

СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОРОШКОВЫЙ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ СВЧ ДИАПАЗОНА

Р.А. Князьков * ¹, С.Н. Старостенко¹, А.В. Артемова¹, И.В. Комаров¹, А.В. Долматов¹,
А.О. Ширяев¹, П.А. Иванов¹, А.В. Осипов¹, Д.А. Петров¹, С.А. Маклаков¹,
П.А. Зезюлина¹, Н.А. Бузников¹, С.С. Маклаков¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук, Москва, Россия*

Статья поступила в редакцию 27.08.2024
Одобрена после рецензирования 05.09.2024
Принята к публикации 18.09.2024

Аннотация

Предложен метод синтеза порошкового композитного материала из порошков металла и стекла. Синтез проводится спеканием смеси порошков стекла и карбонильного железа Р-20 в атмосфере аргона при температуре от 800 до 1000 °С, затем полученный слиток измельчается. Для обеспечения однородности композита синтез проводится в две стадии с промежуточной гомогенизацией (размолом и повторным спеканием). Стойкость стеклометаллического порошка к окислению на воздухе сравнивается со стойкостью карбонильного железа на основе данных термогравиметрических измерений. Конечный порошок с размером частиц 100-400 мкм используется для приготовления модельных композитов с парафином в качестве связующего. Материальные параметры (μ , ε) этих композитов измерены в полосе частот 0,1 - 20 ГГц. Приводится сравнение спектров отражения слоя модельного композита на металлической подложке со спектрами отражения композитов с карбонильным железом в сантиметровом диапазоне длин волн. По модели смешения Брюггемена делается оценка материальных параметров частиц порошка, по этим параметрам делается расчёт спектра отражения сплошного слоя стеклометаллического композита.

Ключевые слова: высокочастотные измерения, композитные материалы, формулы смешения, окисление железа, СВЧ магнитная проницаемость, диэлектрическая проницаемость

EDN KPFDIR

doi:[10.24412/2949-0553-2024-412-21-29](https://doi.org/10.24412/2949-0553-2024-412-21-29)

Введение

Получение материалов для СВЧ диапазона, работоспособных в окислительной среде при температурах порядка 600 - 1000 °С, является сложной научной и инженерной задачей. Одним из возможных путей получения таких материалов является образование защитных оболочек на электропроводящих или ферромагнитных частицах [1, 2]. В работе рассматриваются материальные параметры порошков, полученных сплавлением дисперсных частиц стекла с железом, и оценивается возможность образования защитной оболочки из плавленного стекла на частицах железа. На описываемом этапе исследований для упрощения условий синтеза использовалось легкоплавкое силикатное стекло.

Ниже излагается методика получения порошков гетерогенной системы железо-стекло (стеклометаллокерамики), приводится оценка их микроструктуры и стойкости к окислению на воздухе. Полученные порошки стеклометаллокерамики используются как наполнители модельных композитов на основе парафина. Образцы из модельных композитов используются для измерения частотных зависимостей материальных параметров, для аппроксимации измеренных зависимостей выбирается

* Автор, ответственный за переписку: Роман Альбертович Князьков, knyazkov@itae.ru

модель смешения, соответствующая структуре композита, по модели смешения делается оценка частотной зависимости проводимости и магнитной проницаемости частиц синтезированного порошка. Проводится сравнение эффективности однослойного сверхвысокочастотного (СВЧ) поглотителя на основе композита с порошком стеклометаллокерамики с эффективностью слоя такой же толщины из композитов с различным наполнением карбонильным железом.

Методика изготовления образцов и измерений материальных параметров

Первым компонентом сплава является карбонильное железо Р20 (средний диаметр частиц ~ 2 мкм [3]), вторым – измельченное до размера частиц менее 125 мкм (порошок просеивался через сито) натриевое медицинское обесцвеченное стекло марки МТО плотностью $2,5$ г/см³ [4].

Компоненты смеси замешивались в равных объемных долях и спекались в алундовом тигле в атмосфере аргона при температуре от 800 до 1000 °С в течение 6 ч. В результате спекания получались визуально плотные отливки стеклометаллокерамики, имеющие металлический блеск и хрупкость стекла. Далее отливки измельчались в агатовой ступке и просеивались через калиброванные сита для получения порошков желаемой дисперсности. Плотность порошка стеклометаллокерамики оценивалась пикнометрически и составляла $\sim 5,2$ г/см³.

Микроструктура полученных порошков стеклометаллокерамики оценивалась по микрофотографиям (Рис. 1)), полученным на сканирующем электронном микроскопе JEOL JCM-700.

Оценка микроструктуры порошков, полученных при однократном спекании и размоле слитка, показала наличие крупных частиц стекла без включений железа, поэтому для улучшения однородности исследуемого порошка спекание и размол (механическая гомогенизация смеси железо-стекло) проводились последовательно в две стадии.

