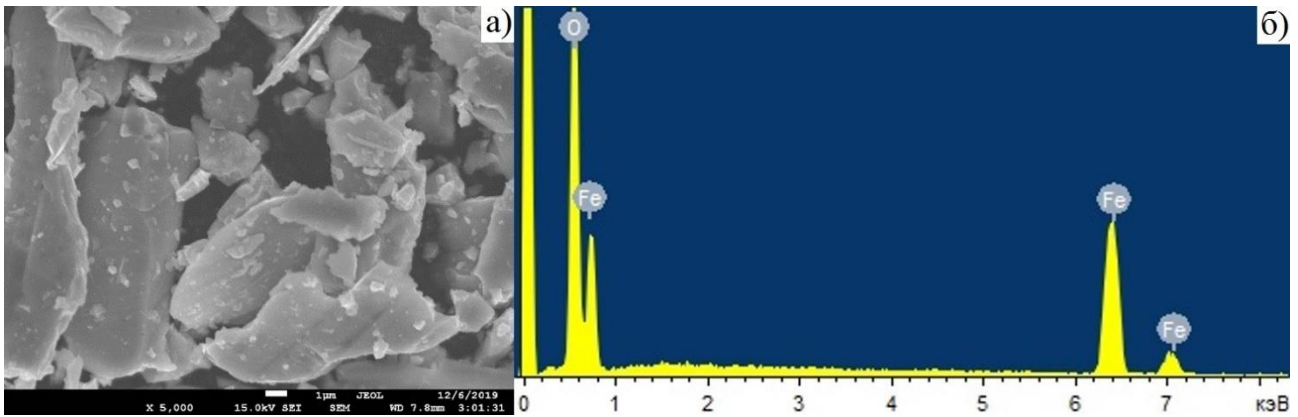


Рис.1. Фотография микроструктуры (а) и спектр энергодисперсионного анализа (б), для исследуемого порошка Fe_3O_4

