

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Исследование температурной зависимости магнитных свойств
феррожидкостей на основе различных носителей**

Выполнила студентка 219М группы
Каландия Маргарита Раминовна

Научный руководитель:
К. ф.-м. н., Ассистент
Макарова Людмила Александровна

Допущена к защите
Зав. кафедрой проф. Перов Н.С.

Москва, 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Цели и задачи исследования	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
1.1 СТРУКТУРА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	5
1.2 МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....	8
1.3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ	10
1.4 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ	13
1.4.1 СТАТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	13
1.4.2 ДИНАМИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.....	18
1.5 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....	18
1.6 МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ	21
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	24
2.1. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ.....	24
2.2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....	28
2.2.1 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....	28
2.2.2 РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ	29
2.2.3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ДИНАМИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....	30
2.2.4 КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ	31
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ	33
3.1 СТАТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	33
3.2 ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....	37
3.3 ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ.....	40
ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ К РАЗДЕЛАМ 3.1-3.3	41
3.4 ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ	42
3.4 КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ	45
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	48
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	49

ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные жидкости относятся к классу магнитореологических материалов, которые способны обратимым образом изменять свои свойства под воздействием внешнего магнитного поля [1]. Эти материалы содержат однодоменные частицы со средним размером 3-10 нм, диспергированные в органической или неорганической жидкой среде.

Впервые ферромагнитная жидкость была синтезирована в 1938 году в Массачусетском технологическом институте. В качестве ферромагнитного наполнителя использовался магнетит, который был стабилизирован мылом, а в качестве несущей жидкости – вода. За последующую четверть 20 века данная работа была забыта, но исследования возобновились в 1960-ых годах, главным образом из-за большого потенциала для технологического использования, вызванного развитием химии [2].

Феррожидкости объединяют свойства классических жидкостей и ферромагнитных материалов [3]. Магнитные свойства феррожидкостей определяются магнитными моментами частиц, диспергированных в жидкой среде. Благодаря своим свойствам, при приложении вертикально направленного однородного магнитного поля, изначально плоская поверхность жидкости формирует регулярную поверхность горбов и впадин. Этот эффект известен как нестабильность в вертикальном однородном поле.

Известно, что магнитные моменты частиц могут менять свою ориентацию в магнитном поле. Происходит это двумя возможными способами: по механизму Нееля и по механизму Броуна. В первом случае вращается только момент частицы, а во втором – частица поворачивается вместе с магнитным моментом [4-5]. При Броуновской релаксации необходимо учитывать весь ансамбль частиц для определения магнитостатических параметров, так как частицы могут мешать друг другу [6]. Динамические свойства феррожидкости также могут существенно зависеть от механизма протекания релаксации.

Из-за широкой области применения феррожидкостей (в том числе для герметизации обшивки космических кораблей), проводятся исследования влияния низких температур на свойства феррожидкостей. Исследования, связанные с нагреванием феррожидкостей, помогают использовать эти материалы для гипертермии.

Для реализации различных проектов требуется создавать материалы с контролируемым комплексом свойств.

Цели и задачи исследования

Целью данной работы является определение связи изменений магнитных свойств с концентрацией ферромагнитного наполнителя, типом ферромагнитных частиц и несущей жидкости при различных температурах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследование магнитных свойств феррожидкостей с частицами маггемита и феррита кобальта в диапазоне температур от 100 К до 300 К;
- исследование полевых и температурных зависимостей компонент тензора магнитной восприимчивости выше указанных феррожидкостей;
- исследование релаксационных характеристик феррожидкостей в зависимости от концентрации наполнителя, определение влияния механизма релаксации на магнитные свойства исследуемых образцов;
- изучение влияния переменного магнитного поля на температурные свойства феррожидкости, в частности, определение зависимости скорости нагрева и охлаждения жидкости от амплитуды переменного поля.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 СТРУКТУРА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Магнитными жидкостями называют двухфазные коллоидные растворы, состоящие из ферро- или ферримагнитных наночастиц и жидкой основы, в качестве которой часто используют воду, керосин, масло. Магнитное и Ван-дер-Ваальсово взаимодействия между частицами приводят к образованию агрегатов [7], поэтому необходимо проводить стабилизацию магнитных жидкостей, в частности, покрывая поверхность частиц слоем поверхностно-активного вещества (ПАВ) толщиной около 2 нм (рис. 1). Обычно в качестве ПАВ используют вещества, которые состоят из полярных органических молекул. Структура таких молекул характеризуется наличием короткой функциональной группы (щелочной, кислотной) и длинной хвостовой цепочки (углеводородной, фторуглеродной). Наиболее часто в качестве ПАВ используют олеиновую кислоту [8].

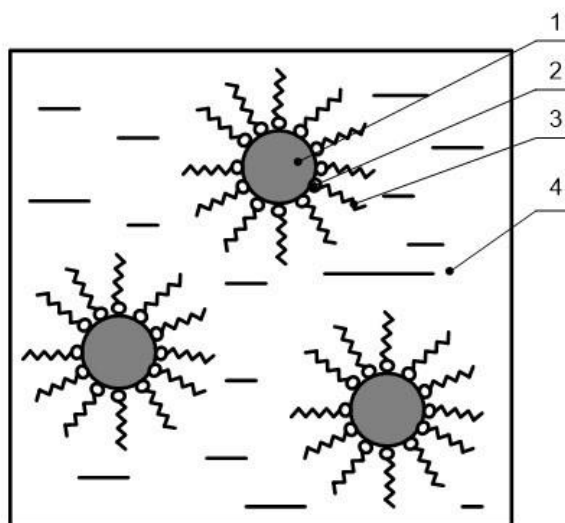


Рис.1. Структура магнитной жидкости: 1 – магнитная частица; 2 – полярная группа молекулы ПАВ; 3 – цепочечная часть молекулы ПАВ; 4 – жидкость-носитель [11].

Частицы в устойчивых магнитных жидкостях обладают размерами 5-15 нм. Если размер частиц магнитного наполнителя превышает 30-40 нм, то такие жидкости называются магнитореологическими. Под действием магнитного поля магнитореологические жидкости могут полностью затвердевать, так как наблюдается резкое увеличение вязкости, что и является их особенностью. Это свойство позволяет отнести магнитореологические жидкости к классу, так называемых, «умных» материалов с

нелинейным откликом на внешнее воздействие [9]. Важной характеристикой частиц в магнитных жидкостях является их однодоменность, в то время как частицы в магнито-реологической жидкости могут быть и многодоменными.

Манометровый размер частиц обеспечивает растворам седиментационную устойчивость, то есть устойчивость к оседанию частиц под действием силы тяжести. Также благодаря малым размерам частицы можно считать однодоменными, что приводит к суперпарамагнитному поведению магнитной жидкости с точки зрения магнитных свойств. Агрегативная устойчивость, то есть устойчивость к слипанию частиц, определяется взаимодействием ПАВ с растворителем, поэтому концентрация молекул ПАВ в растворе играет важную роль. Концентрация ПАВ на практике подбирается экспериментальным путем [10].

Феррожидкости представляют класс уникальных материалов, объединяющих свойства классических жидкостей и ферромагнитных материалов. Поверхность магнитной жидкости формируется под действием трех сил: тяжести, поверхностного натяжения и силы со стороны магнитного поля. В случае, когда приложено вертикально направленное однородное магнитное поле, можно указать критическое значение напряженности магнитного поля H^* , выше которого плоская форма поверхности феррожидкости неустойчива по отношению к внешним возмущениям [3], в частности, поверхность жидкости формирует регулярную структуру складок (рис. 2). Этот эффект известен как нестабильность в нормально направленном поле.

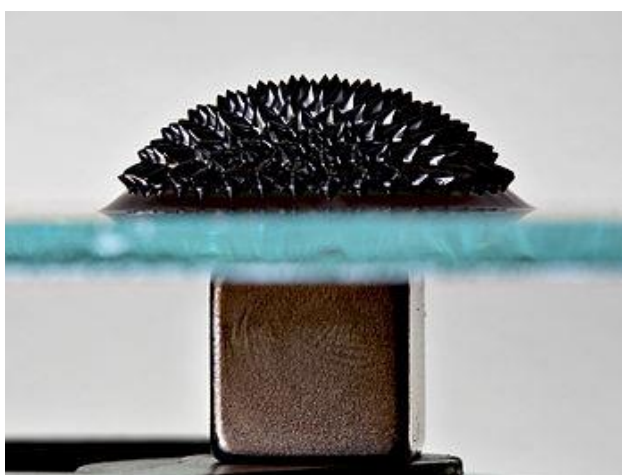


Рис. 2. Феррожидкость на стекле под воздействием постоянного магнита под стеклом.