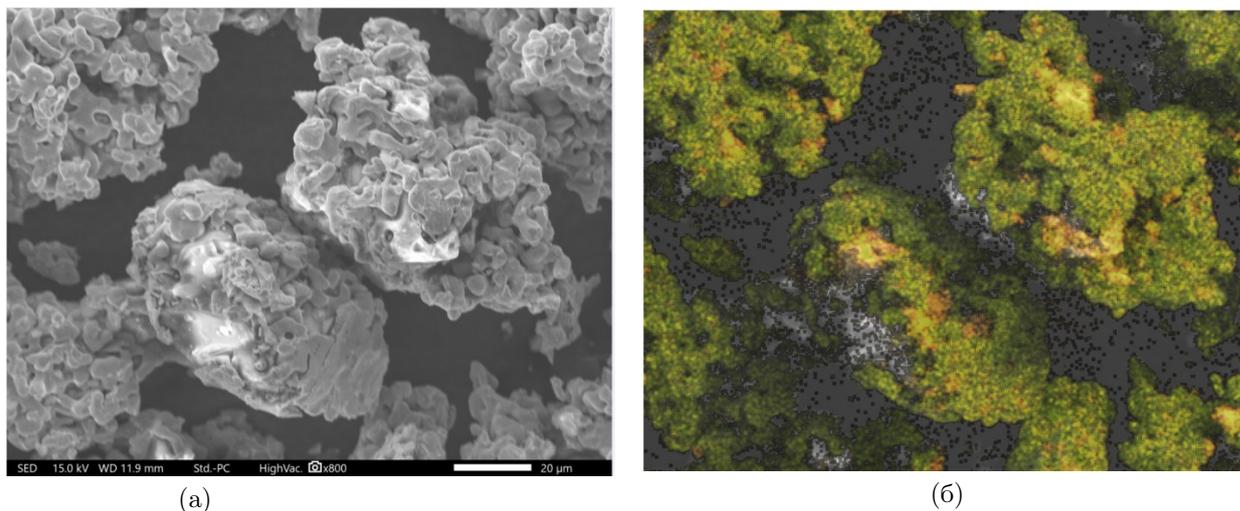


Рисунок 1 – а) микрофотография частиц порошка стеклометаллокерамики; б) распределение железа и кремния на поверхности частиц (Fe окрашено зеленым, Si - оранжевым цветом) по данным локального рентгеноспектрального анализа

Стойкость порошков к окислению на воздухе оценивалась по результатам дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA449 при скорости нагрева ~ 10 К/мин. Навески исследуемых порошков составляли $\sim 10 - 30$ мг, нагрев проводился от комнатной температуры до ~ 1000 °С. Доля окисленного железа рассчитывалась по увеличению веса образца, баланс масс рассчитывался в предположении полного окисления в соответствии с реакцией $6\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$. Температура начала реакции окисления определялась дифференцированием кривых ДТА и ТГА.

В связи с тем, что кинетика окисления обусловлена удельной поверхностью железа, которая в исследуемых порошках существенно меньше, чем у карбонильного железа, при выбранной скорости нагрева полное окисление за время измерения не могло быть достигнуто. Поэтому навеска исследуемого порошка стеклокерамики помещалась в муфельную печь и выдерживалась на воздухе при температуре 1000 °С в течение 6 часов. Доля оставшегося железа определялась по изменению массы образца так же, как и при ТГА измерениях.

Образцы модельных композитов для измерений материальных параметров изготавливались путём перемешивания полученных порошков с размером частиц менее 120 мкм в расплавленном парафине

(диэлектрическая проницаемость парафина $\varepsilon \approx 2,2$) до достижения визуально равномерного распределения частиц. Из смеси прессовались шайбы, соответствующие размерам стандартной коаксиальной ячейки 3×7 мм, толщина шайб составляла $\sim 2-3$ мм. Объёмная доля порошка стеклометаллокерамики в модельных образцах контролировалась по плотности шайб ($\rho = 2,54$ г/см³) и составляла 40 % об.

Аналогичным образом были изготовлены образцы сравнения, содержащие 20, 30 и 40 об. % карбонильного железа P20 в парафине.

Измерения диэлектрической и магнитной проницаемостей модельных композитов и образцов сравнения проводились в полосе частот 0,1 – 20 ГГц при помощи векторного анализатора цепей Keysight N5224В методом отражения прохождения [5].

Полученные результаты и их обсуждение

На Рис. 2 приведены кривые тепловыделения (кривые ДТА) и изменения веса (кривые ТГА) навесок карбонильного железа P20 и исследуемого порошка стеклометаллокерамики при нагреве на воздухе до ~ 1000 °С. Видно, что интенсивное окисление порошка железа P20 происходит (точка перегиба на кривой ТГ и максимум на кривой ДТА) при ~ 400 °С, тогда как интенсивное окисление порошка стеклометаллокерамики идет при $\sim 500-600$ °С. К 900 °С практически всё карбонильное железо P20 превращается в Fe₂O₃, а железо в порошке стеклометаллокерамики окисляется гораздо медленнее (при выбранной скорости нагрева при 900 °С неокисленным остается около 13,2 % Fe).

