

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра магнетизма

Влияние вязкости несущей жидкости на магнитные  
свойства феррожидкостей

Дипломная работа  
студентки VI курса  
Красильниковой Д.Е.

Научный руководитель:  
д. ф.-м. н. Перов Н.С.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Зав. каф. магнетизма

д.ф.-м.н., профессор Перов Н.С.

Зав. кафедрой магнетизма:

д. ф.-м. н. Перов Н.С.

## Оглавление

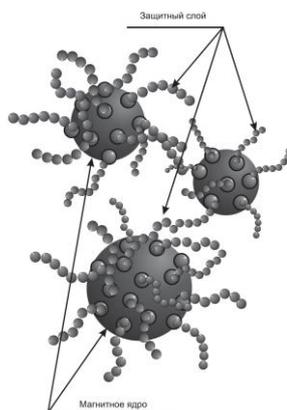
<b>1.ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
1.2 История и применение феррожидкостей.....	4
1.3 Цель настоящей работы.....	5
<b>2. ФЕРРОЖИДКОСТИ И ИХ ОСОБЕННОСТИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....</b>	<b>6</b>
2.1 Что такое феррожидкость? .....	6
2.2 Синтез наночастиц феррожидкостей.....	6
2.3 Структура феррожидкостей.....	8
2.4 Магнитные свойства феррожидкостей .....	12
2.5 Магнитовязкостный эффект в феррожидкостях .....	18
2.6 Релаксационные процессы в феррожидкостях .....	22
<b>3. ОБРАЗЦЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....</b>	<b>28</b>
<b>4.МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....</b>	<b>30</b>
<b>5. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>32</b>
5.1 Магнитные свойства феррожидкостей.....	31
5.2 Релаксационные процессы в ФЖ при различной напряженности магнитного поля.....	34
5.3 Влияние температуры на релаксацию магнитного момента в ФЖ.....	38
<b>6. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....</b>	<b>43</b>
<b>7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>45</b>

# 1. Введение

Феррожидкости (ФЖ) относятся к классу магнитореологических материалов, которые способны обратимым образом изменять свои свойства под воздействием внешнего магнитного поля.



ФЖ – материал, содержащий однодоменные частицы со средним размером от 3-10 нм и более, диспергированные в органической или неорганической жидкой среде (воде, толуоле, керосине и т.п.). ФЖ подразделяются на ионные и стабилизированные, в зависимости от способа стабилизации магнитного наполнителя в несущей жидкости. В ионных ФЖ частицы за счет электростатического отталкивания находятся во взвешенном состоянии, а в стабилизированных ФЖ, как правило, стабилизируются при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ), в качестве которых часто используется олеиновая кислота. [1]



Схематическое изображение частиц в магнитной жидкости

Молекула олеиновой кислоты обладает полярной головкой и нейтральным хвостом. Во время стабилизации коллоида молекулы олеиновой кислоты за счет хемосорбции закрепляются на поверхности магнетитовой частицы, при этом нейтральные концы обращены в жидкость-носитель. Такая комбинация магнитных частиц с ПАВ обеспечивает стабильное состояние феррожидкости длительный период времени - до нескольких лет.

## **1.2 История и применение феррожидкостей.**

Впервые феррожидкости были получены в 60-х годах. С тех пор магнитные жидкости и возможности их применения активно исследуют в области биомедицины, химии (синтез), физики, инженерии. Одно из открытий в области биомедицины было сделано Крисом Сапроком (Chris Suprock), инженером компании Suprock Technologies. Он разработал устройство, которое использует феррожидкость, чтобы имитировать работу живого сердца. Команда изобретателя трудится над прототипом, который будет сочетать несколько подобных устройств, чтобы предоставить полноценную замену человеческому сердцу, не используя при этом механических деталей и двигателей.

Так же феррожидкость является идеальным средством для транспортировки лекарств в отдельные участки тела. Это используется, например, при химиотерапии — мощном средстве борьбы с онкологическими заболеваниями ряда органов. Магнитные жидкости способны доставить препараты точно по назначению, не подвергая риску остальные органы. Транспортировка лекарств — перспективная, но не единственная область применения ферромагнитных жидкостей в медицине. Многие ученые утверждают, что подобные вещества могут быть использованы для изоляции язв, лечения методом гипертермии и защиты зрения. Что касается изобретений в области инженерии, то они открыли множество применений для ФЖ. Один из примеров — это использование феррожидкости для увеличения магнитной индукции в области размещения катушек электродинамических громкоговорителей. В данном случае магнитная жидкость позиционируется внутри прибора посредством магнитного поля, генерируемого постоянным магнитом. Этот способ применения на сегодняшний день является широко используемым. Однако магнитное поле может служить не только фиксатором магнитной жидкости, при помощи магнитного поля можно также изменять свойства жидкости и контролировать ее движение.

В настоящее время наибольшее распространение получили магнитожидкостные герметизаторы для подшипников и смазочных узлов. Действие герметизатора основывается на образовании и удержании кольцевого слоя магнитной жидкости на вращающемся или аксиально перемещающемся валу в зоне сильного магнитного поля, формируемой постоянными магнитами и ферромагнитными концентраторами поля. Магнитожидкостные герметизаторы имеют ряд важных преимуществ перед известными уплотнительными устройствами. Это прежде всего малый момент трения, самовосстановление уплотняющей способности при прорыве, отсутствие износа и возможность подпитки уплотняющего кольца жидкости без разбора конструкции узла. Магнитожидкостные уплотнители широко используются в вакуумной технике применительно к задачам космической техники и полупроводниковой технологии.[2]

Также хочется отметить, что магнитные наночастицы магнетита, которые входят в состав магнитной жидкости, являются одним из наиболее объектов изучения биоминералогии, так как они играют важную роль в ряде биохимических реакций в биологических объектах. Исследованию таких магнитных наночастиц (магнитных жидкостей) уделяется значительное внимание и в связи с разработкой технологий создания магнитных носителей информации высокой плотности, магнитных сенсоров, изучением влияния магнитных полей на биологические организмы. [3]

**1.3 Цель настоящей работы** состоит в исследовании влияния метода синтеза ФЖ на их магнитные свойства, а именно:

- 1) Сравнение магнитных свойств ФЖ на основе магнетита и керосина с различными массовыми концентрациями магнетита при комнатной и низкой температуре.
- 2) Изучение магнитных свойств ФЖ с различными несущими жидкостями при комнатной и низкой температуре.
- 3) Сравнение свойств композитных магнитных систем в твердом и жидком состоянии.
- 4) Сравнение результатов релаксационных процессов в ФЖ при различной температуре.

## 2. Феррожидкости и их особенности (литературный обзор)

### 2.1 Что такое феррожидкость?

Внешне ФЖ выглядит как очень густая маслянистая жидкость, благодаря высокому коэффициенту поверхностного натяжения напоминающая зеркало. Но только до тех пор, пока к ней не будет приложено направленное перпендикулярно к ее поверхности магнитное поле. Тогда мельчайшие частички ферромагнетика, взвешенные в этой жидкости, выстраиваются вдоль силовых линий этого поля, образуя объемные фигуры.

В состав феррожидкости входит основа – органическая жидкость (это может быть вода, масло, любой органический растворитель), поверхностно-активное вещество (для обеспечения устойчивости жидкости) образующее защитную оболочку вокруг частиц и препятствующее их слипанию из-за Ван-дер-Ваальсовых или магнитных сил, и сами наночастицы ферромагнетика – мельчайшие (порядка 10 нм) магнитные частицы. Свойства этой жидкости в обычном состоянии ничем не отличаются от свойств других коллоидных взвесей, по своим же магнитным свойствам она превосходит любые другие жидкости во много раз. В присутствии магнитного поля меняются механические свойства феррожидкости. После того, как магнитное поле перестает действовать на ФЖ, она полностью восстанавливается, показывая высокую стабильность. В отличие от естественных ферромагнетиков, она полностью размагничивается при снятии магнитного поля. [3]

### 2.2 Синтез наночастиц феррожидкостей

Впервые методика получения стабилизированного коллоидного раствора магнетита была предложена в конце 30-х годов Элмором. В последнее время такие жидкости получают методом конденсации при осаждении магнетита щелочью из водных растворов солей двух- и трехвалентного железа. В результате получают магнитные жидкости, вязкость которых при намагниченности насыщения 50 – 60 кА/м может быть сравнима с вязкостью воды в отсутствие магнитного поля. Полидисперсность магнетитовых частиц, полученных описанным способом, описывается колоколообразной функцией распределения (распределение Гаусса) частиц по размерам с шириной распределения порядка среднего размера частиц (около 10 нм). В качестве примера на рисунках 1 и 2 представлены электронные фотографии частиц двух образцов МЖ, из которых видно, что дисперсные частицы имеют форму, близкую к сферической.

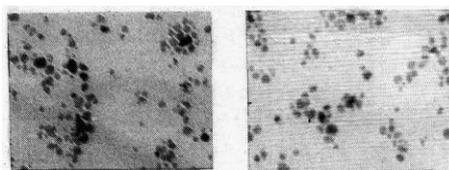


Рисунок 1.

Рисунок 2.

Электронные фотография частиц МЖ

Ряд способов синтеза наночастиц феррожидкостей описаны в работе Мурадовой Айтан «Получение наночастиц оксидов железа с заданным размером для терморегулирующих покрытий и магнитных жидкостей». [4]

В данной работе были использованы следующие методы получения наночастиц  $Fe_3O_4$ : сонохимический метод и метод старения. Изменяя условия проведения химических реакций в данных методах, можно получать наночастицы с необходимым размером.

На первом этапе работы наночастицы  $Fe_3O_4$  получали сонохимическим методом в водно-спиртовой смеси в различных объемных соотношениях. В результате было выяснено, что при использовании в качестве среды смеси этилового спирта и воды в объемном соотношении 20:80, в ходе эксперимента получались наночастицы  $Fe_3O_4$  со средним размером 23 нм с кубической формой (рис. 3, с). Изменяя соотношение этилового спирта и воды до 50:50, получали наночастицы  $Fe_3O_4$  с размерам в диапазоне от 5 до 30 нм с кубической и стержнеобразной формами (рис.3, а).

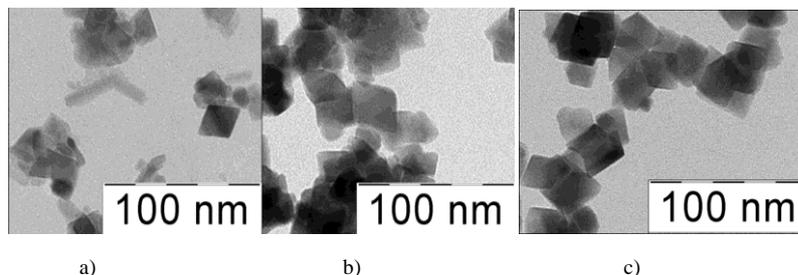


Рис. 3 ПЭМ микрофотографии наночастиц  $Fe_3O_4$ , синтезированных сонохимическим методом при объемном соотношении этилового спирта /  $H_2O$ : **a** – 50/50, **b** – 0/100, **c** – 20/80

Еще один метод получения наночастицы  $Fe_3O_4$  с размером более 30 нм, который использовался в работе Мурадовой Айтан - это метод старения. Данный метод был разделен на два этапа. На первом этапе проводилось осаждение  $Fe(OH)_2$  из водного раствора соли  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в диапазоне концентраций 0.02-0.1 М при различных температурах реакционной среды. На втором этапе работы осадок подвергали термостатированию в течение длительного времени при различных температурах.

В результате было установлено, что важным фактором, определяющим размер и размерное распределение наночастиц  $Fe_3O_4$ , является не только температура реакционной среды в процессе старения осадка  $Fe_3O_4$ , но и температура в процессе осаждения  $Fe(OH)_2$ . (рис.4)

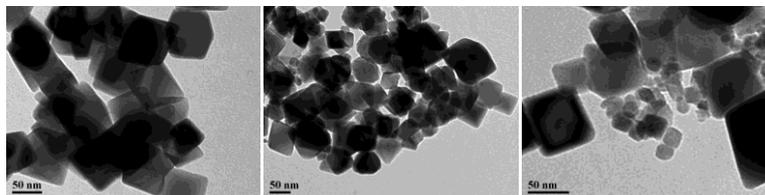


Рис. 4 ПЭМ микрофотографии наночастиц  $Fe_3O_4$ , синтезированных методом осаждения с последующим старением осадка:

**a** –  $T_{\text{осажд}} 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{стар}} 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; **b** –  $T_{\text{осажд}} 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{стар}} 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; **c** –  $T_{\text{осажд}} 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{стар}} 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Далее автор данной работы проводила рентгеноструктурный анализ серии образцов наночастиц оксидов железа для определения кристаллической структуры, полученных различными методами. Результаты рентгеноструктурного исследования наночастиц  $Fe_3O_4$ , приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Серия порошка	Период решетки, нм	Средний размер кристаллитов, нм	Величина микродеформации решетки, %
1	$0.8386 \pm 0.0004$	$22 \pm 3$	$0.094 \pm 0.05$
2	$0.8384 \pm 0.0004$	$70 \pm 5$	$0.052 \pm 0.05$

### 2.3 Структура феррожидкостей.

Изучение магнитных жидкостей посвящено в основном исследованию физических свойств "классических" магнитных жидкостей с содержанием мельчайших частиц, в основном встречаются магнетитсодержащие ФЖ, диспергированные в керосине, в которых при определенных условиях могут образовываться микрокапельные агрегаты. Однако, на практике применяются в основном МЖ на более вязких основах - кремнийорганических и минеральных маслах, триэтаноламине и т.п., дисперсной средой в которых является магнетит, железо и их композиции. Такие магнитные жидкости по своей структуре и более высокой вязкости существенно отличаются от жидкостей на основе керосина. Выбор дисперсионной среды обусловлен малой степенью ее испаряемости, а также стремлением предотвратить вытекание МЖ. Такие несущие среды уменьшают возможность хорошей стабилизации МЖ. По-видимому, в связи с этим, такие магнитные жидкости получают структурированными уже в процессе технологического приготовления, структурные образования в них бесформенны, часто по внешнему виду напоминают хлопья или квазитвердые слоистые образования. На рис.5а приведена фотография типичной структуры

такой МЖ (композиция железа и магнетита в кремнийорганике при  $T = 293\text{ K}$ , увеличение 700).