Появлению такой ряби на поверхности можно дать следующее качественное объяснение [11]. Пусть в вертикально направленном

однородном магнитном поле возникло возмущение поверхности жидкости. Напряженность поля вблизи образовавшихся горбов увеличивается, так как линии магнитного поля сгущаются. На впадинах напряженность, наоборот, уменьшается по сравнению с равновесным значением. Таким образом, возмущение силы со стороны магнитного поля направлено вверх на горбах и вниз на впадинах, то есть стремится увеличить смещение частиц. Сила поверхностного натяжения и сила Архимеда, направленные противоположно силе со стороны магнитного поля, препятствуют смещению частиц относительно равновесного состояния. Пока само смещение мало, все вызванные им силы пропорциональны величине смещения, причем коэффициенты пропорциональности для сил поверхностного натяжения и Архимеда зависят только от свойств феррожидкости (ее магнитной проницаемости). При достаточно больших возмущениях, в поле $H > H_*$, возможно два типа возмущения: жесткое и мягкое. Тип возмущения определяется зависимостью амплитуды искривления поверхности от параметра надкритичности ($\alpha = H - H_*$). В мягком режиме амплитуда обращается в ноль в точке $H = H_*$ (рис. 3 (а)), а в жестком амплитуда остается конечной. В последнем случае могут наблюдаться гистерезисные явления (рис. 3 (б)).

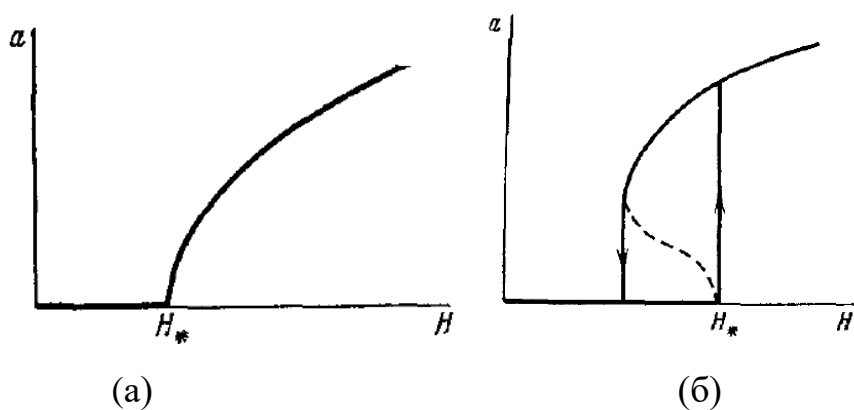


Рис. 3. Зависимость амплитуды искривления поверхности от величины магнитного поля; а – мягкий режим; б – жесткий режим [12].

Учитывая уникальные свойства феррожидкостей, область их применения широка. Для реализации различных проектов с использованием магнитных жидкостей, важно создавать материалы с контролируемым комплексом магнитных свойств.

Регулируя такую характеристику феррожидкости, как концентрация магнитной фазы, можно изменять магнитостатические параметры. Так, увеличивая концентрацию наночастиц в жидкой среде, можно получить бóльшие значения намагниченности

феррожидкости. Но существует предельная концентрация частиц, преодолев которую жидкость превращается в пасту и теряет описанные выше свойства. Предельная концентрация определяется энергией взаимодействия частиц, которая в феррожидкости, как и в любой текучей среде, должна быть порядка kT или ниже. Таким образом, при изготовлении феррожидкости важно учитывать ограничения по размерам частиц магнитной фазы и по концентрации этих частиц в жидкости-носителе. Существуют различные методики изготовления феррожидкостей. Выбор того или иного метода зависит от области применения и от соответствующих этой области требований к изготавливаемому материалу.

1.2 МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Эффективность выбранной методики изготовления феррожидкости определяется следующими характеристиками: коллоидная стабильность в течение длительного времени, вязкость, намагниченность насыщения, диапазон рабочих температур. Качественная феррожидкость в течение 2-5 лет сохраняет свои свойства, такие как, устойчивость, хорошая текучесть, стабильность магнитных свойств.

Процесс изготовления магнитных жидкостей состоит из двух этапов: изготовление наночастиц магнитного наполнителя и их стабилизация в несущей жидкости.

1. Метод диспергирования

Существует множество методов измельчения твердых материалов, но только один из них оказался эффективным для синтеза феррожидкостей – механический. В 1965 году С. Пейпелом были впервые получены магнитные жидкости путем механического измельчения магнетита в шаровых мельницах [3]. Производилось измельчение в течение 1000 часов в присутствии поверхностно-активного вещества. Полученная магнетитовая пудра смешивалась с жидкой основой (керосин) и поверхностно-активным веществом (олеиновой кислоты), содержание которого составляло 10-20% объема жидкой основы. Такое соотношение между поверхностно-активным веществом и магнитной фазой (частицами магнетита) создавало благоприятные условия для создания мономолекулярного защитного слоя на каждой частице. Далее производилось центрифугирование, в результате чего слишком крупные частицы удалялись из жидкости.

Благодаря своей простоте, метод получил широкое распространение. Впоследствии этот метод синтеза улучшался, позволяя добиваться на порядок больших значений намагниченности насыщения феррожидкостей. В частности, магнетит был заменен антиферромагнитным вюститом, продолжительность измельчения которого оказалась на порядок меньше [13]. Затем вюстит подвергался температурной обработке (530 °С), в результате чего превращался в магнетит и железо. Такая замена позволила ускорить синтез.

Но метод диспергирования имеет и недостатки: низкая производительность, загрязнение образца при измельчении в шаровых мельницах, значительный разброс по размерам полученных частиц в жидкости.

2. Методы конденсации

При объединении (конденсации) отдельных молекул могут образовываться частицы. Этот процесс происходит самопроизвольно, так как свободная энергия системы уменьшается при таком объединении. На размер получаемых частиц существенно влияют внешние условия, поэтому для создания наночастиц нужного размера используют различные варианты данного метода.

2.1 Карбонильный метод

Этот метод синтеза основан на термическом разложении карбониллов металлов. Изменяя температуру протекания реакции, соотношение растворителя и ПАВ, можно получать частицы размером от 2 до 30 нм [14].

2.2 Электролитическая конденсация

Частицы синтезируют из водных растворов солей металлов, диспергированных в жидкости-носителе с ПАВ. Метод состоит во вращении катода двуслойной электролитической ванны, верхний слой которой представляет собой раствор ПАВ в жидкости-носителе, а нижний – раствор электролита. При быстром вращении катода, частицы металла, едва успев сконденсироваться из электролита на его поверхности, попадали в жидкость-носитель, где покрывались защитным слоем ПАВ. Размер и свойства полученных жидкостей определяются скоростью вращения катода, глубиной его погружения, материалом катода и температурным режимом.

2.3 Электроконденсационный метод

Метод, предложенный Бредигом [15-16], Сведбергом [17] и А. Гуревичем [18], был основан на явлении образования вольтовой дуги

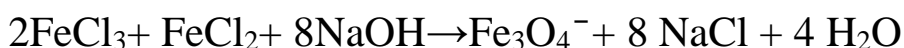
между металлическими электропроводами, погруженными в жидкость, при включении электрического тока [19]. Если поместить на дно сосуда с электропроводами металлическую стружку, то при пропускании высокочастотного электрического тока и, как следствие, образовании вольтовой дуги между проводами, начинается сильное диспергирование металлов с образованием мелкой металлической пыли на поверхности жидкости. Конденсация наночастиц происходит преимущественно вокруг электродов. Впоследствии метод был усовершенствован, и для устойчивости начали использовать различные типы стабилизаторов.

2.4 Вакуумная конденсация

Метод состоит в конденсации паров металлов, нагреваемых до высоких температур, на поверхности сосуда, в котором создается вакуум. Таким образом, большую роль в этом процессе играет характер взаимодействия атомов с поверхностью сосуда. Удобнее получать частицы, сразу диспергируя их в жидкой среде, что до недавнего времени не удавалось сделать ввиду сложности задачи с технической точки зрения. Современное устройство вакуумного испарения работает следующим образом. Вакуумная камера представляет собой вращающийся горизонтальный цилиндр, в центр которого помещают источник паров. На дне сосуда находился раствор ПАВ в жидкой среде. При вращении цилиндра на его стенках появлялась тонкая пленка жидкости, в которой и происходила конденсация [20-22]. Этот метод позволил получить частицы малых размеров (3-8 нм), но с относительно малой намагниченностью насыщения.

2.5 Химическая конденсация

В основе этого метода лежит химическая реакция [23]:



Поверхность получаемых частиц обладает хорошей адсорбционной способностью, что важно для стабилизации частиц. В связи с высокой производительностью данного метода сегодня используют различные усовершенствованные химические реакции для синтеза феррожидкостей.