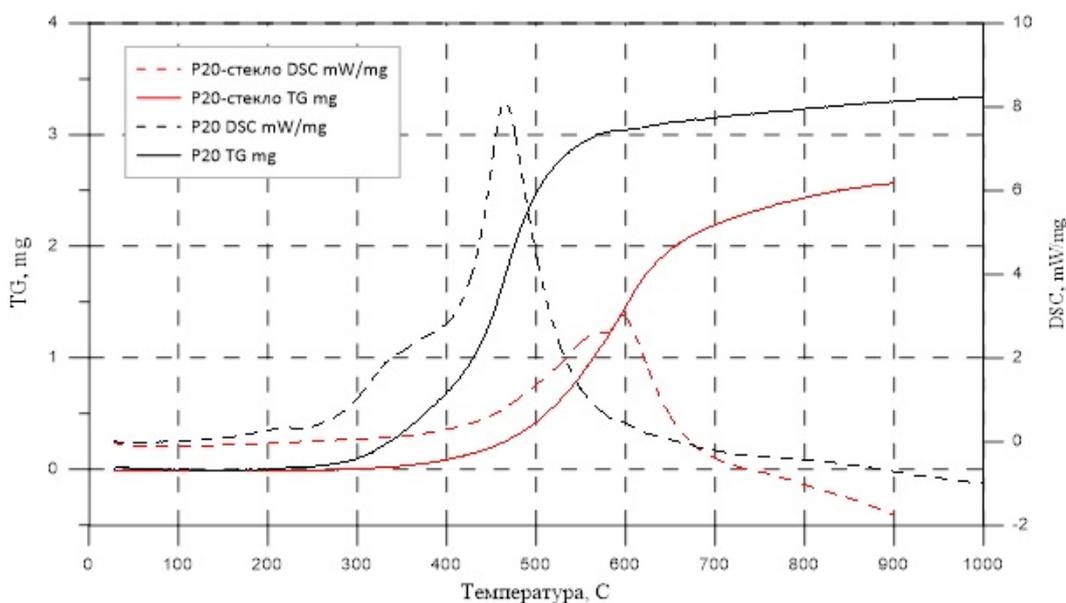


Рисунок 2 – Кривые изменения веса образца (сплошные линии) и теплового эффекта (пунктирные линии) при нагреве карбонильного железа P20 (черные линии) и порошка стеклометаллокерамики (красные линии). Кривые изменения веса образцов и тепловых эффектов пересчитаны на одинаковое весовое содержание железа (8,59 мг)

Дополнительно была оценена стойкость к окислению исследуемого порошка при длительном нагреве на воздухе. Отжиг навески порошка стеклометаллокерамики (36 мг) при 1000 °С в течение 6 ч (привес 11 мг) показал, что после отжига порошок стал немагнитным, а увеличение веса образца свидетельствует о том, что всё железо превратилось в окисел Fe₂O₃. Необходимо отметить, что по данным ДТА и ТГ интенсивное окисление карбонильного железа, химически покрытого оболочкой SiO₂, происходит при ~ 750 °С [2], поэтому можно ожидать, что при температурах ниже ~ 600 °С (Рис. 2) исследуемый порошок будет стоек к окислению длительное время.

Оценки сопротивления порошка стеклометаллокерамики, спрессованного без связующего, показывают, что полученный порошок является электропроводящим. По-видимому, это связано с отсутствием изолирующей оксидной или стеклянной оболочки на поверхности частиц. Электропроводность в сочетании с хрупкостью полученных при спекании отливок стеклометаллокерамики косвенно указывают на формирование симметричной структуры железо-стекло, то есть структуры, в которой сложно разделить компоненты на матрицу и наполнитель, что подтверждается электронной микроскопией. Из Рис. 1 видно, что сферические частицы железа в порошке стеклометаллокерамики отсутствуют, а видимое на поверхности частиц железо является лишь выходящей на поверхность частью объёмной сетки железа, так как объёмная доля железа в частицах составляет 50 %.

Вероятно, атмосфера аргона, в которой производилось сплавление порошков стекла и железа, препятствует образованию поверхностной оксидной пленки на частицах железа, что, в свою очередь, затрудняет смачивание металла стеклом, а скорость диффузионного переноса железа в область контакта частиц металла лимитируется только температурой. В результате при выбранном методе синтеза в стеклометаллокерамике формируются взаимопроникающие сетки железа и стекла, то есть формируется симметричная смесь [6]. Такая смесь представляет собой перколяционную структуру, материальные параметры которой описываются в рамках теории эффективной среды (ТЭС).

На Рис. 3 представлены измеренные частотные зависимости материальных параметров модельных композитов, содержащих 40 % об. полученного порошка, а также материальных параметров модельных композитов с железом P20, содержащих такую же объемную долю P20, как и композиты с синтезированным порошком (40 % об.), и объемную долю P20, равную объемной доле железа в композитах с порошками сплава железо-стекло (20 % об.).