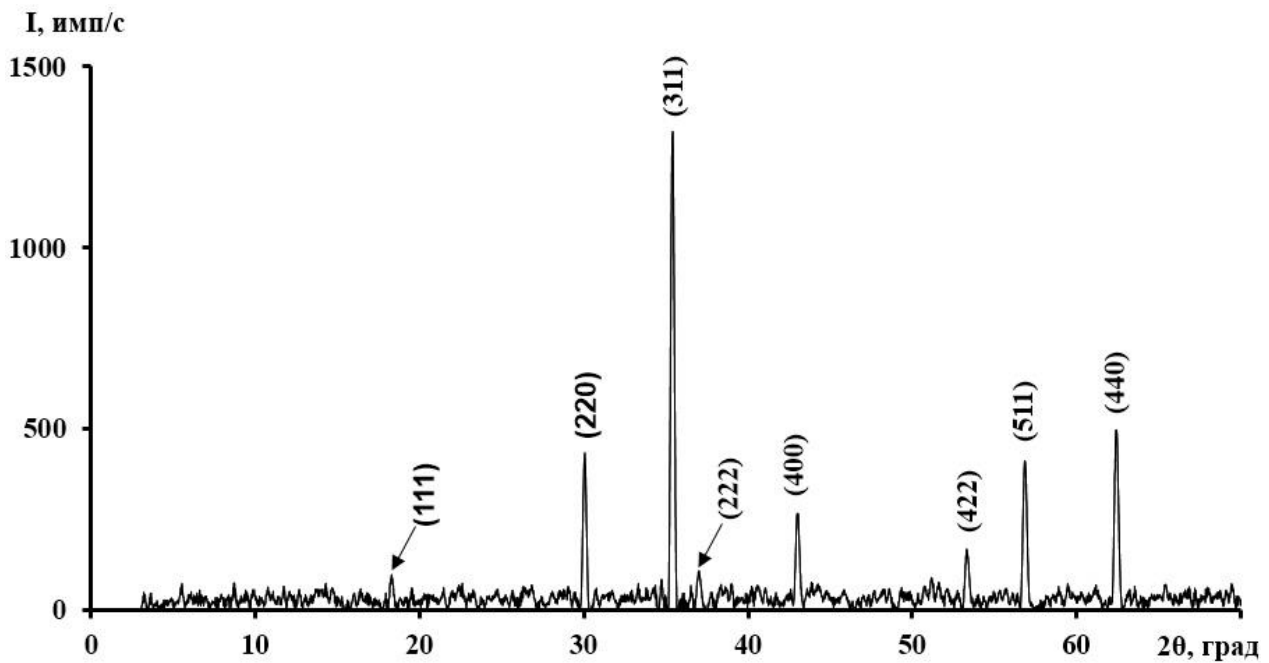


Рис. 2. Рентгенограмма исследуемого микророшокка Fe_3O_4 .

На рис. 2 представлена порошковая рентгенограмма исследуемого природного магнетита. На основании анализа рентгенограммы установлено, что порошок Fe_3O_4 имеет кубическую структуру с параметром кристаллической решетки $a=8.407 \text{ \AA}$, что хорошо коррелирует с данными Fe_3O_4 из PDF card № 01-086-1346 (8.4551 \AA). Средний размер областей когерентного рассеяния

(ОКР) - D был рассчитан из данных РФА по формуле Шеррера [19]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где $k=0.9$ – для сферических частиц; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; θ – брэгговский угол, рад; β – полуширина интегральных пиков на полувьсоте, рад.

Рассчитанное значение кристаллитов по Шерреру составляет $D = 31.79$ нм.

Расчет размеров ОКР и микронапряжений порошка Fe_3O_4 по методу Вильямсона-Холла (рис. 3), описанного в работе [20], дал следующие результаты: размеры ОКР - 32.83 нм, что хорошо согласуется со значением, полученным по формуле Шеррера, значение микронапряжений $\varepsilon = 1.07 \times 10^{-4}$.

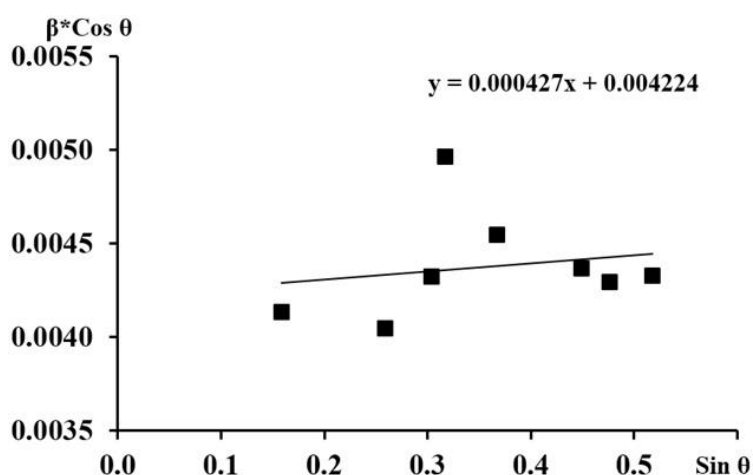


Рис. 3. График Вильямсона-Холла для исследуемого Fe_3O_4 .

Измеренное удельное электрическое сопротивление для микропорошка природного Fe_3O_4 составило $\rho=0.026$ Ом·м.

Для измерения плотности чистого порошка исследуемого магнетита использовался пикнометрический метод, а для парафина и композитных материалов на основе магнетита образцы прессовались в форме тороида с усилием 2 тонны/см² и на основании измеренных значений масс и геометрических размеров рассчитывали плотность. Данные произведенных нами расчетов приведены в таблице 1. Очевидно, что с увеличением концентрации наполнителя значительно возрастает плотность самого

композитного материала. Также стоит отметить, что измеренная пикнометрическим методом плотность исследуемого нами порошка Fe_3O_4 составляет 4.63 г/см^3 .

Таблица 1 – рассчитанные значения истинных плотностей для используемых материалов.