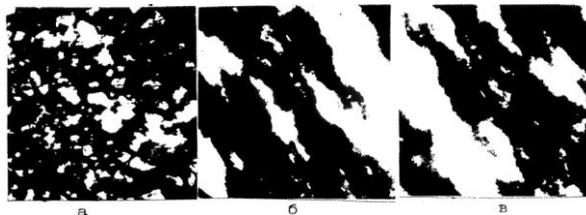


Рис. 5. Структурные образования в МЖ повышенной вязкости (дисперсия магнетита в кремнийорганике); а - до включения поля, б - при  $H = 40\text{ кА/м}$ , в - через 20 минут после выключения поля.[5]

Изменение формы и конфигурации отдельных агрегатов и структуры в целом связано с изменением температуры. Реакция на внешнее магнитное поле проявляется в виде преимущественной ориентации структурных образований по направлению поля (рис.5б). При этом, изменение направления поля на обратное не приводит к переориентации агрегатов, что указывает на отсутствие собственного магнитного момента, обусловленного упорядочением магнитных моментов дисперсных частиц. Следует отметить, что квазитвердые структурные образования иногда могут реализовываться также и в относительно стабильных жидкостях на основе керосина, однако в этом случае они могут иметь принципиально иной характер, чем образования в МЖ повышенной вязкости.[5]

Интересные результаты были представлены в работе «Ordered structures in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kerosene-based ferrofluids»[6] группой ученых, исследовавших структуру тонких слоев феррожидкости на основе керосина при параллельной и перпендикулярной ориентации магнитного поля по отношению к изучаемому образцу. Для проведения исследования была подготовлена магнитная жидкость на основе керосина и магнетита методом соосаждения. Для образования тонкой пленки феррожидкости помещали в прямоугольные стеклянные емкости размером  $4 \times 1\text{ см}$  и глубиной  $10\text{ мкм}$ .

На рис. 6 представлены изображения структуры тонкой пленки феррожидкости толщиной  $10\text{ мкм}$  при приложении параллельного плоскости пленки магнитного поля равного  $120\text{ Э}$ . Было обнаружено, что размеры цепочек частиц увеличиваются приблизительно в течение  $20\text{ сек}$  после приложения магнитного поля. В результате взаимодействия, цепочки склонны к агрегации и образованию более крупных и длинных цепей. После 2 часов в ФЖ наблюдалась квазипериодическая структура с расстоянием между цепочками равным  $20\text{ мкм}$ . Таким образом, диспергированные магнитные частицы выстраиваются в цепочки в течение  $\tau_1=10^1\text{ с}$ , а затем в квазипериодическую структуру в течение  $\tau_2=10^4\text{ с}$ .

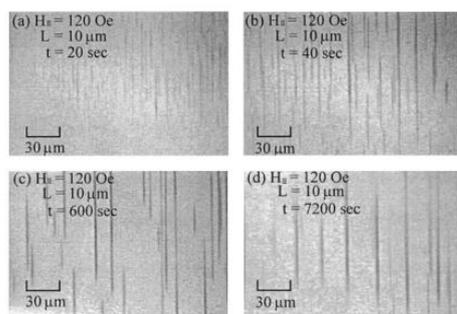


Рис.6 Изменение структуры тонкой пленки феррожидкости в параллельном магнитном поле  $H=120Э$

При приложении внешнего магнитного поля величиной  $200Э$  перпендикулярно плоскости исходного образца ФЖ изменение наблюдается по истечении 1 минуты: магнитные частицы в образце выстраиваются в колонны. По прошествии 2 часов в образце была обнаружена равновесная двумерная гексагональная упорядоченная структура. После анализа полученных изображений было обнаружено множество ячеек в равновесной структуре в перпендикулярном магнитном поле.

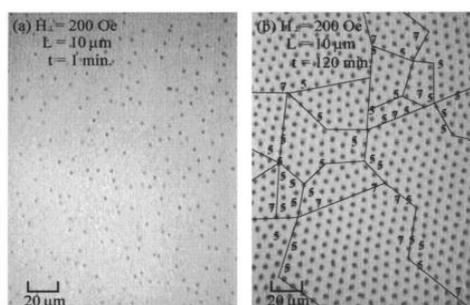


Рис.7 а) Первоначальная неупорядоченная структура (1 мин.) б) Гексагональная структура ФЖ толщиной 10 мкм в перпендикулярном магнитном поле  $H=200Э$

Вместо множества симметричных рядов из частиц (рис. 6) прослеживаются границы «областей» из кластеров частиц (рис.7). В результате была выдвинута гипотеза, что изменения равновесной структуры могут возникнуть из-за размерного распределения частиц, краевого эффекта стеклянной ячейки, примесей в образце, неправильно подобранного времени выдержки образца.

Так же авторы статьи исследовали структуру ФЖ, помещенной между двумя стеклянными пластинами, в перпендикулярном плоскости пластин внешнем магнитном поле. Расстояние между пластинами составляло примерно 2 мкм. При приложении магнитного поля величиной  $200Э$  в ФЖ формировалась упорядоченная структура (рис. 8а). Сравнивая результаты, представленные на рис. 7б и рис. 8а, можно заметить, что при одинаковой величине внешнего магнитного поля, расстояние между кластерами частиц на рис. 8а уменьшилось. Величина намагниченности насыщения этих образцов была одинаковая.

Можно утверждать, что чем тоньше слой ФЖ, тем ближе друг другу расположены кластеры, состоящие из частиц. С увеличением величины внешнего магнитного поля до 400 Э происходят изменения: в образце толщиной 2 мкм, образуется лабиринтная структура, которую можно наблюдать на рис. 8б. В результате авторами статьи был сделан вывод, что переход от гексагональной структуры к структуре имеющей вид, подобный лабиринту, связан с так называемым критическим полем  $H_c$

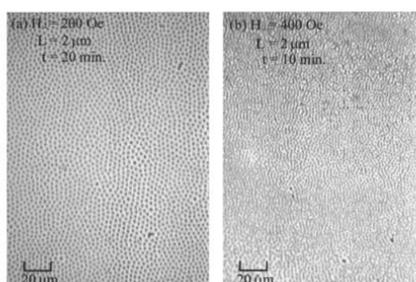


Рис. 8. а) Регулярная структура слоя ФЖ толщиной 2 мкм образованная в перпендикулярном магнитном поле 200 Э б) Лабиринтная структура в перпендикулярном магнитном поле 400 Э

Далее авторами статьи была построена зависимость расстояния между элементами структур от величины внешнего перпендикулярного магнитного поля (рис.9)

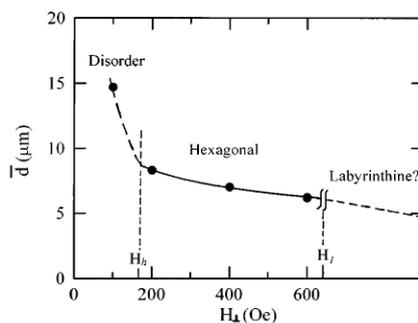


Рис.9 Зависимость среднего расстояния между кластерами частиц от величины внешнего перпендикулярного магнитного поля.

После того как образовалась гексагональная структура, было проведено исследование изменения структуры сразу после выключения магнитного поля. На рис.10 изображен процесс, обратный процессу, изображенному на рис.7. На рис.10а изображено состояние структуры через 8 секунд после выключения поля, на котором можно наблюдать образование «горизонтальных столбиков». По прошествии 30 секунд «горизонтальные столбики» увеличиваются в длине до 10 мкм, после чего остаются неизменными. Полученные данные свидетельствуют о том, что каждый «горизонтальный столбик» обладает постоянной намагниченностью, а слой ФЖ из-за наличия тепловой энергии не возвращается в исходную фазу.

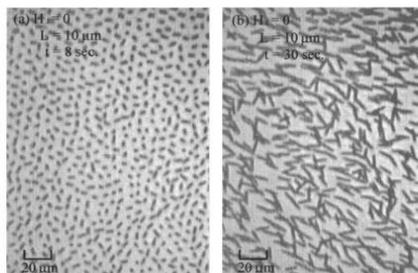


Рис.10 Структура на а) 8 сек. и б) 30 сек. сразу после выключения внешнего магнитного поля.

А в статье «Magneto-viscosity of MnZn-ferrite ferrofluid» [7] группа ученых предоставила результаты микрофотографий (рис.11) структуры феррожидкости, где в качестве наночастиц использовался марганец-цинковый феррит. В качестве несущей жидкости использовался этиленгликоль.

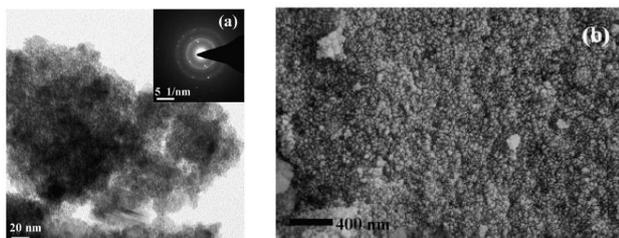


Рис.11 Микрофотографии структуры феррожидкости на основе этиленгликоля.

По данным результатам авторы сделали вывод, что средний размер частиц варьируется от 2 до 4 нм.

## 2.4 Магнитные свойства феррожидкостей

Изучению магнитных свойств ферромагнитных жидкостей посвящено значительное число как экспериментальных, так и теоретических работ. Магнитные свойства магнитных жидкостей определяются объемным содержанием твердой фазы, которое может достигать 25 процентов. Намагниченность насыщения таких концентрированных МЖ достигает 100 кА/м в магнитных полях напряженностью  $10^5$  А/м при сохранении текучести. Магнитная восприимчивость МЖ на несколько порядков больше, чем у однородных парамагнитных жидкостей и может достигать значения  $10^2$ . Ее величина зависит от размера частиц и их объемной концентрации. Тем не менее, увеличение размеров частиц ограничено возможностью слипания частиц вследствие их большого магнитного момента или нарушения условия однодоменности. Поэтому в устойчивых магнитных коллоидах обычно размер частиц не превышает 100 – 150 Å. Наиболее распространенной магнитной жидкостью

является МЖ на основе керосина с дисперсными магнетитовыми частицами и олеиновой кислотой в качестве стабилизатора.

Так в статье [8] авторы изучали и сравнивали магнитные свойства ФЖ на основе воды и керосина с помощью вибрационного магнитометра (VSM) в магнитном поле в диапазоне от -5000Э до 5000Э. (рис.12)

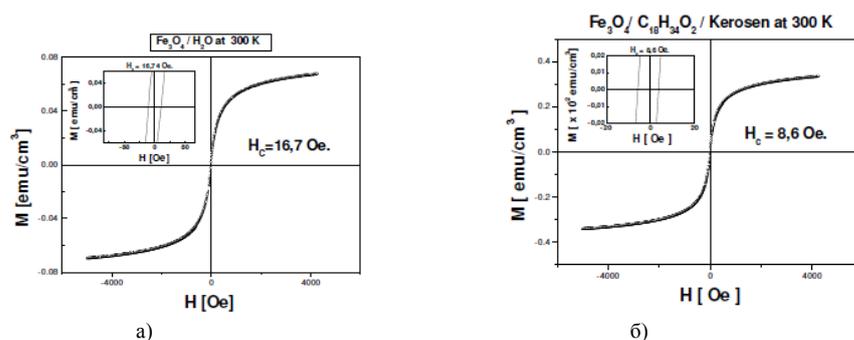


Рис.12. Гистерезисная зависимость для а) ФЖ на основе воды, б) ФЖ на основе керосина

По полученным графикам, они вычисляли значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы (H<sub>c</sub>) при комнатной температуре. Результаты измерений показали, что использование различных несущих жидкостей при изготовлении материалов влияет на их намагниченность насыщения. Намагниченность насыщения ФЖ на основе воды в пять раз меньше (0,067 ему/см<sup>3</sup>), чем у ФЖ на основе керосина (0,335 ему /см<sup>3</sup>). Наибольшей коэрцитивной силой обладал образец ФЖ на основе воды (16,7 Э), по сравнению с ФЖ на основе керосина (8,6 Э). [8]

Что касается изучения магнитных свойств ФЖ при различных концентрациях частиц дисперсной фазы от 0,1% до 25% масс, то значения намагниченности и коэрцитивной силы ФЖ в основном определяются свойствами суперпарамагнитных частиц, из которых эта жидкость состоит, а также взаимодействием между частицами, которое в ФЖ приводит к нелинейной зависимости намагниченности ФЖ от концентрации (рис.13). Автор объясняет причину такого поведения тем, что происходит изменение в характере взаимодействия частиц с увеличением концентрации частиц дисперсионной фазы ФЖ (более 5%).[1]

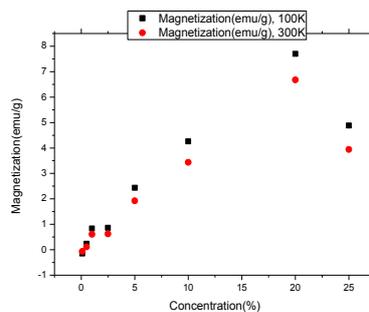


Рис. 13. Концентрационные зависимости намагниченности ФЖ при температурах 100 К и 300 К в поле 5 кЭ

В статье [9] авторы также изучали магнитные свойства феррожидкостей на основе керосина. В ходе работы они получили 5 образцов ФЖ методом соосаждения, которые отличались процентным содержанием магнетита: 8,11%; 6,25%; 4,04%; 2,48%; 0,54% . Кривые намагничивания (рис.14) были получены с помощью вибрационного магнетометра при комнатной температуре.