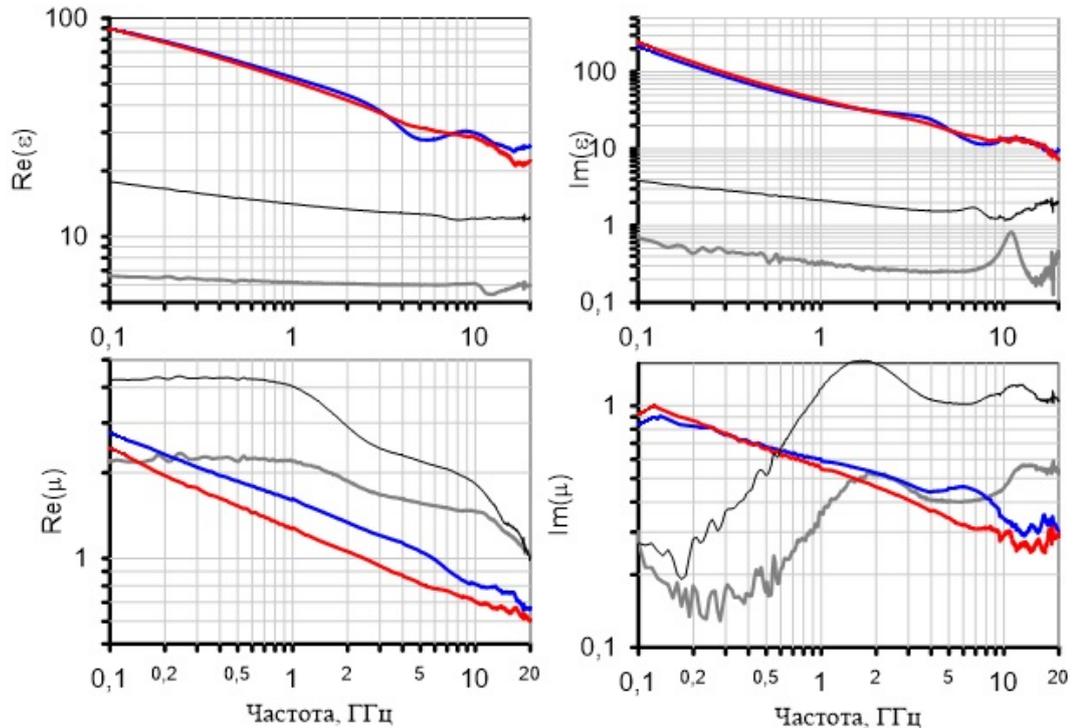


Рисунок 3 – Измеренные частотные зависимости диэлектрической ε и магнитной μ проницаемостей модельных композитов. Синие и красные линии – 40 % об. порошка стеклометалла ($\rho_{mix} = 2,54 \text{ г/см}^3$), синие линии соответствуют образцу с порошком, полученным в одну стадию (без промежуточной гомогенизации), черные и серые линии – 40 и 20 % об. железа P20, $\rho = 3,8 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$ соответственно

Привлекает внимание необычный для композитов с карбонильным железом, практически линейный в логарифмических координатах вид частотной дисперсии материальных параметров композита с порошком стеклометаллокерамики (красные и синие линии на Рис. 3). Подобный вид частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (ε'') характерен для электропроводящих композитов, то есть перколяционный тип структуры наполнителя сохраняется и при разбавлении порошка стеклометаллокерамики парафином. По-видимому, чистый неокисленный металл на поверхности частиц стеклометаллокерамики даёт хороший контакт между частицами, сохраняющийся даже при разбавлении порошка стеклометаллокерамики парафином. Похожий эффект известен для композитов с восстановленным в водороде карбонильным железом: при одинаковой объёмной концентрации композит с восстановленным железом является электропроводящим, а с исходным карбонильным железом – диэлектриком [3].

Электропроводящие композиты являются симметричной системой, наполненной проводящим компонентом выше порога перколяции, частотная зависимость материальных параметров таких композитов описывается ТЭС, простейшим случаем ТЭС является модель Брюггемана. Матричные модели смешения при непроводящем связующем (парафин) такую зависимость $\varepsilon''(f)$ не могут описать в принципе [6].

Измеренная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости модельных композитов от частоты $\varepsilon(f)$ аппроксимирована по обобщенной на эллипсоидальную форму частиц формуле

Брюггемана:

$$\frac{p(\chi_{12} - \chi_{32})}{1 + N\chi_{12} + \chi_{32}(1 - N)} = \frac{(1 - p)\chi_{32}}{1 + \chi_{32}(1 - N)}. \quad (1)$$

В этом выражении p – объёмная доля частиц порошка (компонента 1) в смеси, χ_{32} – измеренные диэлектрическая $(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)/\varepsilon_2$ или магнитная $\mu_3 - 1$ восприимчивости смеси (компонента 3), нормированные на соответствующую проницаемость парафина (компонента 2), а χ_{12} – соответствующая восприимчивость $((\varepsilon_3 - \varepsilon_2)/\varepsilon_2$ или $\mu_1 - 1$) частицы порошка.

В выражении (1) и далее компоненты смеси обозначаются индексами при соответствующих проницаемостях или восприимчивостях, компонент 1 представляет собой материал частиц порошка (стеклометаллокерамику), компонент 2 – материал связующего (парафин), компонентом 3 обозначен сам исследуемый композит.

Коэффициент деполяризации N зависит от формы частицы и аналитически рассчитывается только для эллипсоидов. Обычно форма частиц аппроксимируется эллипсоидом вращения с диаметром D и длиной оси вращения d . При форме эллипсоида, сильно отличной от шара, восприимчивость смеси определяется минимальным коэффициентом деполяризации (сравнительный вклад поляризации вдоль других осей пренебрежимо мал), соответствующим более длинной оси. Минимальный коэффициент деполяризации вытянутого эллипсоида (нити, $d > D$) и сплюснутого эллипсоида (диска, $d < D$) определяется [7] выражениями (2) и (3) соответственно:

$$N = \frac{1}{(d/D)^2 - 1} \times \left[\frac{d/D}{\sqrt{(d/D)^2 - 1}} \times \text{ArcCosh} \left(\frac{d}{D} \right) - 1 \right], \quad (2)$$

$$N = \frac{1}{2} - \frac{1}{2 - 2(d/D)^2} \times \left[1 - \frac{d/D}{\sqrt{1 - (d/D)^2}} \times \text{ArcCos} \left(\frac{d}{D} \right) \right]. \quad (3)$$

В модели Брюггемана (1) порог перколяции обусловлен только формой частиц и равен N . Модель (1) выбрана в связи с тем, что более точные модели (например, модель Сихволы и иверсно-матричная модель [6]) имеют большее число свободных параметров (2 и 3, соответственно), а исследовались образцы модельных композитов с единственной концентрацией в 40 % об. частиц стеклометаллокерамики. Очевидно, что модель тем точнее может аппроксимировать экспериментальные данные, чем больше в ней свободных параметров. Однако при ограниченном объеме экспериментальных данных, а именно при единственной концентрации синтезированного порошка в модельных композитах, выбор более сложных моделей смешения нецелесообразен, так как увеличение числа свободных параметров ведет к падению достоверности выбора модели.