Концентрация порошка Fe_3O_4 в матрице, %	Плотность композита, г/см^3
0 (парафин)	0.91
50 (композит)	1.54
60 (композит)	1.79
70 (композит)	2.11
80 (композит)	2.47
90 (композит)	3.13
100 (порошок)	4.63

Значения магнитной ($\mu = \mu' + i\mu''$) и диэлектрической ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$) проницаемостей в комплексном виде для композитных материалов на основе исследуемого Fe_3O_4 рассчитывали из экспериментально измеренных значений S_{11} и S_{21} по алгоритму Николсона-Росса-Вейра, описанного в работах [21-23]. Результаты проведенных расчетов представляют из себя графики зависимостей магнитной и диэлектрической проницаемостей (действительной и мнимой частей комплексных чисел) от частоты приложенного электромагнитного поля. Анализируя графики, основное внимание уделяли изменению магнитных и диэлектрических свойств в зависимости от частоты приложенного электромагнитного поля, а также изменению магнитных и диэлектрических свойств в зависимости от концентрации наполнителя.

На рис. 4 (а, б) представлены графики зависимости μ' и μ'' для исследуемых композитных материалов в исследуемом диапазоне частот. Как видно из графиков, с увеличением концентрации наполнителя (от 50% до 90%) происходит увеличение значений μ' и μ'' . Для всех исследуемых композитов с увеличением частоты электромагнитного излучения значения μ' постепенно убывают (рис. 4, а). Для изготовленных композитных материалов с

концентрацией 50-70% наблюдается постепенное возрастание значений μ'' , и в исследуемом диапазоне частот максимального значения для μ'' не наблюдается (Рис. 4, б), однако для композитных материалов с концентрациями 80% и 90% максимальное значение μ'' смещается в низкие частоты: 2.4 ГГц для 80% и 1.65 ГГц для 90%. Следует отметить, что авторами работы [24] были получены значения электродинамических параметров для композитных материалов на основе эпоксидной смолы и порошка Fe_3O_4 в широком диапазоне частот 7-170 ГГц. На основе полученных данных в работе [24], можно заметить, что для композита с концентрацией наполнителя 60%, максимальное значение μ'' находится в диапазоне 10-15 ГГц, что выходит за пределы измеряемого частотного диапазона для используемого векторного анализатора цепей «Deerace KC901V».