Эти и другие существующие методы изготовления феррожидкостей позволяют использовать феррожидкости как для фундаментальных, так и для практических целей.

1.3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Сферы использования феррожидкостей определяются их свойствами, рабочим диапазоном температур и прикладываемых напряжений. Обычно с магнитными жидкостями работают при температурах от -40°C до $+50^{\circ}\text{C}$. При величине магнитного поля 150-250 кА/м величина прикладываемых напряжений лежит в диапазоне 50-100 кПа. Требуемая мощность для устройств на основе феррожидкостей достигает 2-50 Вт [24].

Благодаря необычным свойствам феррожидкостей их используют в следующих отраслях:

1. Электроника

Высокочастотные динамики содержат магнитную жидкость для отвода тепла от звуковой катушки. Вместе с этим она подавляет нежелательный резонанс, выступая в роли демпфера. В 2013 году на рынке появились громкоговорители, содержащие феррожидкость (рис. 4). Производитель динамиков Sony утверждает, что колонки с динамиками на основе феррожидкости потребляют на 35% меньше энергии, чем обычные.



Рис. 4. Устройство динамика, содержащего феррожидкость

2. Машиностроение

Стабилизировать движения автомобиля удалось с помощью подвески на основе феррожидкости. Под воздействием электромагнита, включение которого контролируется с помощью компьютера, подвеска становится жестче или мягче (рис. 5). Такие подвески уже нашли применение в автомобилях Ferrari, Audi многих других.

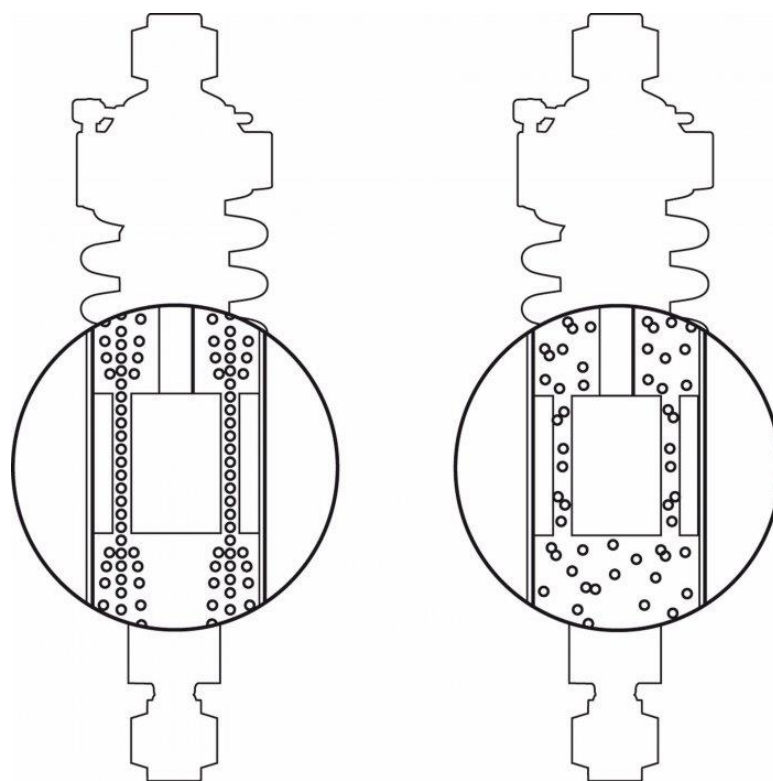


Рис. 5. Схема подвески автомобиля на основе магнитной жидкости

3. Авиакосмическая промышленность

Феррожидкости используют для герметизации швов обшивки космических кораблей. Также проводятся эксперименты, направленные на использование магнитных жидкостей для стабилизации кораблей в космическом пространстве.

4. Медицина и биология

В медицине феррожидкости используют как для лечения, так и для диагностики различных заболеваний благодаря возможности сделать такую жидкость биосовместимой, частности, для гипертермии (уничтожение патологических очагов в организме путем введения феррожидкости и ее последующего нагрева в переменном магнитном поле). Важную роль феррожидкости играют для целенаправленной доставки лекарств. В качестве контрастирующего агента их используют для проведения МРТ.

5. Строительство

При строительстве зданий в сейсмически активных зонах, используются демпферы на основе магнитных жидкостей. Благодаря возможности феррожидкостей мгновенно менять вязкость под воздействием электромагнита, такие демпферы позволяют минимизировать разрушения зданий во время землетрясений.

Благодаря интересным свойствам сфера применения феррожидкостей продолжает расширяться, поэтому эти материалы являются очень перспективными.

1.4 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Несмотря на название, феррожидкости не являются ферромагнетиками, так как не обладают остаточной намагниченностью после выключения внешнего магнитного поля. По отношению к внешнему магнитному полю феррожидкости ведут себя как парамагнетики. Однако магнитные жидкости обладают достаточно высокой магнитной восприимчивостью (до 10^2), поэтому их называют суперпарамагнетиками.

1.4.1 СТАТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Магнитные свойства коллоида определяются, прежде всего, типом дисперсной фазы. Для изготовления феррожидкостей используют ферро- и ферримагнетики, поэтому феррожидкости способны намагничиваться в сравнительно малых магнитных полях (1,25 – 125 Э). Установлено, что при малых значениях намагниченности ее значение увеличивается пропорционально полю:

$$M = \chi H \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности χ называется магнитной восприимчивостью вещества. Магнитная индукция с намагниченностью связана следующими соотношениями:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_a H \quad (2)$$

$$\mu_a = \mu_0(1 + \chi) \quad (3)$$

Где μ_a – константа, называемая абсолютной магнитной проницаемостью. В вакууме $\mu_a = \mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6}$ Гн/м. Из (2) и (3) следует, что:

$$\chi = \frac{\mu_a}{\mu_0} - 1 \quad (4)$$

Величина $\mu = \frac{\mu_a}{\mu_0}$ называется относительной проницаемостью. С учетом этого:

$$B = \mu_a H = \mu \mu_0 H \quad (5)$$

Форма петель гистерезиса зависит от химического состава материала и от его структуры. В случае магнитных жидкостей важен не только тип дисперсной фазы, но и тип несущей жидкости, распределение частиц в жидкой основе. Для ферромагнетиков величина индукции неоднозначно зависит от магнитного поля, поэтому в случае циклического намагничивания зависимость представляет собой петлю гистерезиса.

С помощью петель гистерезиса можно определить магнитостатические параметры, такие как намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность. Намагниченность насыщения феррожидкостей может достигать 100 кА/м в магнитных полях напряженностью 1,25 кЭ.

В статье [25] авторы сравнивали петли гистерезиса, полученные при комнатной температуре, для феррожидкостей на основе воды и на основе керосина (рис. 6). Были определены магнитостатические параметры этих феррожидкостей. Оказалось, что коэрцитивная сила феррожидкости на основе воды больше коэрцитивной силы образца на основе керосина, а намагниченность насыщения, наоборот - для жидкости на основе воды меньше, чем для аналогичной на основе керосина. В связи с этим авторами был сделан вывод о зависимости магнитостатических параметров феррожидкостей от типа несущей жидкости.

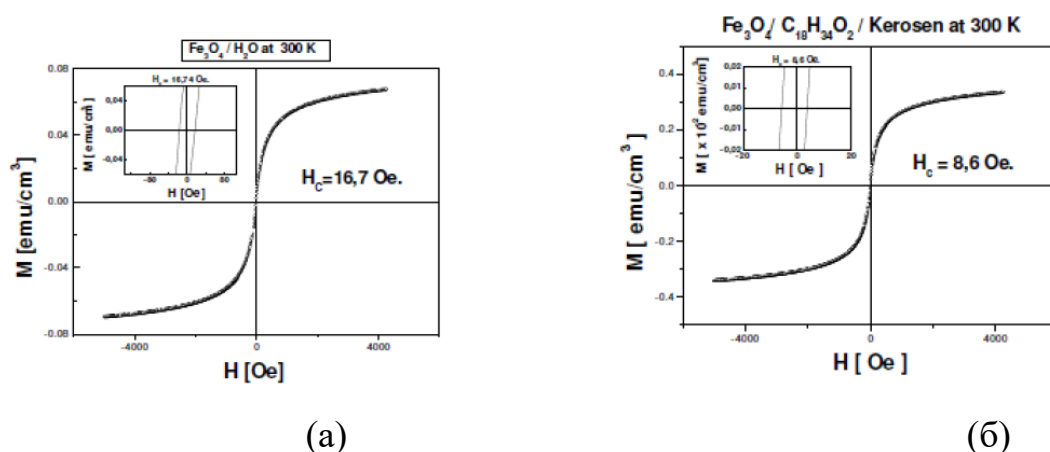


Рис. 6. Петли гистерезиса; (а) – на основе воды, (б) – на основе керосина

Свойства феррожидкостей, очевидно, зависят от свойств магнитных частиц, диспергированных в жидкой фазе. В статье [26] авторы изучают влияние частичного замещения атомов кобальта атомами цинка в составе магнитных частиц феррожидкостей. На рис. 7 представлены петли гистерезиса для трех образцов с указанной

концентрацией кобальта и цинка. Измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра при комнатной температуре. Полученные зависимости свидетельствуют о влиянии допирования на магнитные свойства частиц.