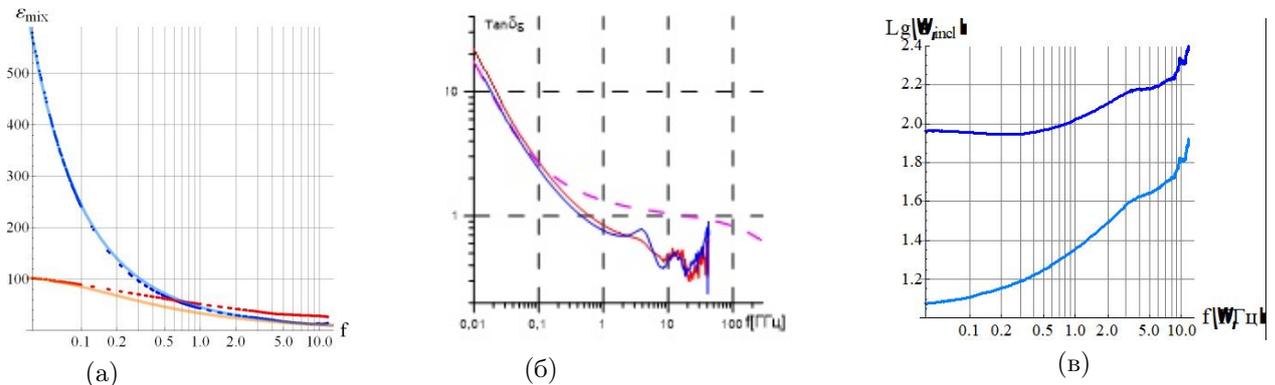


Рисунок 4 – а) Измеренная (синяя и красная линии) и аппроксимированная (голубая и оранжевая линии) по модели Брюггемана частотная зависимость ε композита с 40 % об. порошка железо-стекло; б) Измеренные (синяя линия соответствует композиту с порошком, полученным в одну стадию без промежуточной гомогенизации, красная линия – в две стадии с промежуточным помолом) и расчётная (красный пунктир) частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь модельного композита с 40 % об. синтезированного порошка; в) Рассчитанные частотные зависимости проводимости частиц порошка железо-стекло для $N = 1/3$ и для $N = 0.39$ – голубая и синяя линии соответственно

Для оценки адекватности выбранной модели смешения исследуемым композитам на Рис. 4а представлено сравнение измеренной и найденной по формуле (1) с численной минимизацией невязки между измеренными и рассчитанными частотными зависимостями диэлектрической проницаемости. При минимизации предполагалось, что проводимость частиц не зависит от частоты $\sigma_1 = const$, действительная часть диэлектрической проницаемости частиц равна единице $\varepsilon'_3 = 1$, а параметрами минимизации являлись коэффициент деполаризации N и проводимость частиц σ_1 . В результате были получены величины $\sigma_1 \approx 94 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ и $N \approx 0,39$.

На Рис. 4а представлены измеренные и рассчитанные по модели (1) при найденной проводимости и коэффициенте деполаризации частотные зависимости мнимой ε''_3 и действительной частей ε'_3 диэлектрической проницаемости модельного композита. Видно, что наибольшая невязка наблюдается по ε'_3 , эта невязка растёт с увеличением частоты от пренебрежимо малой на частотах ниже 100 МГц до $\sim 10\%$ на 10 ГГц.

На Рис. 4б представлены измеренные и рассчитанные частотные зависимости тангенса диэлектрических потерь модельного композита, S-образный вид кривых и малое расхождение между измеренными и рассчитанными величинами ε (Рис. 4а) подтверждает справедливость применения модели ТЭС (1) для описания исследуемых композитов.

Следует отметить, что обобщенная модель Брюггемана (1) является полуэмпирической, в выведенной Брюггеманом оригинальной формуле частицы имеют сферическую форму ($N = 1/3$) [6]. При выбранной величине N возможен прямой пересчёт (с точным совпадением измеренных и рассчитанных величин восприимчивостей композита $\chi_{32meas} == \chi_{32calc}$) измеренных материальных параметров композита в диэлектрическую и магнитную восприимчивости частиц χ_{12} синтезированного порошка:

$$\chi_{12} = \chi_{32} \frac{1 + (1 - N) \chi_{32}^2}{p - \chi_{32} (N - p)} \quad (4)$$

и, соответственно, диэлектрической восприимчивости χ_{32} в проводимость σ_1 частиц:

$$\sigma_1 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_1 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_2 \chi''_{12} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon''_2 \text{Im} \left[\chi_{32} \frac{1 + (1 - N) \chi_{32}}{p + (p - N) \chi_{32}} \right] \quad (5)$$