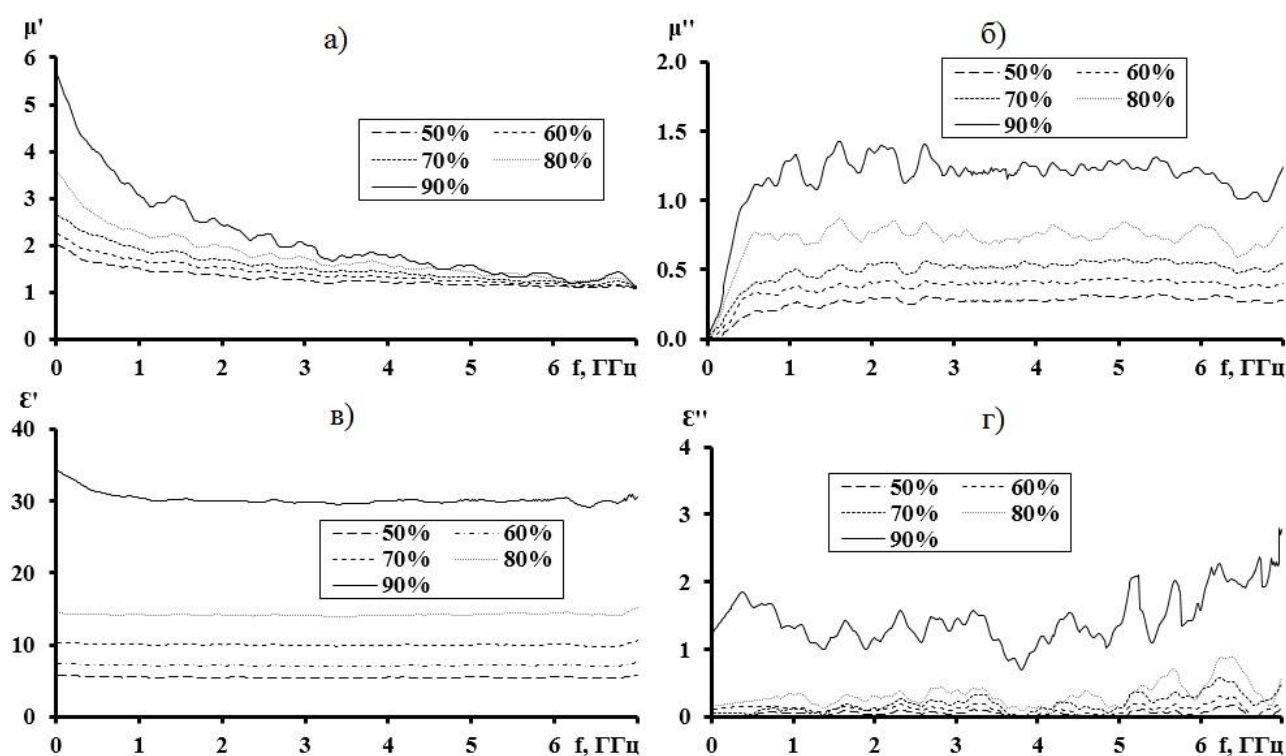


Рис.4. – Электродинамические параметры композитных материалов на основе Fe_3O_4 где: а) – действительная часть магнитной проницаемости; б) – мнимая часть магнитной проницаемости; в) – действительная часть диэлектрической проницаемости; г) – мнимая часть диэлектрической проницаемости.

Графики зависимостей ϵ' и ϵ'' для изготовленных композитов показаны на рис. 4 (в, г). Согласно экспериментальным данным видно, что с увеличением концентрации наполнителя происходит увеличение как ϵ' , так и ϵ'' для всех исследуемых образцов. Из полученных графиков видно, что значения ϵ' и ϵ'' остаются практически неизменными во всем исследуемом диапазоне частот, что говорит об отсутствии каких-либо ярко выраженных поляризационных эффектов.

Заключение

Таким образом, в результате выполненной работы были получены данные о микроструктуре микропорошка природного магнетита производства компании Inoxia Ltd. Изготовленные композитные материалы на основе используемого порошка Fe_3O_4 , обладают относительно низкой плотностью даже при высоком содержании наполнителя. На основании анализа полученных электродинамических параметров можно сделать вывод, что радиопоглощающие свойства для изготовленных образцов в основном зависят от магнитных характеристик композитного материала.

Литература

1. Blaney L. Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis, and Applications. *Lehigh Review*. 2007. No.5. P.33-71.
2. Parkinson G. S. Iron oxide surfaces. *Surface Science Reports*. 2016. Vol.71. No.1. P.272-365. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.030>
3. Iwachi, K., Kita, Y., Koizumi, N. Magnetic and Dielectric Properties of Fe_3O_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*. 1980. Vol.49. No.4. P.1328-1335. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.49.1328>
4. Hameed A., Mushtaq H. M., Hussain M. Magnetite (Fe_3O_4) - Synthesis, Functionalization and its Application. *International Journal of Food and Allied Sciences*. 2017. Vol.3 No.2. P.64-75.
5. Fahlepy M. R., Tiwow V. A., Subaer. Characterization of magnetite (Fe_3O_4) minerals from natural iron sand of Bonto Kanang Village Takalar for ink powder