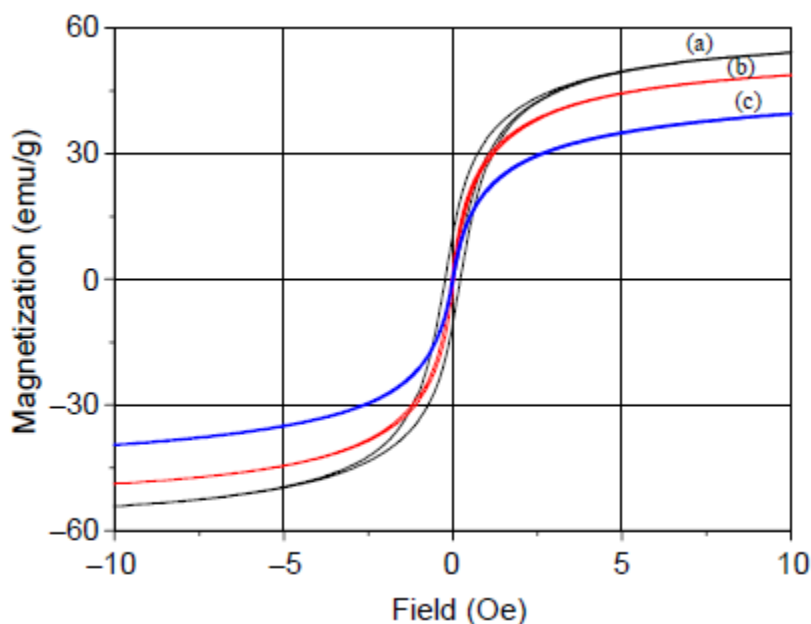


Рис. 7. Петли гистерезиса; (a) - $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (b) - $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) - $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Также в статье [26] были определены магнитостатические параметры и температура Кюри. Полученные зависимости представлены на рис. 8 (а, б).

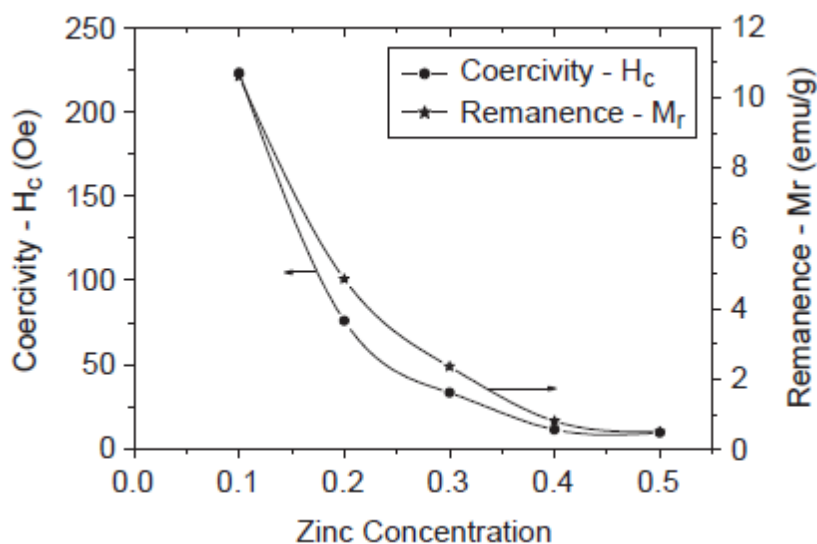


Рис. 8. (а) Зависимости коэрцитивной силы и остаточной намагниченности от концентрации цинка

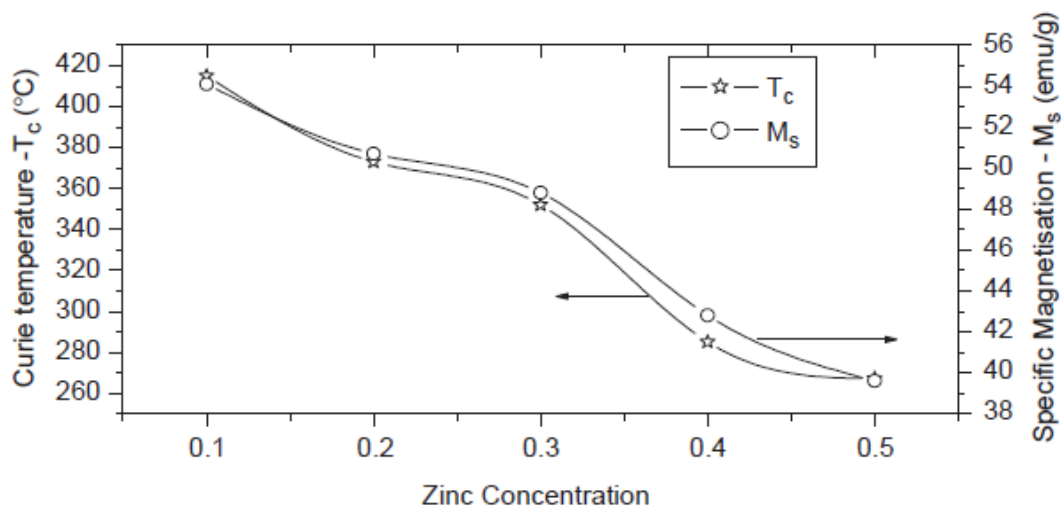


Рис. 8. (б) Зависимости температуры Кюри и намагниченности насыщения от концентрации цинка

Коэрцитивная сила достигала максимума при минимальном содержании цинка в образце, и с увеличением концентрации цинка она уменьшалась. Аналогичным образом вели себя остаточная намагниченность, температура Кюри и намагниченность насыщения – все значения уменьшались с увеличением замещения феррита кобальта цинком. Такое поведение магнитостатических параметров авторы объяснили влиянием катионной стехиометрии. Допирование цинком приводит к уменьшению обменного взаимодействия между атомами феррита кобальта. Также возможны дефекты, приводящие к уменьшению магнитостатических параметров.

Магнитостатические параметры также зависят от типа ферромагнитного наполнителя, выбранного для изготовления магнитной жидкости. Так, в статье [27] авторы получили зависимости намагниченности от величины магнитного поля для трёх феррожидкостей с добавлением частиц марганца, никеля и кобальта соответственно (рис. 9). Измерения проводились при комнатной температуре. Кобальтовый феррит ожидаемо продемонстрировал наибольшую намагниченность насыщения. Наименьшей намагниченности насыщения достиг феррит с частицами никеля. Такие различия авторы статьи объясняют разным размером частиц марганца, кобальта и никеля, их различной формой и наличием кристаллических дефектов.

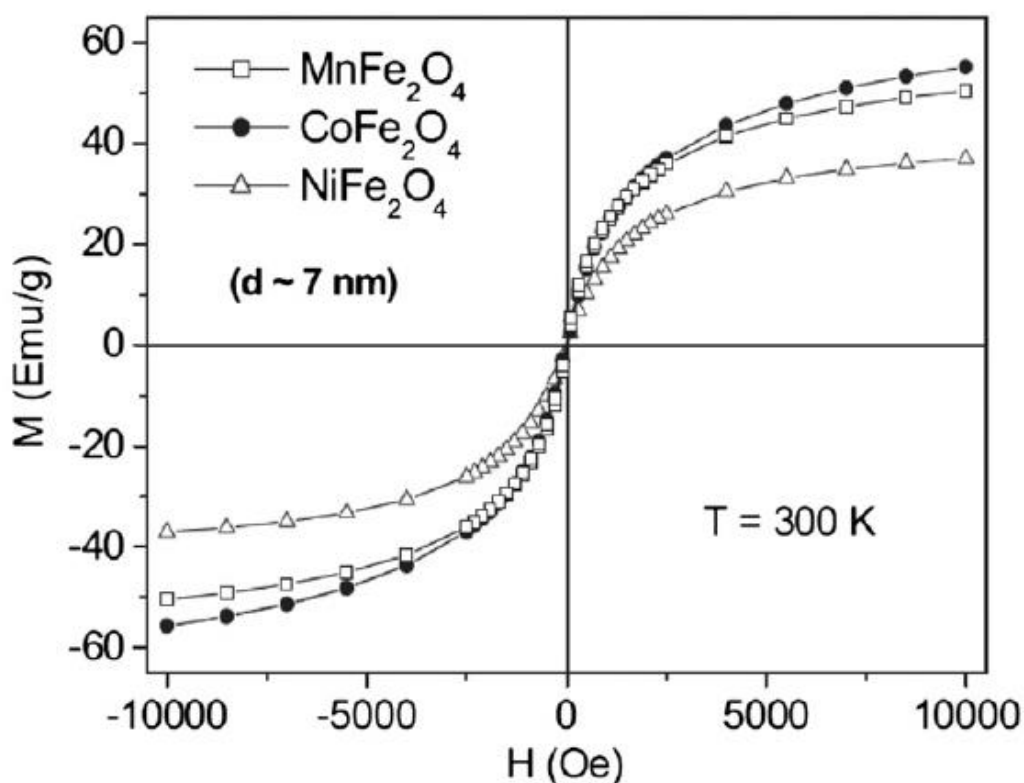


Рис. 9. Петли гистерезиса для образцов с частицами марганца, кобальта и никеля

В статье [28] авторы исследовали феррожидкости на основе керосина с различной концентрацией частиц магнетита. Концентрацию подбирали таким образом, чтобы статическая восприимчивость отличалась от образца к образцу в 1,5 раза. Основные параметры представлены в Таблице 1.