Результаты этих расчётов приведены на Рис. 4в в виде частотных зависимостей проводимости частиц порошка железо-стекло в предположении сферических частиц порошка стеклометаллокерамики ($N = 1/3$) и для найденной минимизацией величины коэффициента деполаризации ($N = 0,39$). Видно, что при $N = 0,39$ найденная точным расчётом проводимость частиц слабо растёт с увеличением частоты (Рис. 4в). Такой рост может быть связан как с погрешностью измерений материальных параметров, так и с неточностью используемой модели. Важно, что найденная величина эффективной проводимости стеклометаллокерамики оказывается примерно на $4 \div 5$ порядков ниже проводимости чистого железа. При столь низкой проводимости частиц σ_1 вклад скин-эффекта в измеренные частотные зависимости материальных параметров композитов со средним размером порошка стеклометаллокерамики $\sim 50 \text{ мкм}$ (Рис. 1) пренебрежимо мал.

На Рис. 5а представлены измеренная и рассчитанная при $N \approx 0,39$ частотная зависимость магнитной проницаемости композита, а на Рис. 5б – рассчитанная из (1) магнитная проницаемость частицы металлокерамики.

Очевидно, что чем меньше величина восприимчивости χ_{12} в формуле (1), тем ниже влияние коэффициента деполаризации на восприимчивость композита χ_{32} . Величина магнитной восприимчивости частиц порошка χ_{12} много меньше величины их диэлектрической восприимчивости, поэтому рассчитанные при $N = 1/3$ и при $N = 0,39$ частотные зависимости собственной магнитной проницаемости частиц стеклометаллокерамики практически совпадают (Рис. 5б). Можно заметить, что эти частотные зависимости близки по характеру кривых к дисперсионным зависимостям собственной магнитной проницаемости частиц карбонильного железа, приведенным в работе [8], хотя абсолютные величины проницаемости для частиц стеклометаллокерамики оказываются на порядок ниже. Это может быть связано как с разбавлением железа стеклом, так и с изменением магнитных свойств железа при переходе от монолитной сферической частицы к разреженной сетчатой структуре.

Разумеется, оценка свойств частиц стеклометаллокерамики по формулам (3, 4) является лишь грубой первичной оценкой, для уточнения величины проводимости и собственной магнитной проницаемости частиц необходимо исследовать дисперсионные зависимости материальных параметров серии композитов с широким диапазоном концентраций этих частиц. Кроме того, следует учесть, что проводимость реальной симметричной структуры обусловлена не только проводимостью компонентов композита, но и контактными явлениями, никак не учитываемыми в моделях смешения. Поэтому истин-

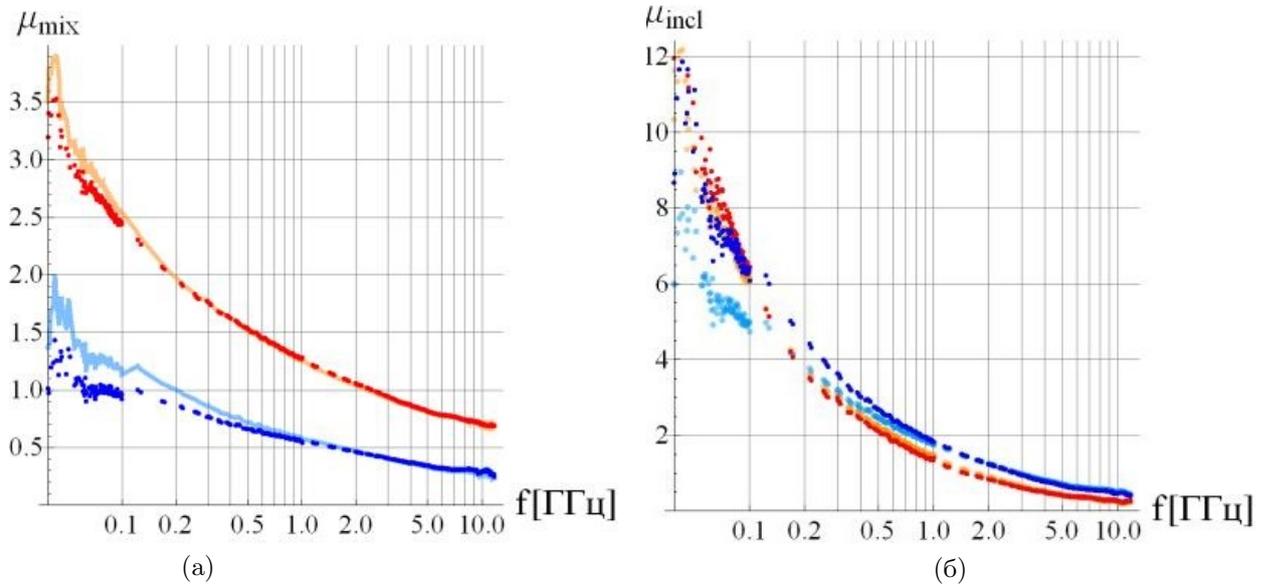


Рисунок 5 – а) измеренная (μ' - красные, μ'' - синие точки) и рассчитанная по формуле (3) магнитная проницаемость (μ' - желтая и μ'' - голубая линии соответственно) модельного композита с порошком металлокерамики железо-стекло;

б) рассчитанная по формуле (1) при $N = 1/3$ (μ'' - голубые и μ' - желтые точки) и при $N = 0,39$ (μ' - красные и μ'' - синие точки) частотная зависимость магнитной проницаемости частицы металлокерамики железо-стекло

ная проводимость синтезированных частиц или слитка сплава железо-стекло может быть существенно выше величины, определенной по модели Брюггемана $\sigma_1 \approx 94 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

Измеренные частотные зависимости материальных параметров модельных композитов (Рис. 3) позволяют сравнить эффективность синтезированного порошка железо-стекло с эффективностью железа Р20 в качестве наполнителя простейшего однослойного РПМ.