- (toner) application. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol.997. P.1-7.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/997/1/012036>
6. Liang X. Xu H., Chen J., Sun J., Yang Y., Liu X. Research of mica/Fe₃O₄ pearlescent pigment by co-precipitation. *Glass Physics and Chemistry*. 2011. Vol.37. No.3. P.330-342. <https://doi.org/10.1134/S1087659611030084>
 7. Mufti N., Atma T., Fuad A., Sutadji, E. Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand. *3rd International Conference on Theoretical and Applied Physics*. October 11 2014
<https://doi.org/10.1063/1.4897129>
 8. Aredes S., Klein B., Pawlik M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*. 2012. Vol.29-30. P.208-213.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.029>
 9. He H., Zhong Y., Liang X., Tan W., Zhu J., Yan Wang C. Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Scientific Reports*. 2015. Vol.5. No.1. P.1-10. <https://doi.org/10.1038/srep10139>
 10. Lou Z., Han H., Mao D., Jiang Y., Song, J. Qualitative and Quantitative Detection of PrPSc Based on the Controlled Release Property of Magnetic Microspheres Using Surface Plasmon Resonance (SPR). *Nanomaterials*. 2018. Vol.8. No.2. 107. P.1-10. <https://doi.org/10.3390/nano8020107>
 11. Stephen Z. R., Kievit F. M., Zhang, M. Magnetite nanoparticles for medical MR imaging. *Materials Today*. 2011. Vol.14. No.7-8. P.330-338.
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70163-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70163-8)
 12. Tsai T.-H., Kuo L.-S., Chen P.-H., Lee D., Yang, C.-T. Applications of Ferro-Nanofluid on a Micro-Transformer. *Sensors*. 2010. Vol.10. No.9. P.8161-8172.
<https://doi.org/10.3390/s100908161>
 13. Tahmasebipour M., Paknahad A. A. Unidirectional and bidirectional valveless electromagnetic micropump with PDMS-Fe₃O₄ nanocomposite magnetic membrane. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2019. Vol.29. No7. P. 075014 (12pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab1dbe>

14. Kong I., Ahmad, S. Abdullah, M. Hui, D., Nazlim Yusoff A., Puryanti D. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite–thermoplastic natural rubber nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol.322. No.21. P.3401-3409. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.036>
15. Ni S., Lin S., Pan Q., Yang F., Huang K., He D. Hydrothermal synthesis and microwave absorption properties of Fe₃O₄ nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol.42. No.5. P.055004(5 pp.). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/055004>
16. Piyas S., Tahir D., Suarni Abdullah B., Fatimah S. Structural and bonding properties of honeycomb structure of composite nanoparticles Fe₃O₄ and activated carbon. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol.1317. No.1. 012058. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1317/1/012058>
17. Сайт компании Inoxia Ltd [Электронный ресурс]. (10.11.2019). URL: <https://www.inoxia.co.uk/products/chemicals/inorganic-compounds/magnetite-powder>
18. Potapova E., Yang X., Westerstrand M., Grahm M., Holmgren A., Hedlund, J. Interfacial properties of natural magnetite particles compared with their synthetic analogue. *Minerals Engineering*. 2012. Vol.36-38. P.187-194. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.030>
19. Mishra A., Mohanty T. One step synthesis of Fe₃O₄/GO nanocomposites at 100°C and its magnetic properties. *Integrated Ferroelectrics*. 2017. Vol.184. No.1. P.178-185. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1368648>
20. Chaki S. H., Malek T. J., Chaudhary M. D., Tailor J. P., Deshpande M. P. Magnetite Fe₃O₄ nanoparticles synthesis by wet chemical reduction and their characterization. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2015. Vol.6. No.3. P.035009 (6pp). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/3/035009>
21. Nicolson A. M., Ross G. F. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 1970. Vol.19. No.4. P.377-382.

<https://doi.org/10.1109/TIM.1970.4313932>

22. Chen L.F., Ong C.K., Neo C.P., et al. *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*. N-Y, Wiley, 2005. 552 p.

23. Иванов С.Н., Бузько В.Ю., Горячко А.И., Панюшкин В.Т. Электромагнитные характеристики гетеролигандных комплексов стеарата гадолиния. *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94. №8. С. 1222-1227. <https://doi.org/10.31857/S0044453720080130>

24. Ghigna T., Zannoni M., Jones M.E., Simonetto A. Permittivity and permeability of epoxy–magnetite powder composites at microwave frequencies. *J. Appl. Phys.* 2020. Vol.127. P.045102(7pp.). <https://doi.org/10.1063/1.5128519>

Для цитирования:

Горячко А.И., Иванов С.Н., Бузько В.Ю. Исследование электродинамических параметров композитных материалов на основе природного Fe_3O_4 . *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2020. №7. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.7.4>