Табл. 1. Основные параметры исследуемых феррожидкостей при комнатной температуре; χ_0 - статическая восприимчивость, η - динамическая вязкость, φ - относительная концентрация частиц.

N	χ_0	η , cPs	φ
1	9.20	11,123	1
2	7.65	397	0.891
3	5.82	53.7	0.748
4	3.95	9.38	0.577
5	2.78	3.68	0.451
6	2.26	2.61	0.387
7	1.54	1.72	0.290
8	1.04	1.36	0.211

Полученные характеристики свидетельствуют о том, что статическая восприимчивость сильно зависит от концентрации магнитной фазы в ферромагнитных жидкостях.

1.4.2 ДИНАМИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Помимо статической восприимчивости, авторами статьи [28] были получены значения дифференциальной восприимчивости путем взятия производной намагниченности по величине магнитного поля в каждой точке кривой намагничивания. Те же значения могут быть получены и экспериментально с помощью термостатического взаимного индукционного моста [29]. Измерения восприимчивости основаны на определении выходного напряжения двух встречно-последовательно подключенных индукционных катушек, одна из которых содержит образец с магнитной жидкостью. Были получены зависимости нормированной динамической восприимчивости от частоты выходного напряжения для образцов с разной концентрацией магнитной фазы (рис. 10). С ростом концентрации кривые смещаются вправо, то есть концентрация магнитной фазы оказывает влияние на динамические характеристики феррожидкостей.

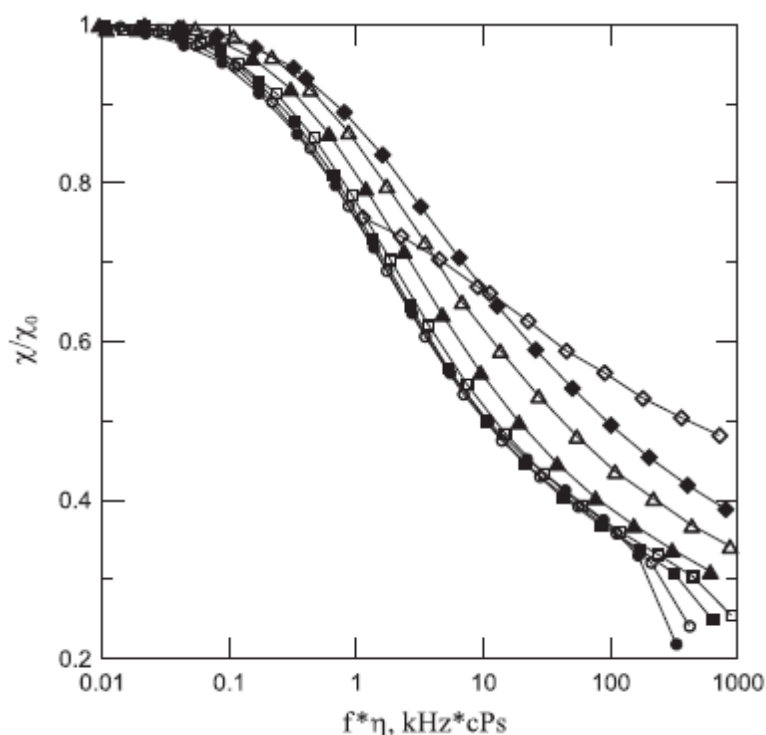


Рис. 10. Зависимости динамической восприимчивости от частоты выходного напряжения для феррожидкостей с различной концентрацией магнитной фазы

1.5 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Помимо исследований влияния типа магнитного наполнителя, концентрации магнитной фазы и типа несущей жидкости на магнитные свойства феррожидкостей, проводятся исследования температурных зависимостей магнитных параметров.

В статье [30] авторы исследовали феррожидкость с частицами магнетита на основе углеводородного масла. Была определена температур Кюри (850 К), что значительно выше температуры замерзания несущей жидкости (260 К). Частицы магнетита однодоменные, их средний размер 5 нм, в связи с чем был сделан вывод, что каждая частица рассматривалась как жесткий магнитный момент. Результаты низкотемпературных исследований представлены на рис. 11. Также на этом рисунке представлены частицы магнетита с хаотичной ориентацией магнитных моментов размером 5 нм, покрытые поверхностно-активным слоем 2 нм. Нижняя кривая, обозначенная ZFC, была получена путем охлаждения системы в нулевом магнитном поле от 150К до 4,5К. Затем включали магнитное поле, и авторы следили за изменением намагниченности с ростом температуры. Верхняя кривая, обозначенная FC, была получена аналогично, за исключением того, что образец охлаждался в магнитном поле. Обе кривые ведут себя одинаково при температуре выше 80К, но расходятся при более низких температурах. Был обнаружен широкий пик на кривой ZFC при температуре 21К, в то время как намагниченность для кривой FC только росла с понижением температуры. Авторы связывают наличие такого пика с температурой суперпарамагнитной блокировки, а также с взаимодействием частиц.

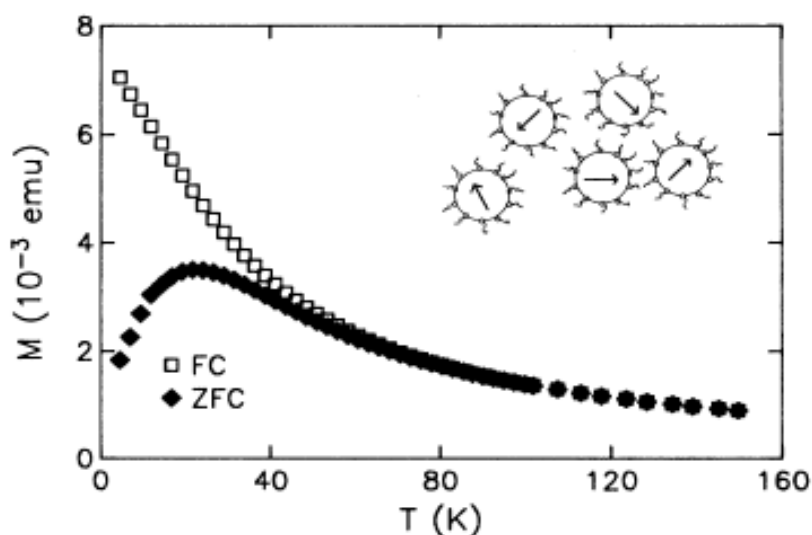


Рис. 11. Зависимости намагниченности от температуры феррожидкости с частицами магнетита, охлажденные в нулевом магнитном поле (ZFC) и охлажденные при наличии магнитного поля (FC)

Далее авторами статьи [30] была построена кривая намагничивания феррожидкости при температуре 4,5 К (рис. 12). Наблюдаемая зависимость представляет собой петлю гистерезиса,

хотя сами частицы были заморожены в жидкости и не могли поворачиваться по направлению магнитного поля – поворачивались только их магнитные моменты.