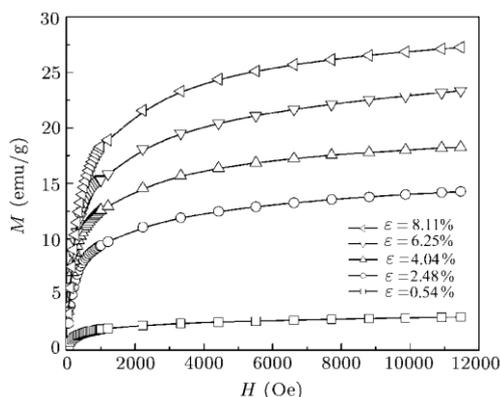


Рис. 14. Зависимости намагниченности M (emu/g) от внешнего магнитного поля H (Oe)

Они предложили, если  $P(D)$  является функцией распределения частиц по размеру, то намагниченность можно представить в виде:

$$M(H) = M_s \int L(D, H)P(D)d(D) + N(H),$$

Где  $M_s$  намагниченность насыщения,  $L(D,H)$  функция Ланжевена,  $N(H)$ - шум. На рис. 15 показан график зависимости функции распределения частиц по размеру  $P(D)$ . В результате было установлено, что диаметр частиц лежит в диапазоне от 8,6 нм до 10,6 нм.

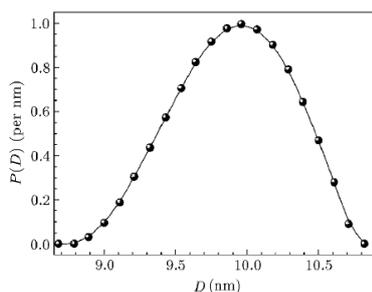


Рисунок 15. Зависимость функции распределения частиц по размеру

Также значительное число работ посвящено и другим магнитным свойствам ФЖ. Так на примере, в статье российских ученых рассмотрена температурная зависимость магнитной восприимчивости магнитных дисперсных наносистем. [10] В качестве образцов они использовали ФЖ на различных основах. Данные представлены в таб.2.

Образец	Жидкость носитель	Материал частиц	Размер частиц, nm	Намагниченность насыщения, kA/m
1	Керосин	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	—
2	Масло VM-3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	16	56
3	Кремнийорганическая жидкость ПЭС-3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	28	32
4	—	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	—
5	Керосин	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	73
6	То же	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	78
7	»	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	—

Образец № 1 представлял собой коллоидный раствор магнетита в керосине, №2 — магнетит в вакуумном масле, №3 — магнетит в полиэтилсилоксановой основе ПЭС-3, №4 — порошок магнетита, полученный выпариванием дисперсионной среды из магнитной жидкости на основе керосина при комнатной температуре. Образцы под № 5–7 были получены также из образца на основе керосина при повышении объемного содержания магнетита.

Эффективная величина магнитной восприимчивости рассчитывалась по данной формуле:

$$\chi'_{\text{eff}} = \frac{L - L_0}{L_0},$$

Полученные результаты измерения эффективной магнитной восприимчивости образца №1, представлены на рис.16. Исследование полученных зависимостей показало, что при температуре равной примерно 225-230К наблюдается максимум. Авторы статьи утверждают, что данная температура соответствует температуре замерзания ФЖ.

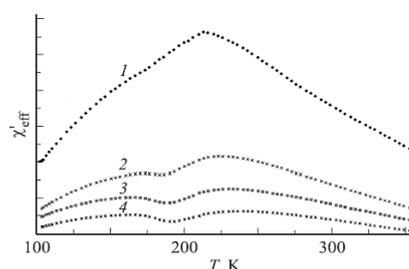


Рис.16 Зависимость эффективной магнитной восприимчивости образца на основе керосина от температуры в отсутствие подмагничивающего постоянного поля ( $J$ ), и при наличии (2 —  $H = 1640$ , 3 —  $3230$ , 4 —  $4840$  A/m).

При приложении постоянного подмагничивающего поля наблюдается появление дополнительных минимумов. Очевидно, появление минимума на зависимости в дополнительно приложенном постоянном магнитном поле связано с различным результатом воздействия поля на твердый и жидкий образец — при переходе из твердого состояния в

жидкое появляется возможность ориентации частиц по направлению поля, намагниченность системы увеличивается, а магнитная восприимчивость вследствие начинающегося насыщения зависимости  $M(H)$  уменьшается.

Авторами статьи также проводились измерения для высушенного образца. Результаты представлены на рис.17. Оказалось, что температурная зависимость восприимчивости образца также имеет максимум, но соответствующая ему температура несколько отличается от температуры максимума магнитной восприимчивости жидкости. При этом дополнительное действие постоянного магнитного поля смещает температуру максимума в область более низких температур.

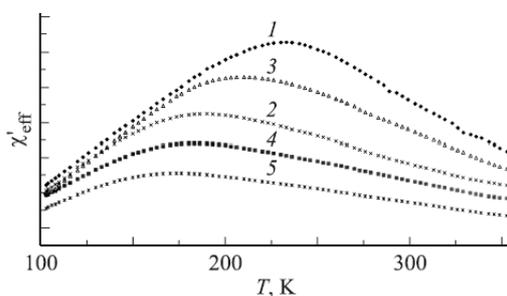


Рис.17 Зависимость эффективной магнитной восприимчивости образца № 4 в отсутствие подмагничивающего постоянного поля (1), и при его наличии (2 —  $H = 810$ , 3 —  $1640$ , 4 —  $3230$ , 5 —  $7960$  A/m).

При увеличении объемного содержания магнетита вплоть до потери образцом текучести происходит некоторое изменение характера температурных зависимостей восприимчивости. Такие зависимости можно увидеть на рис.18.

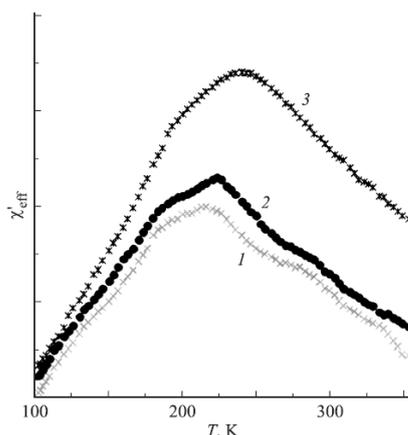


Рис.18 Зависимость действительной части комплексной магнитной восприимчивости для образцов различной концентрации (1 — № 5, 2 — 6, 3 — 7).

Можно заметить, что в этом случае максимум начинает несколько смещаться в область более высоких температур. Также появляется зависимость температуры максимума от концентрации дисперсной фазы. При этом появление минимумов при дополнительном

воздействии подмагничивающего постоянного поля, характерных для жидких образцов, обнаружено не было.

Также авторы статьи описывают влияние температуры на магнитную восприимчивость для образцов на основе вакуумного масла (образец № 2) и полиэтилсилоксановой среде ПЭС-3 (образец № 3). Данные зависимости для магнитной жидкости на основе ПЭС-3 представлены на рис. 19.

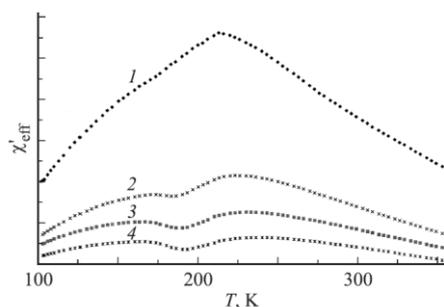


Рис 19. Зависимость мнимой (1) и действительной (2) частей комплексной магнитной восприимчивости образца на основе жидкости ПЭС-3 от температуры в отсутствие внешнего подмагничивающего поля.

По данным зависимостям был сделан вывод, что влияние температуры также приводит к образованию максимумов действительной части магнитной восприимчивости этих образцов, но в отличие от жидкости на основе керосина — при температуре, соответствующей жидкому состоянию среды. Мнимая же часть магнитной восприимчивости этих образцов также претерпевает максимум, но при более низкой температуре.

Кроме того, действие постоянного магнитного поля приводит к смещению максимума  $\chi(T)$  в область более высоких температур. При увеличении частоты измерительного поля температура максимума также увеличивается. Можно показать, что наблюдаемый в этом случае максимум  $\chi(T)$  связан с проявлением броуновского механизма релаксации магнитного момента дисперсных частиц.

## 2.5 Магнитовязкостный эффект в феррожидкостях

Исследования магнитовязкостного эффекта относятся к анализу изменения вязкости ФЖ при разной температуре, времени, скорости сдвига и других факторов под действием приложенного магнитного поля. В статье [11] исследовали эффективное изменение вязкости под действием внешнего магнитного поля, и было обнаружено, что вязкость зависит от направления и величины магнитного поля. Было доказано влияние крупных частиц и агломератов на изменение вязкости в магнитном поле, и было получено четкое соотношение между магнитовязкостным эффектом и содержанием крупных частиц и агломератов.

Так же в ходе работы исследовались зависимости вязкости от температуры. Данные результаты показаны на рисунке 20. На данном графике можно увидеть, что вязкость феррожидкости уменьшается с увеличением температуры. Хорошо известно, что кремниевое масло демонстрирует сравнительно небольшое изменение вязкости с температурой, тем самым показывается влияние броуновского движения частиц на вязкость. С увеличением температуры броуновское движение частиц в ФЖ усиливается, что приводит к сокращению разницы скоростей между несущей жидкостью и магнитных частиц. Таким образом, вязкость ФЖ постепенно уменьшается.

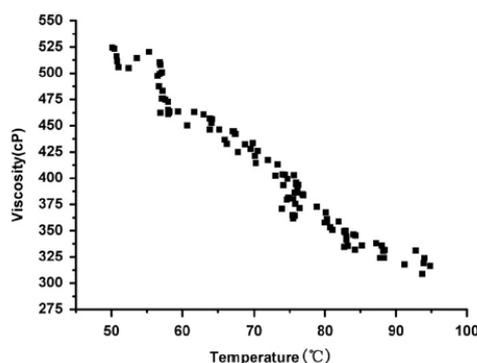


Рис.20. Температурная зависимость вязкости ФЖ

Влияние магнитного поля на вязкость несущей жидкости показано на рисунке 21. Авторы данной статьи [11] утверждают, что вязкость увеличивается с увеличением напряженности магнитного поля. Так же хорошо известно, что взаимодействие между молекулами жидкости определяет вязкость жидкости. Для феррожидкости, которая образована стабилизированной суспензией магнитных частиц в несущей жидкости, вязкость определяется вязкостью несущей жидкости и взаимодействием ферромагнитных частиц. Известно, что вязкость силиконового масла не зависит от влияния магнитного поля, в то время как магнитные наночастицы могут быть им поляризованы.

При приложении магнитного поля, магнитные наночастицы выстраиваются вдоль направления магнитного поля. С увеличением напряженности, взаимодействие становится

все сильнее и сопротивление движению жидкости увеличивается. Таким образом, вязкость ФЖ возрастает.

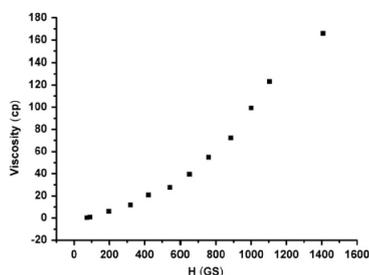


Рис.21. Полевая зависимость вязкости ФЖ

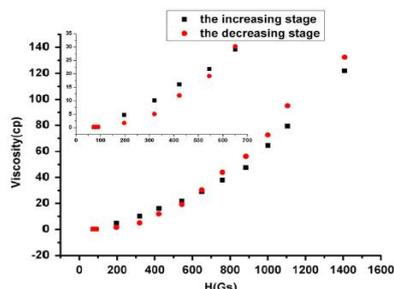


Рис.22. Зависимость вязкости с увеличением и уменьшением величины магнитного поля

Изменение вязкости ФЖ в процессе увеличения и уменьшения магнитного поля можно наблюдать на рисунке 22. При максимальном значении внешнего магнитного поля на этапе уменьшения изменение вязкости протекает быстрее, чем на стадии увеличения. И, наоборот, когда величина внешнего магнитного поля небольшая, то изменение вязкости на стадии уменьшения происходит медленнее, чем на этапе увеличения. Такое поведение было объяснено с помощью обычной классической теории. При увеличении величины магнитного поля изменение вязкости ФЖ вызвано препятствием свободному вращению магнитных частиц за счет градиента магнитного поля.