На Рис. 6 представлены расчётные спектры отражения от 1,5 мм слоя модельного композита с 40 % синтезированного порошка, а также от модельных образцов сравнения, содержащих 20, 30 и 40 % об. карбонильного железа в парафине (Рис. 3). Видно, что частота минимума отражения композита с синтезированным порошком близка к частоте минимума отражения композита, содержащего ~ 30 % об. карбонильного железа, при этом полоса поглощения по уровню минус 10 дБ оказывается за счёт избыточных потерь сужена в 1,8 раза (зелёная и красная кривые на Рис. 6). Суммарные потери в слое с порошком стеклометаллокерамики оказываются даже выше, чем в слое с равной объёмной долей (40 % об.) железа Р20 (синие и зелёная кривые описывают резонанс с более высокой добротностью, чем красная кривая).

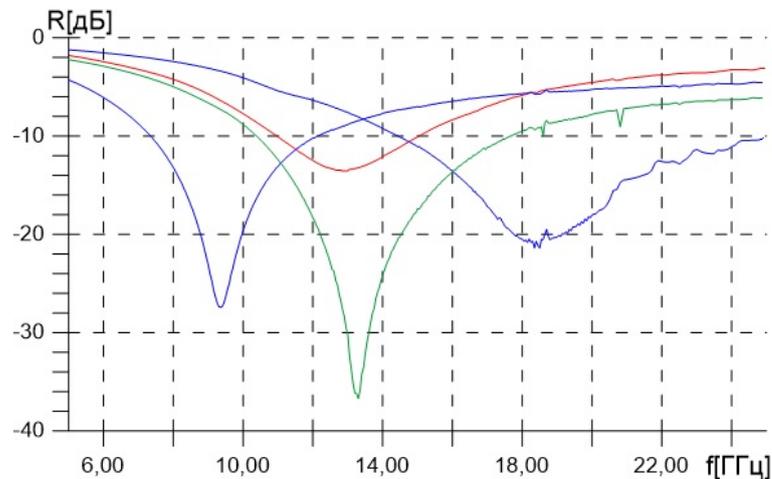


Рисунок 6 – Рассчитанная частотная зависимость коэффициента отражения на металлической подложке 1,5 мм слоя композита с 40 % об. порошка стеклометаллокерамики в парафине (красная кривая, $\rho = 2,54 \text{ г/см}^3$), а также 1,5 мм слоев с 40 % об., $\rho = 3,8 \text{ г/см}^3$, 20 % об., $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$ (синие кривые) и 30 % об., $\rho = 2,95 \text{ г/см}^3$ Р20 в парафине (зелёная кривая)

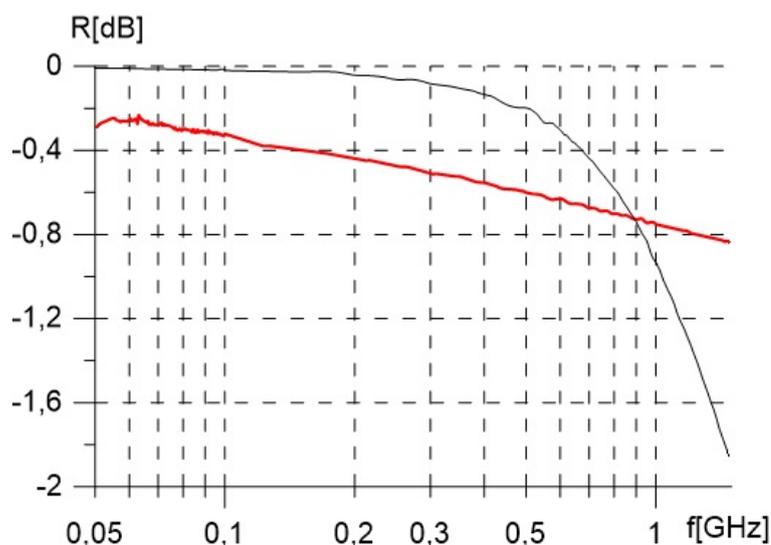


Рисунок 7 – Спектр отражения 1,5 мм слоя на металлической подложке с 100 % порошка металлокерамики железо-стекло ($\rho = 5,2 \text{ г/см}^3$, вес слоя $7,8 \text{ кг/м}^2$) – красная кривая, 2,05 мм слоя с 40 % P20 на металле ($\rho = 3,8 \text{ г/см}^3$, вес слоя $7,8 \text{ кг/м}^2$) – чёрная кривая

Таким образом, стекло в композите с железом не является пассивным балластом, а меняет как проводимость, так и магнитные свойства частицы металлокерамики (Рис. 5б) по сравнению с частицей железа.

Снижение проводимости металлокерамики железо-стекло по сравнению с чистым железом на ~ 4 порядка может позволить использовать слой такого сплава как развитый по толщине скин-слой (поглотитель полубесконечный в широкой полосе частот).