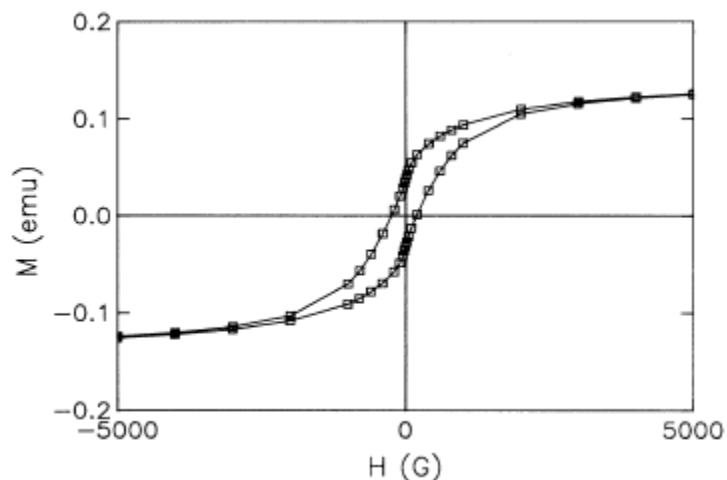


Рис. 12. Петля гистерезиса феррожидкости с частицами магнетита при $T=4,5$ К

Помимо низкотемпературных исследований, проводят исследования, связанные с нагреванием магнитных жидкостей в переменном магнитном поле, используемые в терапии раковых опухолей (гипертермия). В статье [3] были исследованы две группы образцов: А – феррожидкости (суперпарамагнетик), В – магнитный гель (ферромагнетик). Измерения проводились при фиксированной частоте 50 Гц при приложении переменного магнитного поля амплитудой 6,5 кА/м. Средний размер частиц типа А - 8 нм, а типа В - 100 нм. На рис. 13 представлены экспериментальные зависимости температуры от времени.

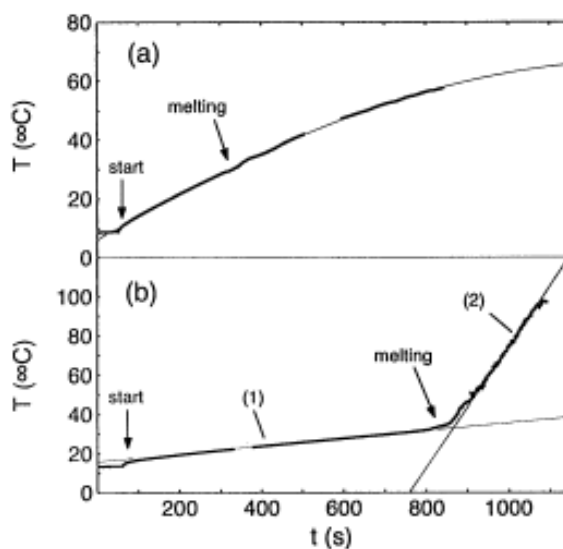


Рис. 13. Зависимости температуры от времени для феррожидкости (А) и магнитного геля (В)

Видно, что ход кривых различен. Такое поведение авторы связывают с размером частиц и процессами релаксации в феррожидкостях. Образец типа А быстрее достигает температуры плавления, так как частицы могут свободно поворачиваться, в отличие от образца типа В. То есть для определения скорости нагрева и охлаждения очень важно учитывать тип релаксации и время релаксации.

1.6 МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ

Рассмотрим модель жидкости со сферическими однодоменными частицами одноосного магнитного кристалла (рис. 14). Пусть единичный вектор \mathbf{n} направлен вдоль легкой оси намагничивания одной из частиц.

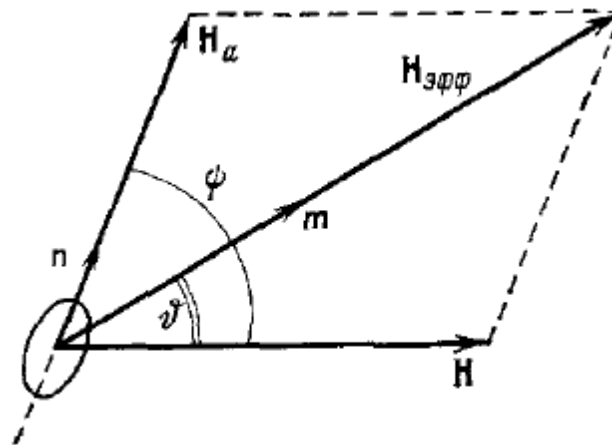


Рис. 14. Модель сферической однодоменной частицы феррожидкости во внешнем магнитном поле \mathbf{H} [31]

Энергия частицы во внешнем магнитном поле \mathbf{H} определяется формулой:

$$U = U_0 - mH \cos \vartheta - KV \cos^2(\psi - \vartheta), \quad (6)$$

Где U_0 – начальное значение потенциальной энергии частицы.

Если частица не может вращаться (например, матрица заморожена), то угол ψ может принимать любые значения, определяемые направлением магнитного поля \mathbf{H} , а угол ϑ (направление эффективного поля $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$) находится из уравнения:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = 0 \quad (7)$$

$$mH \sin \vartheta = KV \sin 2(\psi - \vartheta) \quad (8)$$

В положении равновесия вектора \mathbf{m} и $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ параллельны. Любое отклонение частицы от положения равновесия порождает прецессию вектора \mathbf{m} вокруг направления $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ с ларморовской частотой $\omega_0 = \gamma H_{\text{эфф}}$. Время затухания прецессии определяется формулой:

$$\tau_0 = (\alpha \gamma H_{\text{эфф}})^{-1} \quad (9),$$

где α – безразмерный параметр затухания. Используя его, можно записать уравнение Ландау-Лифшица в форме:

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma [\mathbf{M}, \mathbf{H}_{\text{эфф}}] - \alpha \frac{\gamma}{M} [\mathbf{M}, [\mathbf{M}, \mathbf{H}_{\text{эфф}}]] \quad (10)$$

Эффективное поле $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ определяется внешним полем \mathbf{H} и полем анизотропии $H_a = 2K/M_s$. При $H \ll H_a$ уравнение (9) принимает вид:

$$\tau_0 = \frac{M_s}{2\alpha\gamma K} \quad (11)$$

Наряду с τ_0 можно определить второе характерное время, отвечающее за время протекания релаксационных процессов внутри самой частицы. Оно связано с тепловыми флуктуациями направлений магнитного момента \mathbf{m} . Впервые такой тип релаксации был описан Неелем, причем даже в отсутствии внешнего поля возможно перемагничивание частиц благодаря преодолению энергетического барьера KV между разными осями легкого намагничивания. Для времени релаксации τ_N , характеризующего Неелевский процесс, была получена формула:

$$\tau_N = \tau_0 \sigma^{-1/2} e^{\sigma} \quad \left(\sigma \equiv \frac{KV}{kT} \right) \quad (12)$$

Формула (12) справедлива для $\sigma \geq 2$.

Но в феррожидкостях может быть реализован и другой механизм достижения равновесной ориентации магнитных моментов частиц в приложенном поле. Этот механизм связан с непосредственным вращением частиц в матрице и характеризуется броуновским временем вращательной диффузии:

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{kT} \quad (13)$$

Физически два этих механизма релаксации различны. Неелевский определяется свойствами ферромагнетика, а броуновский – вязкостью жидкости (рис. 15).

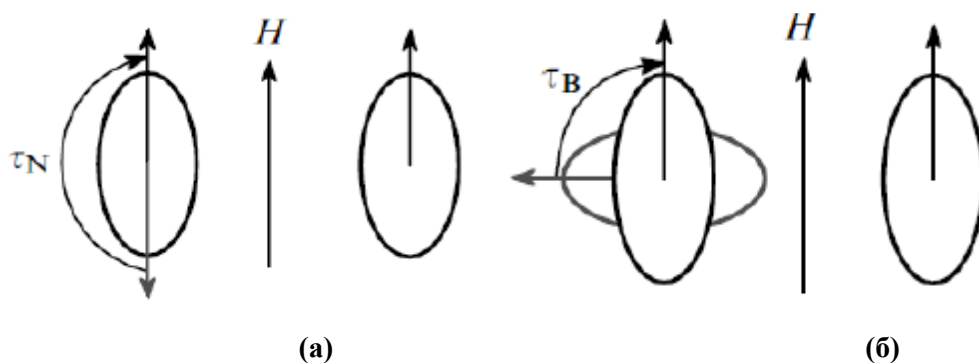


Рис. 15. Механизмы релаксации; (а) – Неелевский, (б) – Броуновский [1]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Феррожидкости являются уникальным классом материалов, объединяя свойства классических жидкостей и ферромагнитных материалов. Магнитные жидкости – перспективные материалы, интересные как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Эти материалы имеют контролируемый комплекс свойств, благодаря чему обладают широким спектром применения.

В связи с проведенным литературным обзором целью данной работы является определение связи изменений магнитных свойств с изменением следующих параметров: концентрации ферромагнитного наполнителя, типа ферромагнитных частиц и несущей жидкости. Помимо этого, важной задачей является изучение влияния низких температур на магнитные свойства феррожидкостей.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

В работе были исследованы четыре типа образцов феррожидкостей с различной концентрацией ферромагнитного наполнителя, типом ферромагнитных частиц и разными несущими жидкостями.