Один из важных факторов, который так же играет немалую роль в изучении магнитовязкостного эффекта, рассмотрен в статье [12]. Авторами было изучено влияние размерного эффекта на свойства ФЖ. В качестве магнитных частиц использовался феррит кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ниже представлена таблица (Таблица 3) с характеристиками образцов:

**Table 1**  
Represents the calculated average crystallite size, and particle size from XRD and TEM respectively and magnetic properties of Co-ferrite particles.

Samples	Average crystallite size from XRD D (nm)	Average particle size from TEM (nm)	Specific area of particles using TEM (/nm)	Hc (Oe)	Mr (Oe)	Ms (emu/g)
A	$3.5 \pm 0.5$	$8 \pm 0.5$	3.0	0	0	17.32
B	$6.7 \pm 0.8$	$14 \pm 0.8$	1.72	202.83	1.23	20.64
C	$7.9 \pm 1.0$	$23 \pm 1.3$	1.05	485.53	2.96	23.56
D	$13.8 \pm 1.2$	$34 \pm 2.0$	0.72	789.58	5.02	29.86

Таблица 3

Все 4 образца (A, B, C, D) отличались друг от друга способом приготовления. Образец A был изготовлен при температуре 20 °C, образец B – при 40 °C, образец C - 60 °C и образец D – при 80 °C.

Результаты показали (рис.23), вязкость образца «А» при низкой скорости сдвига выше, но при увеличении скорости сдвига (0,1-1000 1/с), она уменьшается от 43,24 до 14,2 мПа · с

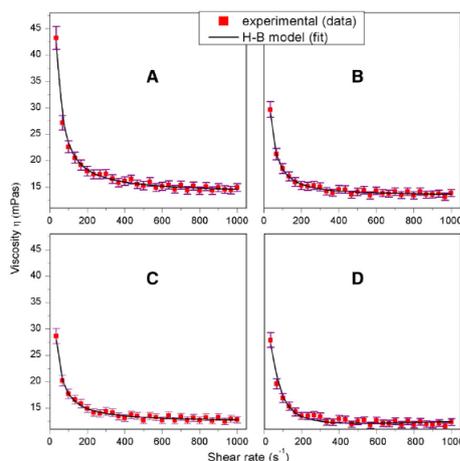


Рис.23. Зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов А,В,С,Д

При небольшом значении скорости сдвига не может быть нарушена магнитно-индуцированная структура, но при постепенном увеличении скорости сдвига эти структуры разрушаются и жидкость протекает легко. Таким образом, вязкость жидкости быстро падает с ростом скорости сдвига. Аналогичная ситуация наблюдается для образцов «В», «С» и «Д». Видно, что образец «А» из-за большого значения плотности числа частиц показывает более высокую вязкость по сравнению с другими образцами. Ожидается, что, за счет размера частиц, плотность числа частиц будет уменьшаться с увеличением температуры синтеза. Поэтому образцы «А» имеют большую плотность частиц, чем другие образцы, что и приводит, в конечном итоге, к повышению вязкости.

Чтобы понять влияние размерного эффекта на вязкость ФЖ, измерения проводились при изменении величины внешнего магнитного поля. На рисунке 24 показано изменение вязкости ФЖ при увеличении магнитного поля (0-0.95 Т) для всех образцов.

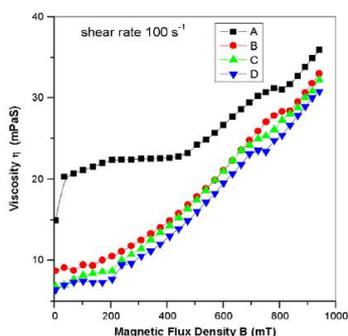


Рис.24. Полевая зависимость вязкости образцов «А», «В», «С», «Д» при постоянной скорости сдвига 100 рад\*с<sup>-1</sup>.

Этот эффект показывает, что формирование цепочечных структур в ФЖ происходит в зависимости от величины магнитного поля. За счет диполь-дипольного взаимодействия, отдельные диполи образуют цепочечные структуры в направлении силовых линий поля.

Дипольный момент магнитной частицы пропорционален объему магнитного ядра, который определяется соотношением  $\mu = V\chi H$ , где  $V = \pi d^3 / 6$  это объем частицы,  $d$  - диаметр частицы,  $\chi$  - магнитная восприимчивость и  $H$  магнитное поле. С увеличением магнитного поля, взаимодействие магнитных частиц возрастает и, следовательно, сила сопротивления увеличивается. Таким образом, вязкость ФЖ увеличивается с увеличением магнитного поля и жидкость не насыщается даже в магнитном поле 0,95 Тл. На основе экспериментальных данных для образцов А-Д, имеющих разные размеры частиц, можно сделать вывод, что на магнитовязкий эффект в ФЖ влияют как размер частиц, так и взаимодействие частиц.

Чтобы проанализировать влияние плотности частиц, авторы статьи проводили измерения зависимости вязкости от времени. На рисунке 25 показана временная зависимость вязкости для всех образцов. Изучая полученные зависимости, можно выделить три области I)  $H$  равно 0 II)  $H$  не равно 0 III)  $H$  равно 0.

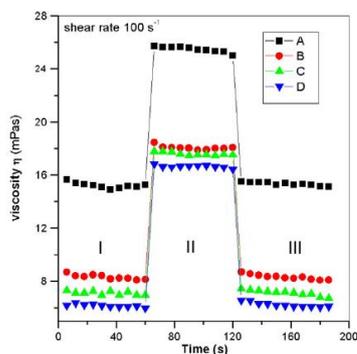


Рис. 25 Временная зависимость вязкости для всех образцов

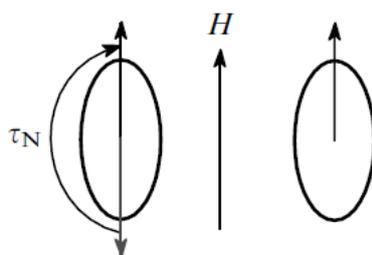
Увеличение вязкости на границе I и II происходит из-за быстрого формирования магнитных структур. Это может быть связано с увеличением диполь-дипольного взаимодействия, которое приводит к образованию цепочечных структур, в результате этого происходит повышение вязкости. Когда магнитное поле отключают, происходит разрушение цепочечных структур и вязкость резко снижается. Но стоит заметить, что вязкость в области 3 выше чем в области 1, при одном и том же значении поля. Это означает, что часть полученных структур не была разрушена или были образованы новые скопления.

## 2.6 Релаксационные процессы в феррожидкостях

В настоящее время изучение релаксационных процессов в феррожидкостях также является немаловажным. Существуют, в большей степени, теоретические работы, в которых рассматриваются Броуновская и Неелевская релаксации в ФЖ.

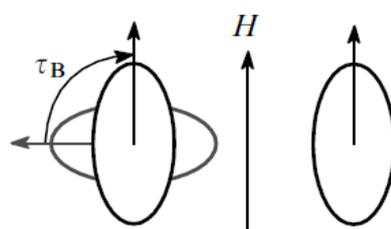
В суспензиях процессы релаксации ферромагнитных одиночных доменов могут проходить двумя способами: Броуновская релаксация и Неелевская релаксация со временем релаксации  $\tau_B$  и  $\tau_N$ , соответственно.

Неелевская релаксация вызвана тепловыми флуктуациями (колебаниями) энергии магнитокристаллической анизотропии. В случае данной релаксации происходит изменение ориентации магнитного момента, но сама частица не изменяет свою ориентацию.



Процесс Неелевской релаксации

Второй тип магнитной релаксации, происходящий в феррожидкости – Броуновская релаксация, при которой тепловые флуктуации приводят к случайному перевороту частиц в несущей жидкости вместе с магнитными моментами. В случае Броуновской релаксации существует жесткая пространственная связь между магнитными моментами и кристаллографической структурой частицы. Релаксация в данном случае принимает форму физического вращения частиц в несущей жидкости.



Процесс Броуновской релаксации

В феррожидкости свободное движение частиц может подавляться приложенным магнитным полем. Жестко связанные между собой за счет взаимодействий магнитные моменты

Броуновских частиц приводят к появлению магнитного диссипативного эффекта и явлению вращательной вязкости.

Для больших частиц время броуновской релаксации меньше времени релаксации Нееля, так как броуновская релаксация пропорциональна объему частицы, а релаксация Нееля является экспоненциальной функцией объема. Для малых частиц, наоборот, время релаксации Нееля много меньше времени броуновской релаксации.

Переход от одного типа релаксации к другому соответствует пересечению Броуновской и Неелевской релаксации, т.е. когда время релаксации  $\tau_B = \tau_N$  и зависит от размера частицы, и от ее магнитной анизотропии.

Время Броуновской релаксации может быть получено из соотношения Эйнштейна для коэффициента диффузии:

$$C_{diff} = \frac{k_B T}{\xi}, \quad \xi = 6\eta V_{hyd}, \quad \tau_B = \frac{1}{2C_{diff}}$$

$$\tau_B = \frac{3\eta V_{hyd}}{k_B T}$$

(1)

где  $V_{hyd}$  гидродинамический объем частицы, включающий в себя так же объем поверхностного слоя.

Время Неелевской релаксации определяется отношением энергии магнитокристаллической анизотропии к тепловой энергии и задается следующей формулой:

$$\tau_N = \frac{1}{f_0} e^{\frac{\pi \kappa D^3}{6k_B T}}$$

(2)

где  $f_0$  частота прецессии, которая варьируется между  $10^{10}$  и  $10^9$  Гц для магнетита в поле порядка 1 кЭ,  $k_B$  постоянная Больцмана и  $\kappa$  константа анизотропии частицы. Константа анизотропии для магнетита была рассчитана группой ученых в 1997 году и составляет  $4,4 \times 10^4$  А/м<sup>3</sup>. Моделирование времени релаксации для ферромагнитных частиц основывается на этом расчете и изображено на рис. 26. Размер поверхностного слоя составляет 2нм.

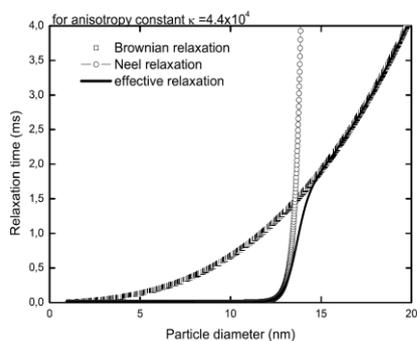


Рис.26. Зависимость релаксации частиц в феррожидкости от диаметра.

Изучая полученную зависимость можно заметить, что пересечение Неелевской и Броуновской релаксации происходит при размере частицы около 14нм. [13]

Что касается поведения релаксации при изменении температуры, то данный эффект рассмотрен в статье: «The temperature effect on the combined Brownian and Néel relaxation processes in a water-based magnetic fluid» [14]. В качестве образца используется феррожидкость на основе воды, магнетита и тетрагонального маггемита. В данной работе исследуются изменения комплексного показателя магнитной проницаемости от частоты, которая изменялась от 3 кГц до 2МГц, и так же проводились измерения при различных температурах, начиная от 25 до 90 градусов Цельсия.

В первую очередь была получена зависимость комплексных показателей магнитной проницаемости от частоты (рис.27)

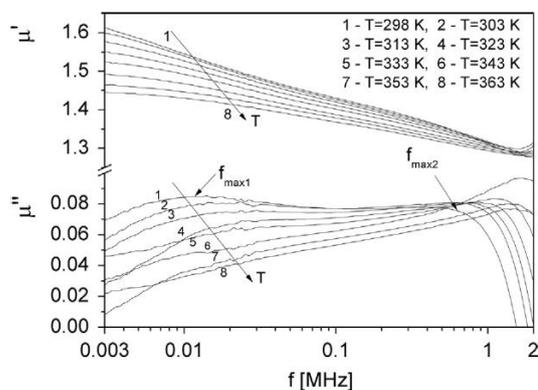


Рис.27 Зависимость комплексных показателей магнитной проницаемости от частоты

Данные кривые, соответствуют восьми случаям, которые отличаются между собой температурой. Как можно заметить, для постоянной температуры реальная часть магнитной проницаемости  $\mu'$  уменьшается с увеличением частоты и для постоянной частоты  $\mu'$  уменьшается с увеличением температуры.

Мнимая же часть магнитной проницаемости  $\mu''$  показывает два максимума: первый максимум наблюдается на частоте 10-40кГц, который не наблюдается выше 60 градусов Цельсия, второй максимум наблюдается около 1МГц, представленный для всех измеренных температур.