Для оценки эффективности такого подхода на Рис. 7 приведены частотные зависимости коэффициента отражения 1,5 мм слоя металлокерамики на идеально проводящей подложке и равного по весу 2,05 мм слоя с 40 % об. карбонильного железа.

Из этого рисунка видно, что на частотах ниже ~ 1 ГГц при равном весе единицы площади 1,5 мм слой металлокерамики имеет меньший коэффициент отражения, чем 2 мм слой, содержащий 40 % об. железа P20. То есть при проводимости $\sigma \approx 90 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ тонкий слой металлокерамики может использоваться как практически непрозрачный слой (поглощающая подложка с мало зависимым от частоты импедансом) в многослойных РПМ.

5. Заключение

Синтезирован порошок металлокерамики железо-стекло, имеющий существенно меньшую скорость окисления на воздухе при температуре $\sim 600^\circ \text{C}$, чем карбонильное железо, интенсивно окисляющееся уже при 450°C (Рис. 2). Меньшая скорость и более высокая температура окисления связаны, вероятно, с уменьшением свободной поверхности железа в частице стеклометаллокерамики по сравнению с чистым металлом. При этом длительный отжиг порошка при 1000°C приводит к полному окислению железа как с поверхности, так и внутри частиц стеклометаллокерамики.

Показано, что модельные композиты с синтезированным порошком имеют симметричную структуру, материальные параметры которой описываются ТЭС.

Оценочные расчёты по модели Брюггемана показывают, что синтезированный порошок имеет проводимость на ~ 5 порядков ниже, чем проводимость массивного железа. При столь низкой проводимости и размере частиц стеклометаллокерамики менее 100 мкм вклад скин-эффекта в диэлектрические и магнитные спектры композитов с такими порошками (Рис. 3) пренебрежимо мал.

Расчёты спектров отражения по измеренным частотным зависимостям материальных параметров модельных композитов с порошком стеклометаллокерамики и карбонильным железом показывают, что при толщине слоя 1,5 мм, частоте минимума отражения ~ 13 ГГц, уровне отражения минус 10 дБ и плотности на 16 % ниже, чем композит с 30 % об. железа P20, материал с порошком стеклометаллокерамики обеспечивает полосу поглощения почти вдвое уже (4,0 ГГц, против 7,8 ГГц, см. Рис. 6).

В то же время сплошной слой стеклометаллокерамики за счет пониженной по сравнению с чистым металлом проводимости (Рис. 4в) имеет при одинаковом весе слоя заметно меньший коэффициент

отражения на частотах ниже ~ 1 ГГц (Рис. 7) по сравнению с композитом с 40 % об. железа Р20. Поэтому сплошной слой стеклометаллокерамики представляется перспективным в качестве прилегающего к металлу слоя в материалах для СВЧ диапазона.

Список литературы

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Волков В.Л., Сыркин В.Г., Толмасский И.С. Карбонильное железо. М.: Металлургия, 1969.
- [4] ГОСТ 19808-86 Стекло медицинское. Марки.
- [5] Nicolson A. M.; Ross G. F., Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques. *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, vol. IM-19, No. 4, 377–382.
- [6] Старостенко С.Н., Розанов К.Н., Лагарьков А.Н., Модели смешения бинарных гетерогенных систем, *Физика металлов и металловедение*, 2021, т. 122, № 4, с. 1–23.
- [7] Moroz. A. Depolarization field of spheroidal particles. *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 26, p. 517-527, 2009.
- [8] Osipov A. V., Rozanov K. N., Simonov N. A., Starostenko S. N., Reconstruction of intrinsic parameters of a composite from the measured frequency dependence of permeability, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 14, no. 41, 21 October 2002, pp. 9507-9523.

GLASS-METAL POWDER FERROMAGNETIC MATERIAL FOR USE IN COMPOSITES, INTENDED FOR MICROWAVE RANGE

R.A. Knyazkov^{*1}, S.N. Starostenko¹, A.V. Artemova¹, I.V. Komarov¹,
A.V. Dolmatov¹, A.O. Shiryaev¹, P.A. Ivanov¹, A.V. Osipov¹, D.A. Petrov¹,
S.A. Maklakov¹, P.A. Zezyulina¹, N.A. Buznikov¹, S.S. Maklakov¹

¹ Institute for Theoretical and Applied Electromagnetics of RAS, Moscow, Russia

* knyazkov@itae.ru

Abstract

A technique to synthesize a composite powder comprised of metal and glass is proposed. The composite is obtained by sintering at 800 до 1000 ° C in argon flow of glass and carbonyl iron powders. The synthesis is performed in two stages with an intermediate sintering and milling. The powder stability to oxidation while heating in air is compared with that of pure carbonyl iron powder. The obtained glass-metallic powder with the size about is 100-400 mcm was used to fill paraffin-bound composites. Complex permittivity and permeability of these composites were measured in the frequency band 0,1 - 20 GHz. The X-band reflectivity spectra of the composites are compared with that of similar composites with carbonyl iron. Constitutive parameters of a glass-metallic particle are retrieved applying the Bruggeman mixing model, the retrieved parameters are used to calculate the reflectivity spectrum of a shorted glassmetallic layer.

Key words: microwave measurements, composite materials, mixing formulas, iron oxidation, microwave permeability, permittivity