Первая серия образцов – феррожидкости на основе керосина. В качестве магнитного наполнителя был использован маггемит [32]. Были исследованы три феррожидкости этой серии образцов для определения влияния концентрации наполнителя на магнитные свойства феррожидкости. Массовая доля частиц маггемита составляла 2,5%, 18% и 20%. Для предотвращения слипания частиц маггемита была использована олеиновая кислота в качестве поверхностно-активного вещества. Данные образцы были изготовлены на кафедре нанотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева. Наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены модифицированным методом соосаждения: частицы соосаждали из водных растворов солей $[\text{FeII}]$, $[\text{FeIII}]$ при различных концентрациях в щелочной среде $\text{pH}_{\text{исх}} \sim 10 - 11$ при ультразвуковой обработке в течение 15 минут. Размер наночастиц в полученных образцах 7 – 20 нм, причем изменение концентрации солей в диапазоне $[0.0125-1 \text{ M}]$ не влияло на размер этих частиц. С увеличением концентрации солей $[\geq 1 \text{ M}]$ наблюдалось уменьшение среднего размера наночастиц до 7 нм (рис. 16).

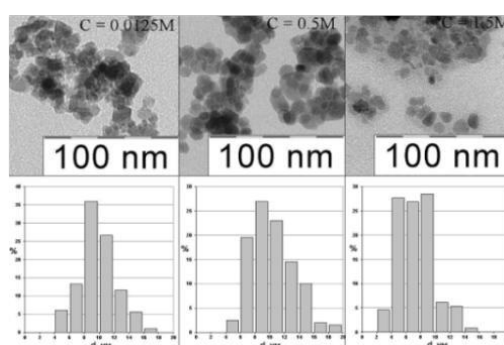
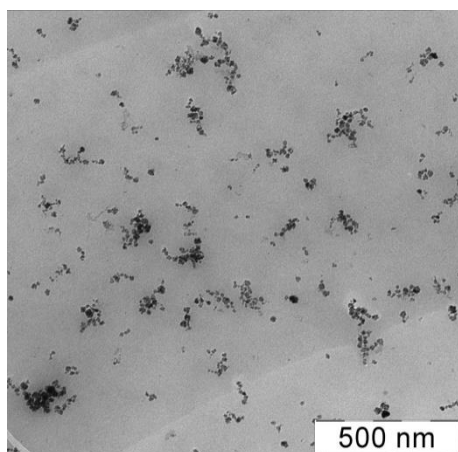


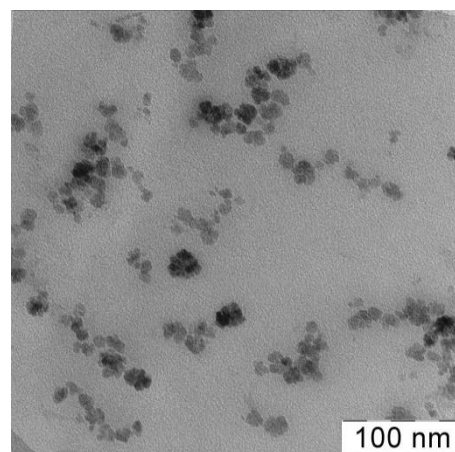
Рис. 16. ПЭМ микрофотографии НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных при различных концентрациях солей $[\text{FeII}]$, $[\text{FeIII}]$

Был проведен рентгеноструктурный анализ частиц, в результате которого было установлено, что период решетки составлял 0.8355 ± 0.0004 нм, средний размер кристаллитов - 11 ± 0.05 нм, величина микродеформации решетки - 0.28 ± 0.05 %.

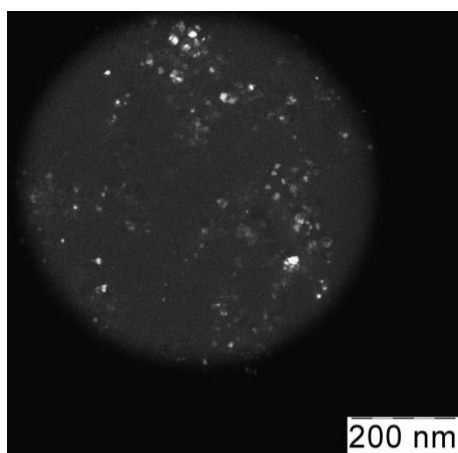
Были исследованы две феррожидкости на основе воды с частицами маггемита для изучения влияния несущей жидкости на магнитные свойства образцов. Эти образцы были изготовлены на химическом факультете МГУ, кафедра высокомолекулярных соединений; изначально образцы представляли собой тонкие плёнки[33]. Исследуемые в работе материалы являются нанокompозитными, имеющими дисперсноупрочнённую структуру. Наночастицы маггемита (окись железа Fe_2O_3), используемые в исследованных материалах в качестве наполнителя, являются ферримагнитными (то есть магнитные моменты различных атомов ориентированы антипараллельно, но моменты подрешеток не равны, тем самым результирующий момент не равен нулю). Карбоксилметиллцеллюлоза в исследуемых материалах является матрицей. Она является биосовместимым материалом (слабая кислота). Наночастицы маггемита связаны с матрицей посредством координационных и электростатических взаимодействий. Чувствительность исследуемых плёнок к магнитному полю определяется концентрацией частиц маггемита в составе (2,9-8,6 масс%). Размер частиц и структура образцов были определены с помощью просвечивающего электронного микроскопа. На рис. 17(а, б) представлены изображения образца с массовой долей железа 3,01 масс% в различных масштабах. Было обнаружено, что размер частиц варьируется от 5 до 25 нм, но преобладают частицы размером 10 нм в диаметре. На рис. 17(в), полученном в тёмном поле, наночастицы выглядят как яркие пятна, что свидетельствует о том, что они являются источниками дифракции, то есть имеют кристаллическую структуру. Рис. 17(г) - электронограмма, расстояния между кольцами позволяет рассчитать параметры ячеек. Наличие отдельных колец (а не точек) указывает на малость частиц в пленках. Впоследствии пленки растворили в воде и были получены две феррожидкости с разной концентрацией магнитной фазы (0.015, 0.03 масс%). Также были исследованы жидкости на основе воды, но с частицами феррита кобальта для изучения влияния типа магнитного наполнителя на свойства образцов. Эта жидкость была изготовлена методом соосаждения [34].



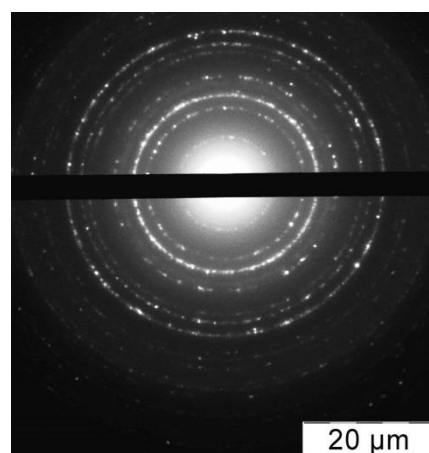
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 17. СЭМ феррожидкости на основе воды с частицами маггемита

Была также исследована феррожидкость с частицами феррита кобальта на основе глицерина. Концентрация магнитного наполнителя составила 4 масс%. Эта феррожидкость была изготовлена путем ультразвуковой обработки смеси глицерина и наночастиц феррита кобальта. Гидроксильная группа молекулы глицерина играет роль поверхностно-активного вещества для наночастиц. Это предотвращает слипание частиц между собой. Были получены снимки исследуемых образцов со сканирующего электронного микроскопа (рис. 18 (а)). Светящиеся точки на фотографии – частицы феррита кобальта. Был определен их средний размер – 10 нм (рис. 18 (б))

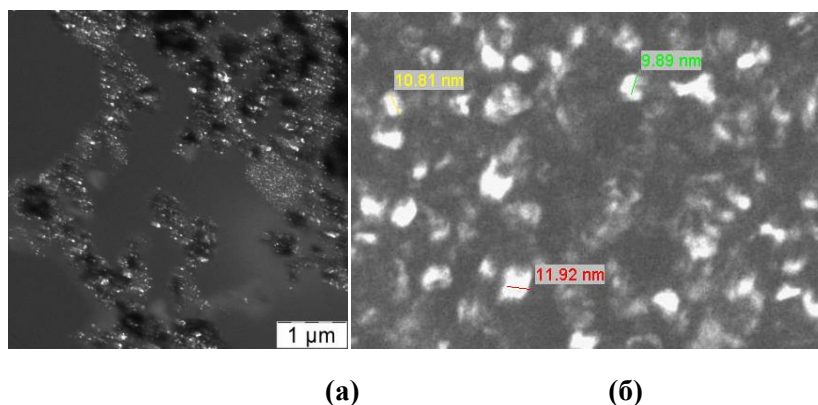


Рис. 18 (а, б). СЭМ феррожидкости на основе глицерина с частицами феррита кобальта

Полученная жидкость на основе глицерина достаточно стабильна, что подтверждает фотография готового образца (рис.19).