Теория Дебая утверждает, что время релаксации  $\tau$  коррелирует с частотой  $f_{max}$ . Это частота образования максимума мнимой компоненты магнитной проницаемости  $\mu''$ . Следовательно, они связаны между собой следующим образом [14]:

$$2\pi f_{max}\tau = 1 \quad (3)$$

Используя полученную зависимость (рис.27) и формулу (3), было рассчитано время релаксации для всех восьми образцов и все полученные результаты представлены в таблице 4

T (K)	$f_{m,1}$ (kHz)	$\tau_1$ ( $\mu$ s)	$f_{m,2}$ (kHz)	$\tau_2$ ( $\mu$ s)
298	12.06	13.19	413.2	0.38517
303	17.19	9.25	637.08	0.24981
313	22.33	7.12	767.23	0.20744
323	27.44	5.80	894.38	0.17795
333	34.78	4.57	1156.81	0.13758
343	–	–	1669.59	0.1078
353	–	–	1509.29	0.10501
363	–	–	1478.33	0.10015

Таблица 4

В ходе этой работы, авторы так же изучили поведение теоретических зависимостей Броуновской и Неелевской релаксаций от обратной температуры  $1/T$  для магнитной жидкости с частицами, имеющих физический диаметр частиц равный  $D=11,4$ нм. Полученные зависимости изображены на рис. 28

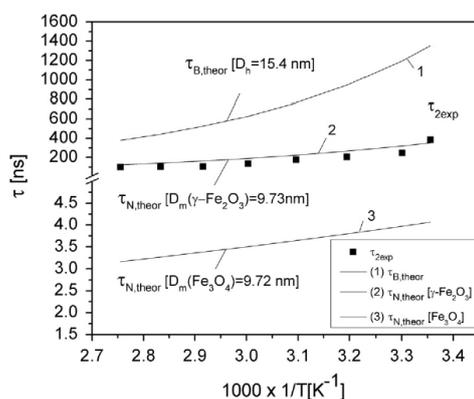


Рис.28 Температурная зависимость времени релаксации

Используя теоретическую зависимость Броуновской релаксации  $\tau_{B,theor}$ , была получена формула для расчета температурной зависимости вязкости:

$$\eta_t[\text{Pa}\cdot\text{s}] = 1.79 \times 10^{-3} \exp \left[ \frac{(-1230-t)t}{36100 + 360t} \right] \quad (5)$$

Следующая теоретическая зависимость, которая была получена в данной работе, это Неелевская релаксация для магнитной жидкости с частицами магнетита, диаметр которых равен 11,4нм. Величина магнитного диаметра, используемого для расчета времени Неелевской релаксации  $D_m = D - 2d = 9,72\text{нм}$ . Константа магнитокристаллической анизотропии для частичек магнита  $K = 1,1 \times 10^4 \text{ A/m}^3$  и спонтанная намагниченность  $M_s = 477,5 \text{ kA/m}$

Чтобы выяснить происхождение (появление) максимумов в эксперименте на частоте 1 МГц, авторы данной статьи использовали сравнение теоретических зависимостей с экспериментальными значениями времени релаксации  $\tau_2$ . Сравнение, представленное на рис.28, выявляет следующие значения для эффективной константы анизотропии:  $K_{eff} = 7,6 \times 10^4 \text{ A/m}^3$ . Обращая внимание на большое значение  $K_{eff}$ , можно утверждать, что процесс Неелевской релаксации характерен для частиц тетрагонального маггемита.

Поэтому приходя к выводу, можно говорить, что экспериментальные результаты данной работы показали, что первый максимум мнимой компоненты магнитной проницаемости  $\mu''$  на частоте 10-40 кГц характерен для Броуновской релаксации. Второй же максимум  $\mu''$  связан с процессом Неелевской релаксации магнитных частиц - тетрагонального маггемита. [14].

Также многие работы посвящены изучению влияния магнитного взаимодействия на время релаксации. Так в статье «Theoretical study of the magnetization dynamics of nondilute ferrofluids»[15] авторы демонстрируют зависимость времени релаксации от концентрации частиц (рис.29)

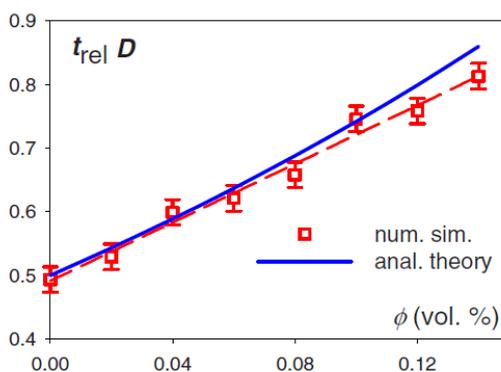


Рис. 29 Зависимость времени релаксации от концентрации частиц.

Данная зависимость показывает, с одной стороны, что магнитное взаимодействие между частицами увеличивает время релаксации. В исследуемом диапазоне концентрации увеличение имеет линейный характер. Такое поведение связано с формированием корреляции между моментами частиц; соответствующая степень корреляции увеличивается

с концентрацией частиц в связи с магнитодипольным взаимодействием между частицами. Так же это подтверждается теоретически в работе [16]. Энергия взаимодействия между магнитными диполями задается уравнением:

$$U = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi r^3} [1 - 3 \cos^2 \theta],$$

Минимальное значение энергии достигается в том случае, когда угол  $\theta$  равен 0. Следовательно, энергия взаимодействия будет зависеть от расстояния между частицами и от температуры:

$$U_{\min} = \frac{\mu_0 m^2}{2\pi d^3 k_B T},$$

Исходя из выше представленного материала, была сформулирована главная цель работы, которая состоит в исследовании влияния метода синтеза ФЖ на их магнитные свойства, а именно:

- 1) Сравнение магнитных свойств ФЖ на основе магнетита с различными массовыми концентрациями магнетита при комнатной и низкой температуре.
- 2) Изучение магнитных свойств ФЖ с различными несущими жидкостями при комнатной и низкой температуре.
- 3) Сравнение свойств композитных магнитных систем в твердом и жидком состоянии.
- 4) Сравнение релаксационных процессов в ФЖ при различной температуре.

### 3. Образцы. Получение и характеристика феррожидкостей.

В данном исследовании использовалась серия образцов ФЖ на основе 1) магнетита и керосина, 2) магнетита и полиэтилсилоксана (кремниевого масла) для изучения влияния концентрации магнетита на магнитные свойства ФЖ. Массовая доля частиц в ФЖ, у которой в качестве несущей жидкости выступал керосин, изменялась от 0,1 до 25%. В качестве поверхностно-активного вещества использовалась олеиновая кислота. В таблице 5 представлены все серии образцов с различными концентрациями, которые были изучены в ходе работы.

Феррожидкости	Концентрация
Керосин+ $Fe_3O_4$	25%; 20%; 15%; 10%; 5%; 2,5%; 1%; 0,5%
Вода+ $Fe_3O_4$	10%
Т.М. + $Fe_3O_4$	10%
Кремниевое масло + $Fe_3O_4$	~ 25%

Таблица 5

Синтез и характеристика фазового состава и структуры полученных образцов проводились на кафедре нанотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Мурадовой Айтан.

Наночастицы  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  размером 7-20 нм, входящие в состав ФЖ, были получены модифицированным методом соосаждения. Частицы  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  соосаждали из водных растворов солей  $[Fe^{II}]$ ,  $[Fe^{III}]$  при различных концентрациях в щелочной среде  $pH_{исх} \sim 10 - 11$  при ультразвуковой обработке в течение 15 минут. Показано, что изменение концентрации солей в диапазоне  $[0.0125-1 \text{ M}]$  не оказывало влияния на средний размер НЧ. Более высокая концентрация солей в исходном растворе  $[\geq 1 \text{ M}]$  приводила к уменьшению среднего размера частиц  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  до 7 нм (рис. 30).

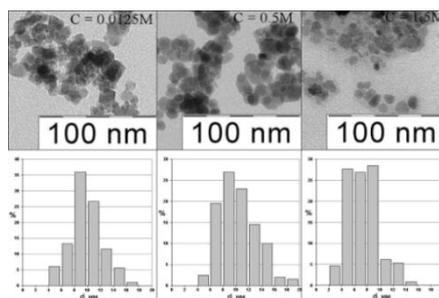


Рис. 30. ПЭМ микрофотографии НЧ  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , синтезированных при различных концентрациях солей  $[Fe^{II}]$ ,  $[Fe^{III}]$

Были проведены рентгеноструктурные исследования наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которые показали, что период решетки составлял -  $0.8355 \pm 0.0004$  нм, средний размер кристаллитов -  $11 \pm 0.05$  нм, величина микродеформации решетки -  $0.28 \pm 0.05$  %.

Следует заметить, что периоды решеток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (стехиометрического состава) заметно различаются:  $a=0.839$  нм (для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и  $a=0,835$  нм (для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). По данным рентгеноструктурного анализа однозначно ответить на вопрос, какая из этих фаз присутствует в образце, полученном методом соосаждения, трудно. Для более детального анализа фазового состава магнитных НЧ были проведены исследования порошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре MS-1104Em с источником  $\text{Co}^{57}$  в матрице родия с обработкой спектров по программе UnivemMS. Анализ показал, что мессбауэровские спектры порошков, содержащих НЧ со средним размером 10 нм, были достаточно симметричными относительно их «центра» и характеризовались большой шириной линий. Наличие шести разрешенных линий свидетельствует о магнитно - упорядоченном состоянии (рис. 31).

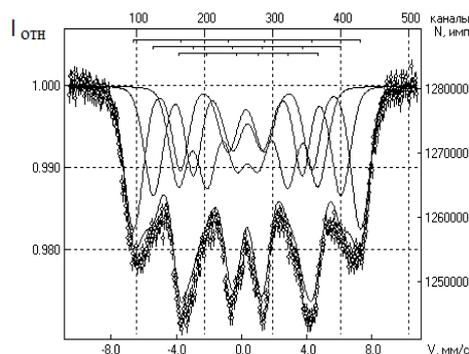


Рис. 31. Мессбауэровские спектры порошка оксидов железа, полученного методом соосаждения ( $d_{cp} = 10$  нм)

Исследования показали, что НЧ оксидов железа размером 10 нм имели коэрцитивную силу близкую к 0, что характерно для суперпарамагнитных частиц.

После соосаждения частиц магнитной фазы, проводилась их стабилизации поверхностно-активным веществом (ПАВ) и пептизации полученных концентратов в дисперсионной среде с последующим центрифугированием для отделения частиц грубодисперсных фракций. В результате получали образцы устойчивых ФЖ в различных средах со средним размером частиц дисперсной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  10 нм.[3]

#### 4.Методика исследований феррожидкостей

Размер, форму НЧ определяли при помощи просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA, JEM-2100 на кафедре нанотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, исследования были проведены Мурадовой Айтан. [4]

Исследование фазового состава и структуры полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН- 3М с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}\alpha$  - излучения, и ДРОН-4 с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}\alpha$ - излучения. Исследование структуры оксидов железа проводилось на мессбауэровском спектрометре MS-1104Em с источником  $\text{Co}^{57}$  в матрице родия с обработкой спектров по программе UnivemMS. Измерение площади удельной поверхности НЧ оксидов железа проводили с помощью анализатора ASAP -2020. Размер частиц магнитной жидкости, и исследование агрегативной и седиментационной устойчивости осуществляли методом динамического светорассеяния на приборе «Malvern Zetasizer Nano ZS. [1], [4]

Измерения магнитных свойств ФЖ проводились на вибрационном магнетометре фирмы “Lake shore” на кафедре магнетизма физического факультета МГУ им. Ломоносова. Для измерения магнитных свойств ФЖ были получены стеклянные капилляры внешним диаметром 1,2 мм, длиной порядка 5-7 мм. Масса капилляров измерялась на электронных весах с погрешностью 0,00005 г. Благодаря капиллярному эффекту жидкость помещалась в капилляр. Для определения массы образца определялась масса капилляра с жидкостью. Массы полученных образцов находились в диапазоне от 0,5 мг до 7 мг (таблица 6-7). Концы капилляров были запаяны расплавленным парафином (рис.32).

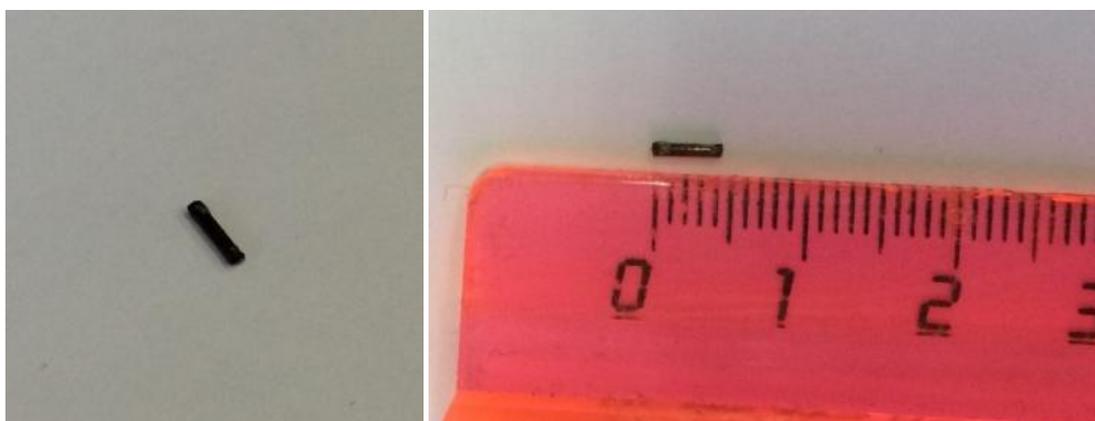


Рис. 32 Изображение готовых образцов ФЖ на основе керосина.

ФЖ	10%	15%	20%	25%
Керосин	2,63 мг	4,76 мг	3,43 мг	3,53 мг
Кремниевое масло	-	-	-	3мг
Т.м.	2 мг	-	-	-
Вода	2,2 мг	-	-	-

Таблица 6 . Массы образцов ФЖ, измеренные при комнатной температуре.

ФЖ	10%	15%	20%	25%
Керосин	4,77 мг	4,32 мг	2,75 мг	3,22 мг
Кремниевое масло	-	-	-	3,2 мг
Т.м.	-	-	-	-
Вода	-	-	-	-

Таблица 7 . Массы образцов ФЖ, измеренные при низкой температуре (100К).

При измерениях подготовленные образцы закреплялись на кварцевом штоке в горизонтальном положении (ось капилляра располагалась параллельно магнитному полю и перпендикулярно направлению вибрации штока) и помещались между полюсами электромагнита вибрационного магнитометра.

Проводились измерения петель гистерезиса при температуре 300К и 100К в магнитного поле напряженностью  $H=16\text{кЭ}$ . В результате были исследованы значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы для всех образцов: на основе керосина (25%, 20%, 15%, 10%), на основе полиэтилсилоксана (кремниевого масла) с концентрацией примерно 25%, трансформаторного масла с концентрацией магнитных частиц 10% и на основе воды также с концентрацией 10%.

На втором этапе работы проводились измерения релаксации магнитного момента ФЖ на основе керосина при 300К и 100К в разных магнитных полях  $H=1\text{кЭ}$ ,  $H=3\text{кЭ}$  и  $H=5\text{кЭ}$ . По полученным результатам были построены зависимости величины времени релаксации магнитного момента от величины магнитного поля, зависимости времени релаксации от концентрации.

Так же в ходе изучения релаксационных процессов в ФЖ проводились измерения релаксации магнитного момента при различных температурах 100К-300К с шагом в 50К. Данные зависимости исследовались в магнитном поле с напряженностью  $H=1\text{кЭ}$  и  $H=5\text{кЭ}$ . Так же были построены и проанализированы теоретические зависимости Броуновской и Неелевской релаксаций для одиночной однодоменной магнитной частицы с понижением температуры.

## 5. Полученные результаты и обсуждение

### 5.1 Магнитные свойства феррожидкостей.

На первом этапе исследования проводились сравнения магнитных свойств ФЖ на основе магнетита-керосина и магнетита-кремниевого масла. И изучалось влияние массовой концентрации магнитного компонента также на магнитные свойства ФЖ. Диапазон массовой концентрации для первого образца составлял от 10% до 25%.

На рис. 33 представлены зависимости намагниченности от величины магнитного поля для серии образцов на основе керосина, измеренные при комнатной температуре. Можно заметить, что для первой серии образцов, у которых в качестве несущей жидкости выступал керосин, максимальной намагниченностью насыщения обладает образец с наибольшим содержанием магнитных частиц (магнетита) 25%, а минимальной – 10%. Коэрцитивная сила во всей серии образцов не обнаруживается. Поэтому можно утверждать, что поведение магнитных частиц в ФЖ можно считать суперпарамагнитным. Гистерезисные кривые при температуре 100К представлены на рис. 34. Сравнивая результаты, представленные на рис. 33 и рис.34, можно заметить уменьшение намагниченности насыщения для образцов с концентрацией 25% и 20% и уменьшение для образца с концентрацией 10%.

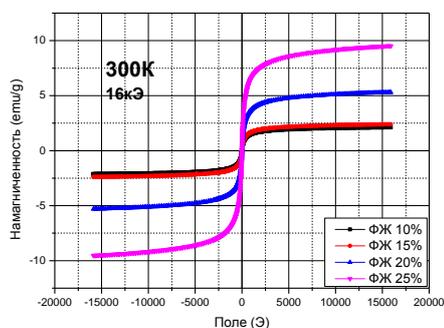


Рис.33. Зависимости намагниченности ФЖ на основе магнетита и керосина с разной концентрацией при температуре 300 К.

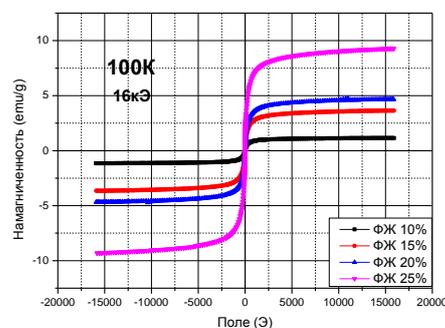


Рис.34. Зависимости намагниченности ФЖ на основе магнетита и керосина с разной концентрацией при температуре 100 К.

Далее были исследованы магнитные свойства ФЖ на основе магнетита и кремниевого масла, имеющие пастообразное состояние, так как концентрация магнитных частиц достигает наибольшее значение (примерно 25%). На рис. 35 представлены гистерезисные кривые, измеренные при комнатной температуре. Как и ожидалось, данная ФЖ обладает высокой намагниченностью насыщения. Коэрцитивная сила для данного образца также не была

обнаружена. Полевые зависимости намагниченности от величины магнитного поля при температуре 100К показаны на рис. 36.

Из сопоставления полученных результатов (рис.37), было выяснено, что при уменьшении температуры до 100К, происходит увеличение намагниченности насыщения.

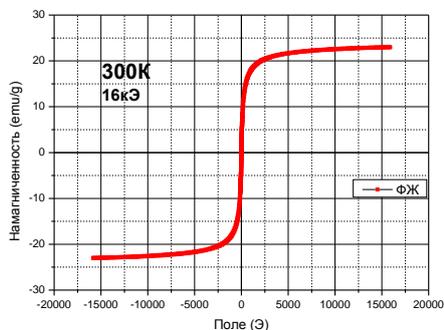


Рис.35. Зависимости намагниченности ФЖ на основе кремниевого масла при температуре 300 К.

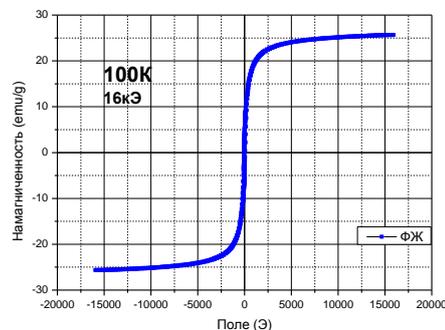


Рис.36. Зависимости намагниченности ФЖ на основе кремниевого масла при температуре 100 К.

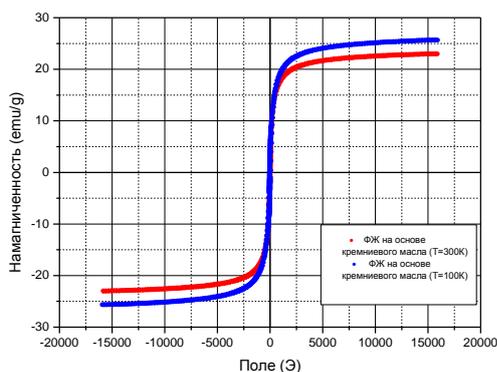


Рис. 37. Сравнение зависимостей при 300 К и при 100К для ФЖ на основе кремниевого масла.

На основе предыдущих результатов измерений была построена зависимость намагниченности ФЖ на основе керосина от концентрации магнетита при температуре 300 К и 100К (рис. 38). Проводя исследование полученной зависимости, можно заметить, что она носит нелинейный характер.

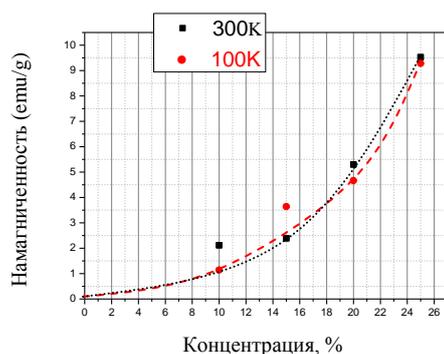


Рис. 38. Концентрационная зависимость намагниченности ФЖ на основе магнетита и керосина

Также в ходе работы совместно со студентом из МИРЭА Александром Куриловым были исследованы магнитные свойства ФЖ с различными несущими жидкостями (трансформаторное масло, вода). Трансформаторное масло — это минеральные масла высокой чистоты и низкой вязкости. Применяется для заливки силовых и измерительных трансформаторов, реакторного оборудования, а также масляных выключателей. Предназначено для изоляции находящихся под напряжением частей и узлов силового трансформатора, отвода тепла от нагревающихся при работе трансформатора частей, а также предохранения изоляции от увлажнения. Результаты представлены на рис. 39

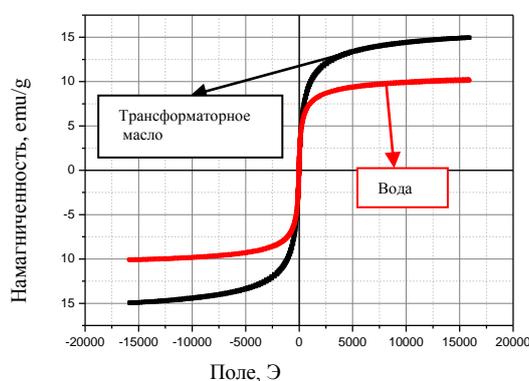


Рис. 39 Намагниченность ФЖ с различными несущими жидкостями при комнатной температуре.

По результатам полученных зависимостей, можно утверждать, что при одинаковой концентрации магнитной компоненты в ФЖ (10%), в свою очередь разного рода несущие жидкости, использованные при изготовлении ФЖ, также влияют на намагниченность насыщения. Намагниченность жидкостей, с несущей жидкостью трансформаторное масло обладает наибольшим значением  $\approx 14,95$  emu/g, чем намагниченность остальных ФЖ. Наименьшей намагниченностью обладает ФЖ с несущей жидкостью вода  $\approx 10,13$  emu/g. Эти результаты коррелируют с опубликованными в работе [9] результатами.

## 5.2 Релаксационные процессы в ФЖ при различной напряженности магнитного поля.

На втором этапе работы проходило исследование процессов релаксации намагниченностей образцов ФЖ в нулевом магнитном поле при предварительном намагничивании образцов различными полями:  $H=1\text{кЭ}$ ,  $H=3\text{кЭ}$ ,  $H=5\text{кЭ}$ . Исходя из гистерезисных зависимостей, при  $H=1\text{кЭ}$  намагниченность практически не изменяется, далее при  $H=3\text{кЭ}$  намагниченность изменяется линейно, а при  $H=5\text{кЭ}$  намагниченность выходит на насыщение. Результаты представлены на рис. 40-42. Время выключения поля составляло 2-7 сек. По полученным результатам можно заметить, что релаксация в замороженном состоянии во всех образцах происходила медленнее, чем в жидком.

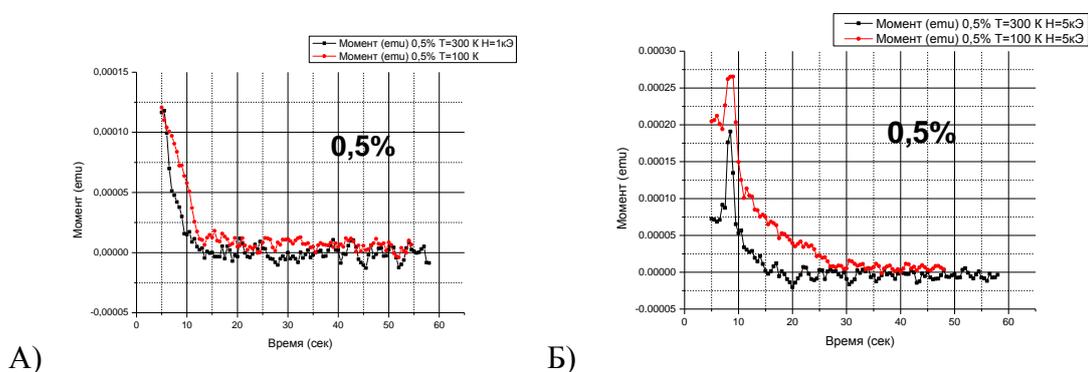


Рис. 40. Процесс релаксации магнитного момента ФЖ с концентрацией частиц 0,5% в магнитном поле а)  $H=1\text{кЭ}$  б)  $H=5\text{кЭ}$

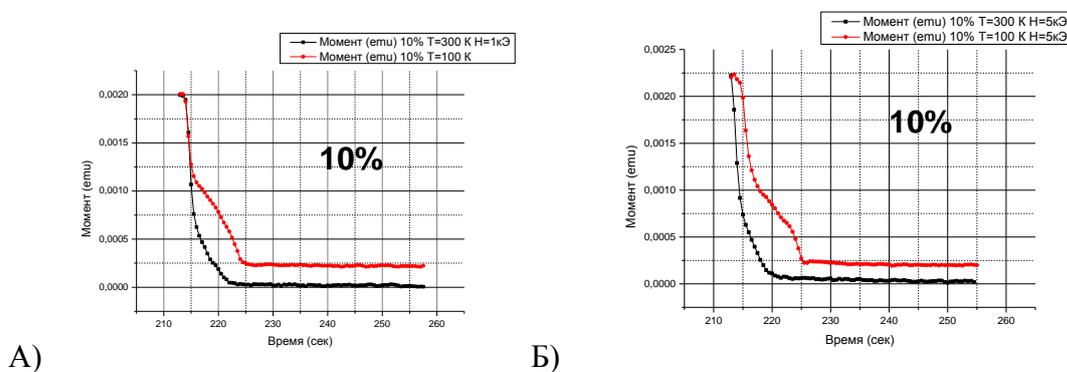


Рис. 41. Процесс релаксации магнитного момента ФЖ с концентрацией частиц 10% в магнитном поле а)  $H=1\text{кЭ}$  б)  $H=5\text{кЭ}$

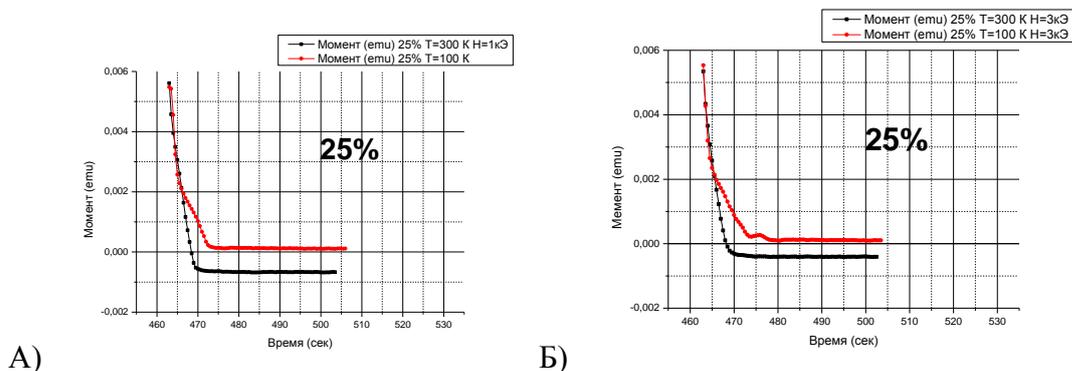


Рис. 42. Процесс релаксации магнитного момента ФЖ с концентрацией частиц 25% в магнитном поле а)  $H=1\text{кЭ}$  б)  $H=3\text{кЭ}$

Полученные зависимости были аппроксимированы экспонентами, по результатам были вычислены коэффициенты релаксации для различных величин магнитного поля. В результате чего получились следующие зависимости, которые представлены на рис.43. Из приведенных зависимостей можем сделать вывод, что при концентрации меньше 10% время релаксации линейно зависит от величины насыщающего поля. А при большой концентрации зависимость становится нелинейной. Это связано с тем, что при приложении магнитного поля частицы начинают выстраиваться в так называемые цепочки. Величина полученных цепочек зависит от величины напряженности магнитного поля. Чем больше напряженность, тем больше длина цепочек и количество частиц в них. Поэтому при большей концентрации взаимодействие между частицами существенно сильнее и значительно изменяет характер релаксации.

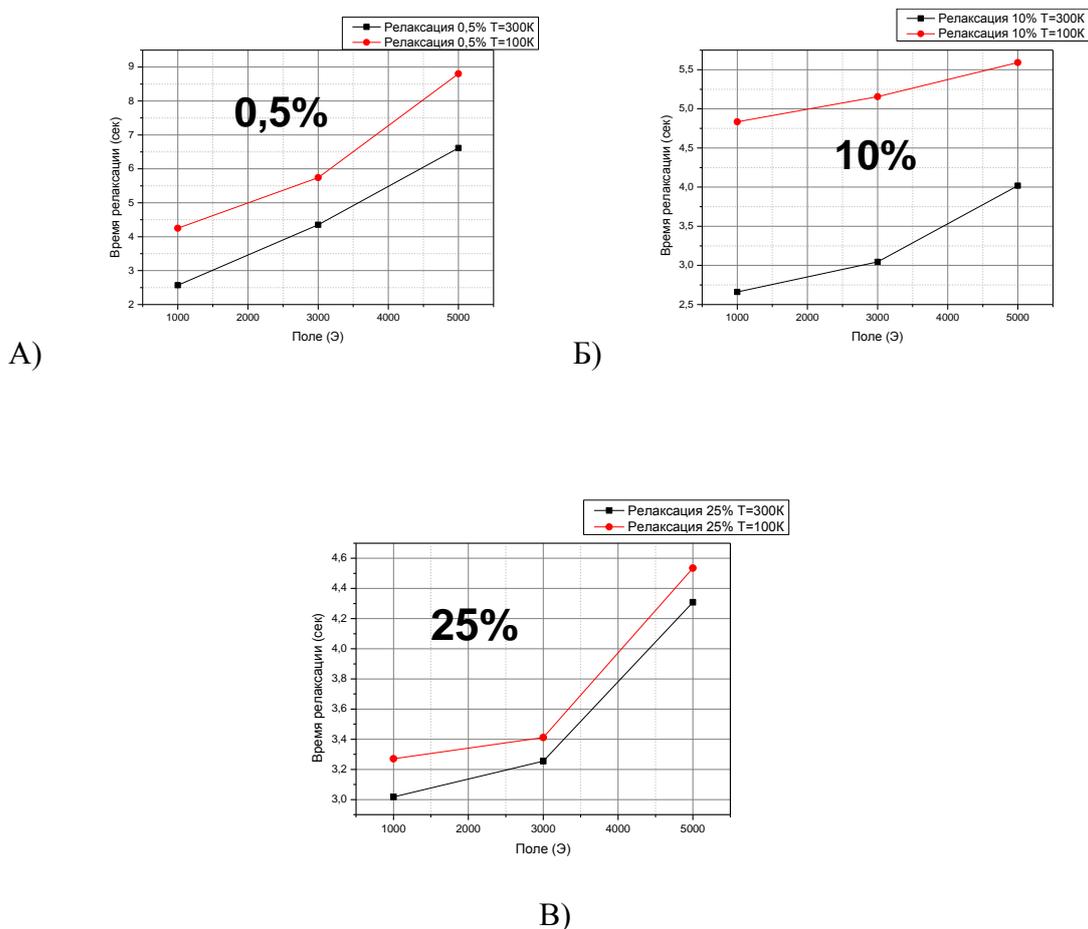


Рис.43 Зависимость коэффициента релаксации от величины магнитного поля для ФЖ с концентрацией а) 0,5% б) 10% в) 25%

В ходе изучения процессов релаксации от величины напряженности магнитного поля, были получены данные о зависимости времени релаксации от концентрации при комнатной и при низкой температурах в поле напряженностью 1кЭ (рис.44).

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что с увеличением концентрации магнитной компоненты в ФЖ происходит рост времени релаксации как при комнатной, так и при низкой температуре. В исследуемом диапазоне концентраций увеличение времени релаксации принимает почти линейный характер. Данное увеличение связано с формированием корреляций между моментами частиц. Соответствующая степень корреляции увеличивается с концентрацией частиц в связи с магнитодипольным взаимодействием между частицами.

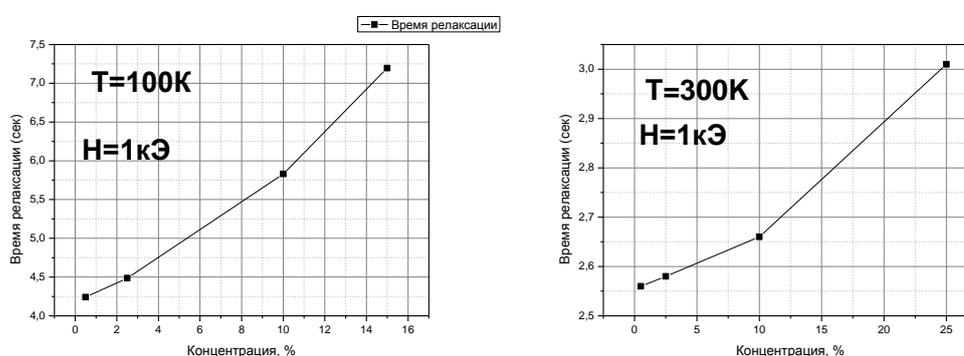


Рис.44 Зависимость времени релаксации от концентрации магнитной компоненты

Изучив данные зависимости ФЖ при комнатной и низкой температуре, было выяснено, что в ФЖ присутствуют два вида процессов релаксации магнитного момента, а именно Броуновская и Неелевская. Предположительно при температуре 300К преобладает Броуновская релаксация, которая в свою очередь прямо пропорционально зависит от вязкости ФЖ.

$$\tau_B = \frac{3\eta V_h}{kT} = \frac{\pi\eta D_h^3}{2kT}$$

ВЯЗКОСТЬ  
 ↓

Поэтому увеличение вязкости ФЖ влечет за собой увеличение времени релаксации. Полученные результаты коррелируют с результатами, представленными в работе [14]. Иная картина складывается при низкой температуре, для которой характерна Неелевская релаксация. На основе работ [15,16] был сделан вывод, что при уменьшении температуры происходит увеличение энергии взаимодействия между частицами, так как отсутствуют тепловые флуктуации. А это в свою очередь увеличивает время релаксации при температуре

100К. Следовательно, можно сделать вывод, что при комнатной температуре время релаксации значительно меньше, чем при низкой температуре, что подтверждается экспериментальными данными, представленные на рис.44

### 5.3 Влияние температуры на релаксацию магнитного момента в ФЖ

При прочтении многих статей, касающиеся изучения релаксационных процессов в ФЖ, мной был сделан вывод, что все работы проводятся при повышении температуры и рассматриваются образцы только с максимальной концентрацией частиц. Поэтому на данном этапе своей работы, мной были проведены актуальные на сегодняшний день исследования релаксационных процессов при низких температурах для феррожидкости на основе керосина с концентрацией частиц магнетита 25% и 20%. Температура изменялась от 100К до 300К с шагом в 50К. Измерения проводились также при двух различных напряженностях магнитного поля:  $H=1\text{кЭ}$  и  $H=5\text{кЭ}$ .

Рассмотрим полученные результаты, представленные на рис. 45 и 46. По полученным кривым мы можем сделать следующий вывод, что с увеличением температуры до 300К релаксация магнитного момента частиц магнетита ( $Fe_3O_4$ ) происходит быстрее, чем например при 150К. Это связано с тем, что при охлаждении ФЖ (при уменьшении температуры) происходит увеличение значения вязкости несущей жидкости, которая непосредственно влечет за собой увеличение времени релаксации магнитного момента.

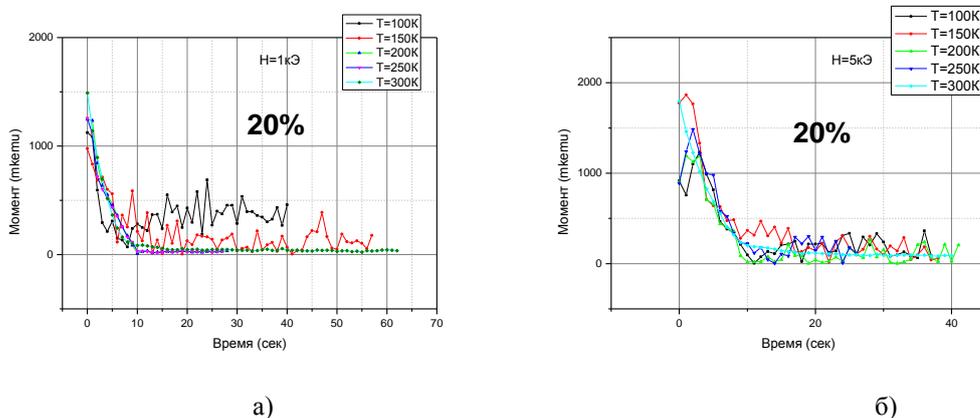


Рис.45 Релаксационные процессы ФЖ 20% при различной температуре а)  $H=1\text{кЭ}$ , б)  $H=5\text{кЭ}$

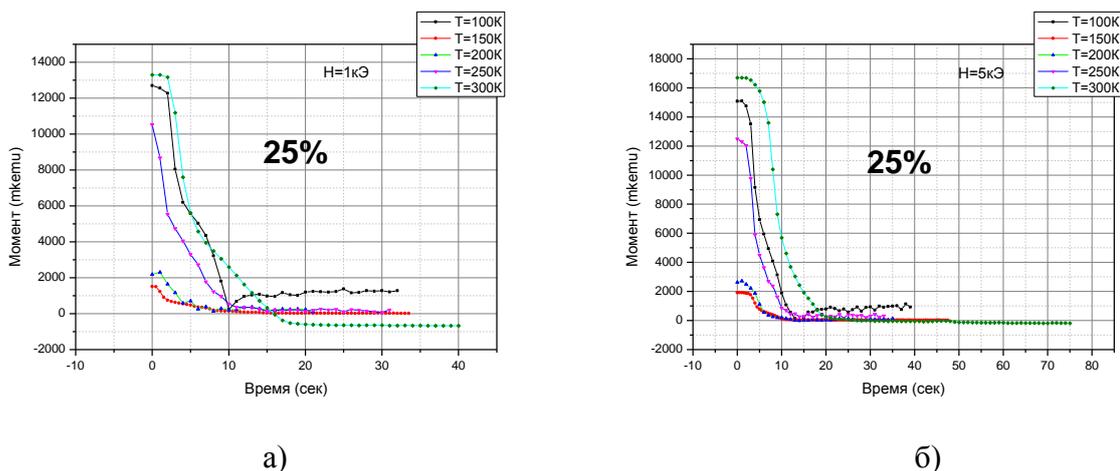


Рис.46 Релаксационные процессы ФЖ 25% при различной температуре а) H=1кЭ, б) H=5кЭ

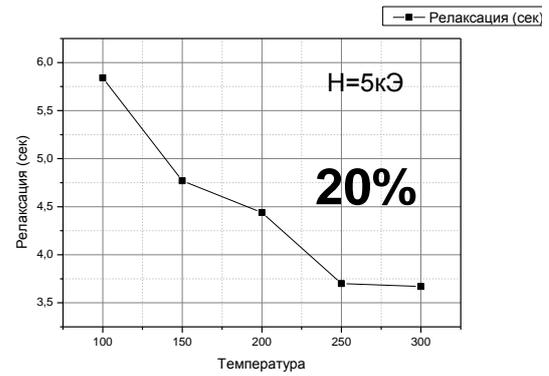
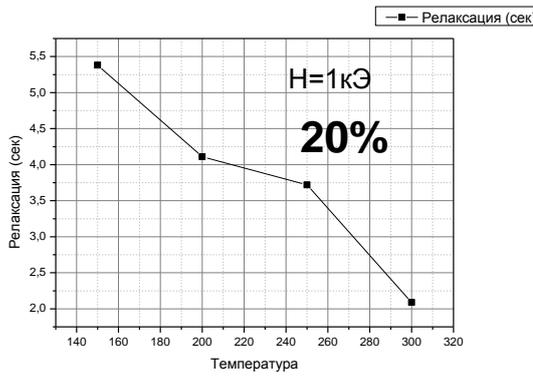
Далее полученные релаксационные зависимости магнитного момента от времени были аппроксимированы экспоненциальной кривой, с помощью которой определялось время релаксации. В таблице 5 представлены результаты вычисления времен релаксации при различных температурах.

T, K	1/T*1000, K	$\tau$ (20%, H=1кЭ)	$\tau$ (20%, H=5кЭ)	$\tau$ (25%, H=1кЭ)	$\tau$ (25%, H=5кЭ)
100	10		5,84	4,46	5,11
150	6,6	5,38	4,77	3,71	4,77
200	5	4,11	4,44	3,16	4,58
250	4	3,72	3,7	3,09	4,44
300	3,3	2,09	3,67	3,01	4,3

Таблица 5

По данным из таблицы 5 были построены зависимости, которые показывают изменение времени релаксации магнитного момента от температуры для ФЖ с концентрацией частиц 20% и 25%. (рис.47 и рис.48).

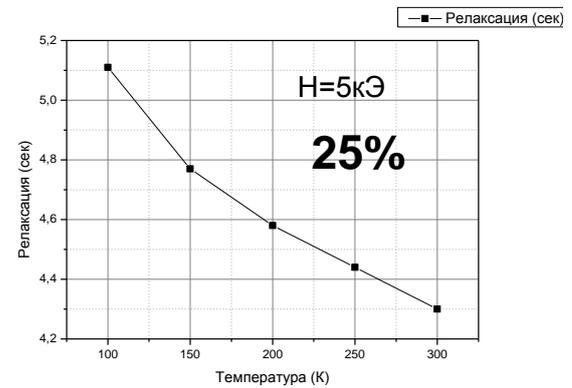
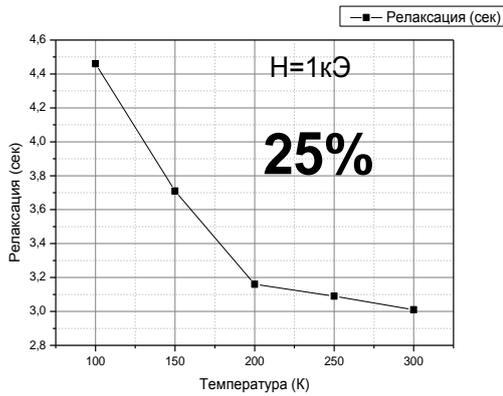
Изучая полученные зависимости, можно заметить, что при увеличении температуры от 100K до 300K происходит уменьшение времени релаксации. Следовательно, можно утверждать, что при понижении температуры происходит переход от одного вида релаксации к другому. Так при температурах от  $T_3=150K$  и выше наблюдается Броуновская релаксации, а при температурах от 100K и выше наблюдается Неелевская релаксация.



а)

б)

Рис.47 Температурная зависимость релаксации магнитного момента для ФЖ 20% а) H=1кЭ, б) H=5кЭ



а)

б)

Рис.48 Температурная зависимость релаксации магнитного момента для ФЖ 25% а) H=1кЭ, б) H=5кЭ

Следующим этапом моей работы было изучение поведения времени Броуновской релаксации и Неелевской релаксации также при понижении температуры. Процесс Броуновской релаксации характеризуется временем релаксации  $\tau_B$ , а Неелевская релаксация  $\tau_N$ :

$$\tau_B = \frac{3\eta V_h}{kT} = \frac{\pi\eta D_h^3}{2kT}$$

$$\tau_N = \tau_{0N} \exp(\pi K_{eff} D_m^3 / 6kT)$$

Теоретические зависимости Броуновской и Неелевской релаксации от T для одиночной частицы магнетита, с диаметром равным D=10нм представлены на рис.49 и рис.50. По полученным результатам и зависимостям можно полагать, что процесс Броуновской релаксации протекает медленнее, чем процесс Неелевской релаксации.

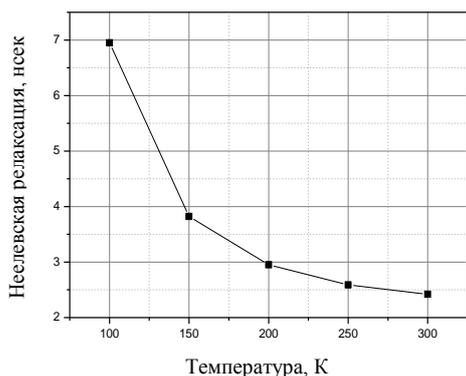


Рис.49 Температурная зависимость  
Неелевская релаксации

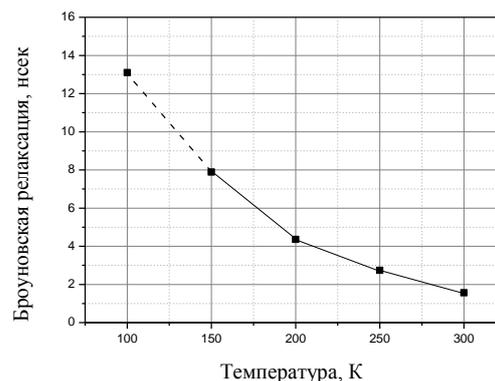


Рис.50 Температурная зависимость  
Броуновской релаксации

Для того чтобы рассчитать Броуновскую релаксацию, использовался так называемый гидродинамический диаметр  $D_h = D + 2\delta = 14\text{нм}$ , где  $\delta=2\text{нм}$ .

На следующем графике (рис.51) представлена зависимость Броуновской и Неелевской релаксаций от температуры для ансамбля частиц. Данная зависимость демонстрирует также уменьшение времени Броуновской и Неелевской релаксации от температуры.

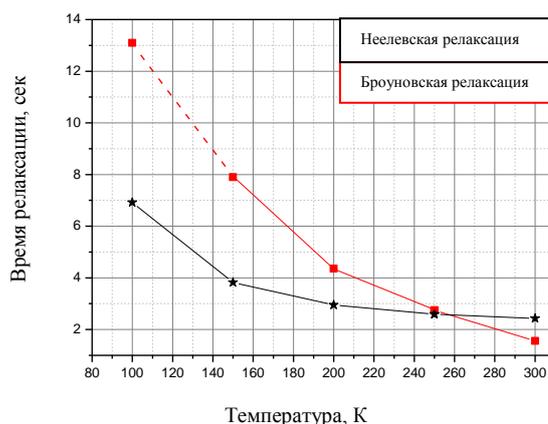


Рис.51 Броуновская и Неелевская релаксация ансамбля частиц.

Значение времени релаксации для ансамбля частиц, прямо пропорционально  $\sqrt{n}$ , где  $n$  - это количество частиц, которые так же были рассчитаны для образца ФЖ на основе керосина с концентрацией 25% , и составляют примерно  $10^{18}$ .

Сравнивая экспериментальные и теоретические зависимости времени релаксаций от температуры, можно сделать вывод, что в большей степени в ФЖ на основе керосина наблюдается процесс Неелевской релаксации (рис.52).

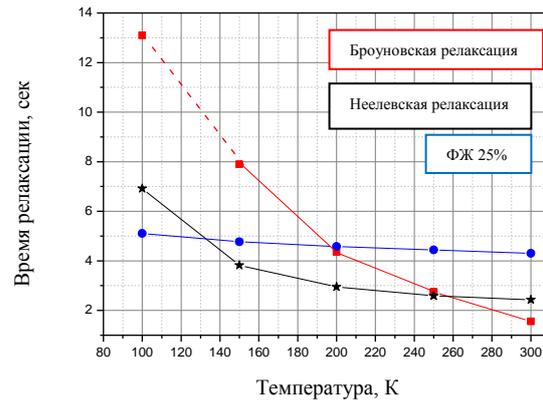


Рис.52 Сравнение теоретических и экспериментальных данных

## 6. Основные результаты и выводы

На основе проделанной работы были сформулированы основные результаты:

- Намагниченность насыщения ФЖ нелинейно связана с концентрацией магнитных частиц.
- Установлено, что намагниченность насыщения с различными несущими жидкостями зависит от типа несущей жидкости, в основном от ее плотности.
- Обнаружено различие в характеристике релаксаций при низкой и высокой температуре. Данное различие объяснено изменением механизма релаксации от Неелевской к смешанной (Неелевская+Броуновская).
- Установлено количественное значение времени релаксации для ФЖ на основе керосина с максимальной концентрацией магнитной компоненты при комнатной температуре 300К ( $\tau=4.3$  сек) и при низкой температуре 100К ( $\tau = 5.11$  сек).

## Благодарность

Выражаю благодарность сотруднику РГХТУ им. Менделеева Мурадовой Айтан, сотруднику МИРЭА Курилову Александру за предоставленные для исследования образцы феррожидкостей.

Так же мне бы хотелось выразить огромную благодарность моему научному руководителю Перову Николаю Сергеевичу за его бесценную помощь в выполнении и написании дипломной работы, наставления и поддержку.

Хочу сказать огромное спасибо всем сотрудникам кафедры магнетизма Физического Факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за совместную проделанную работу и за их неоценимый вклад в приобретении знаний в различных областях физики.

## 7. Список литературы

1. Деменцова И.В. «Особенности магнитных свойств жидких магнитореологических материалов на основе магнетита». Дипломная работа, МГУ, 2013
2. Э.Я. Блум, А.О. Цеберс «Магнитные жидкости. Новое в жизни, науке, технике». Сер. «Физика»; №4, 1-64, 1989
3. Калиниченко Е.А. «Влияние формы и размеров наночастиц магнетита на время релаксации магнитного момента ». *Mineralogical journal (Ukraine)*, No 2, 42-48, 2011.
4. Мурадова Айтан «Получение наночастиц оксидов железа с заданным размером для терморегулирующих покрытий и магнитных жидкостей». Диссертация, 5-9, 2013
5. Ферромагнитные жидкости. Учебное пособие. Глава 2. §2, 2.4
6. Chin-Yih Hong, I. J. Jang and H. E. Horng, C. J. Hsu, Y. D. Yao, H. C. Yang «Ordered structures in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kerosene-based ferrofluids». *Journal Applied of Physics*, Vol. 81, No. 8, 4275-4277, 15 April 1997
7. Gadipelly Thirupathi, Rajender Singh «Magneto-viscosity of MnZn-ferrite ferrofluid». *Physica B* 448, 346-348, 2014
8. Javier A. Lopez, Ferney González, Flavio A. Bonilla, Gustavo Zambrano, Maria E. Gómez. «Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanofluid». *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 30, No 1, 60-66, 2010
9. ZHANG Jian-Hui, XU Xue-Fei, SI Ming-Su. «Hydrodynamic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kerosene-based ferrofluids with narrow particle size distribution». *IOPscience*, Vol. 22, 2944-2945, 2005
10. С.А. Куникин, Ю.И. Дикански « О температурной зависимости магнитной восприимчивости магнитных дисперсных наносистем ». *Журнал технической физики*, том 80, вып. 6, 113-115, 2010
11. Shenghai Wang, Chuncheng Yang, Xiufang Bian « Magneto-viscous properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> silicon oil based ferrofluid ». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, 3361-3365, 2012
12. Mahesh Chand, Sandeep Kumar, Ajay Shankar, Rajni Porwal, R.P. Pant «The size induced effect on rheological properties of Co-ferrite based ferrofluid». *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 361, 38-42, 2013
13. Sonia May «Rotational Relaxation Dynamics of Ferrofluid Systems». The University of Hull, Thesis submitted for the degree of Master of Science, 1-110, 2011
14. Cecilia N. Obeada, I. Malaescu «The temperature effect on the combined Brownian and Neel relaxation processes in a water-based magnetic fluid». *Physica B* 424, 69-72, 2013,
15. D. V. Berkov, L. Yu. Iskakova, and A. Yu. Zubarev «Theoretical study of the magnetization dynamics of nondilute ferrofluids». *Physical Review E* 79, 021407-1-021407-3,7, 2009

16. Balaji Yendeti, G. Thirupathi, Ashok Vudaygiria, and R. Singh «Field-dependent anisotropic microrheological and microstructural properties of dilute ferrofluids». The European Physical Journal E 37, 1-3, 2014