Рис. 19. Фотография готовой феррожидкости на основе глицерина с частицами феррита кобальта

Соотношение типов магнитного наполнителя и несущих жидкостей с указанием концентрации магнитных частиц в образцах приведено в таблице 2.

Табл. 2. Сводная таблица характеристик образцов

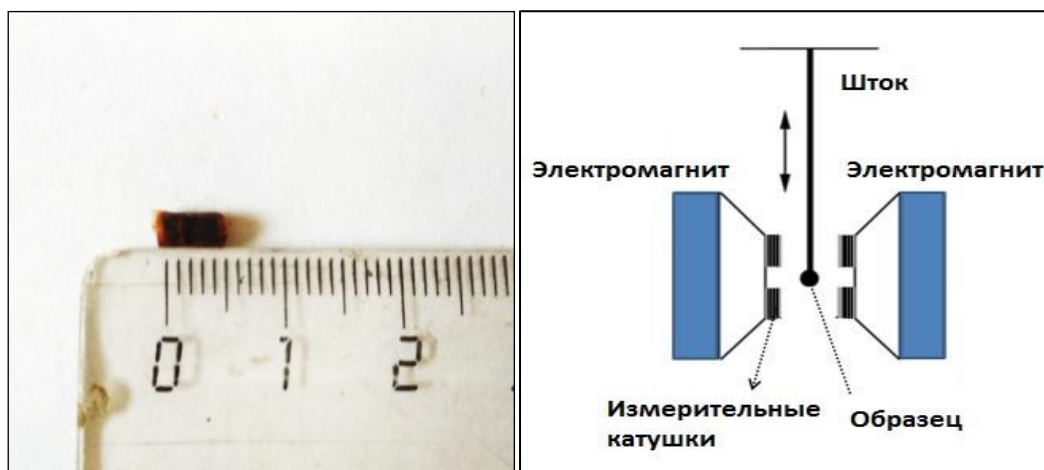
Несущая матрица	Тип частиц	Концентрация, масс%
Керосин	маггемит Fe_2O_3	2.5-20
Вода	маггемит Fe_2O_3	10
Вода	феррит кобальта $CoFe_2O_4$	3.9
Глицерин	феррит кобальта $CoFe_2O_4$	4.0

2.2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Исследования магнитных свойств образцов при различных температурах производились магнитостатическим методом. Исследования релаксационных параметров проводилось также с помощью вибрационного магнитометра при комнатной температуре. Также были определены динамические характеристики феррожидкостей путем измерения импедансных характеристик колебательного контура в диапазоне температур от 100 К до 300 К. Нагрев жидкостей исследовался с помощью установки для калориметрических измерений [35].

2.2.1 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

На вибрационном магнитометре фирмы LakeShore (7400 System) были получены зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля в диапазоне магнитных полей ± 16 кЭ и температур 80–300К. Для проведения измерений феррожидкости помещали в кварцевые капилляры с внутренним диаметром 1 мм длиной 4мм, запаивали парафином с торцов (рис. 20(а)) и закрепляли на держателе магнитометра с помощью тефлоновой ленты (рис. 20(б)). Измерение магнитного момента образца производится в абсолютных единицах етп (ед.СГС) (электромагнитная единица измерения в системе СГСМ, 1 ед.СГСМ= 1 Гс*см³). Чувствительность установки по магнитному моменту достигает 10^{-6} ед.СГСМ при комнатной температуре (измерения без криостата или печки). В ходе исследований были определены основные магнитостатические параметры феррожидкостей, такие как M_s –магнитный момент насыщения, H_c –коэрцитивная сила, I_s – удельная намагниченность насыщения (отношение магнитного момента насыщения к массе образца, ед.СГС/г), I_r –остаточная удельная намагниченность.



(а)

(б)

Рис. 20. (а)-фотография запаянного парафином капилляра с феррожидкостью; (б)-схема расположения образца между полюсами электромагнита вибрационного магнитометра

Из производных полученных петель гистерезиса с учетом объемов образцов, были получены зависимости диагональной компоненты тензора магнитной восприимчивости от магнитного поля:

$$\chi = \frac{dI}{dH} \quad (14)$$

На магнитометре также были проведены измерения в диапазоне температур 80– 300 К с помощью низкотемпературной приставки. Были измерены петли гистерезиса при различных температурах.

2.2.2 РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ

После воздействия магнитного поля система теряет свои свойства. Понять, как быстро это происходит, можно проводя магнитоэлектронные измерения, при которых магнитное поле резко переключали. С помощью вибрационного магнитометра были определены релаксационные характеристики. Измерения происходили таким образом, что сначала образец находился в нулевом магнитном поле, затем резко включали магнитное поле, величина которого менялась в диапазоне от 50 до 300 Э. Были проведены и обратные измерения (сначала поле было максимальным, а потом его выключали). Все полученные зависимости были аппроксимированы экспоненциальной функцией. В результате были получены времена релаксации для магнитных жидкостей с разной концентрацией магнитной фазы. Проведенный сравнительный анализ полученных значений позволяет определить механизм релаксации феррожидкости.

2.2.3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ДИНАМИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Динамические характеристики образцов были исследованы с помощью измерителя параметров цепей (иммитансметра). Измерения динамической магнитной восприимчивости феррожидкостей производились с помощью измерителя параметров RLC-компонент фирмы Актаком (модель АМ-3016) в диапазоне температур 100К–300К (рис. 21(а)). Измеритель позволяет определить основные характеристики катушки индуктивности, такие как L – индуктивность колебательного контура, Q – добротность контура. Измерение индуктивности катушки производится в абсолютных единицах Гн (Генри - единица измерения индуктивности в СИ). Для проведения измерений образец помещался в катушку индуктивности в качестве сердечника, а сама катушка помещалась между полюсами электромагнита таким образом, чтобы ее ось располагалась перпендикулярно силовым линиям магнитного поля (рис. 21 (б)) [36].

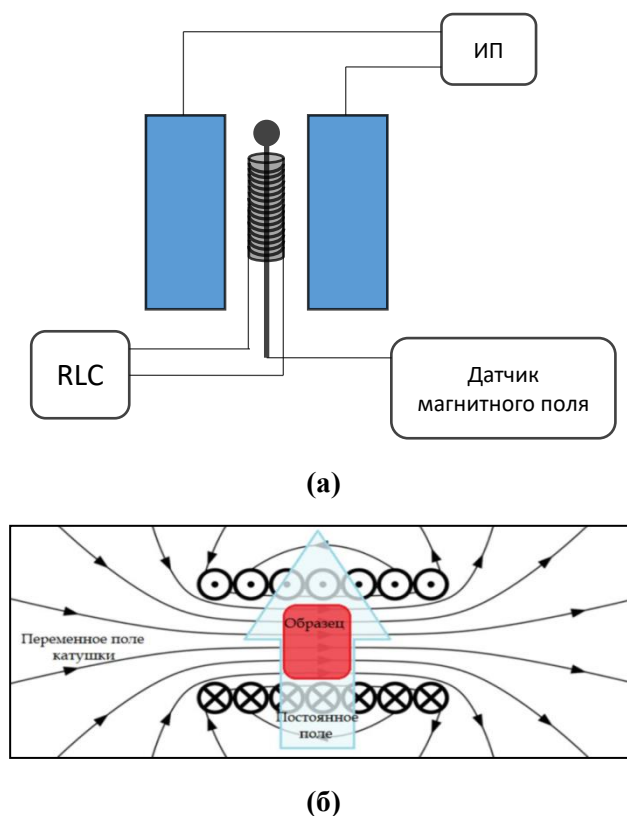


Рис. 21. (а)-схема измерителя параметров колебательного контура; (б)- схема расположения образца в измерителе параметров колебательного контура

Определялись импедансные характеристики измерительной катушки с сердечником на разных частотах в магнитных полях 0–5 кЭ с шагом 1 кЭ. Измерения проводились и для пустой катушки индуктивности. Учитывая объем, занимаемый образцом внутри

катушки, объем катушки и индуктивность пустой катушки, по формуле (15) была определена величина магнитной восприимчивости.

$$\chi = \frac{V_0 (L - L_0)}{V L_0}, \quad (15)$$

V_0, L_0 – объем и индуктивность пустой катушки;

V, L – объем образца и индуктивность катушки с образцом.

Описанное выше расположение образца в измерителе параметров колебательного контура позволяет предполагать, что изменение магнитного момента происходит вдоль оси ординат, а постоянное магнитное поле направлено вдоль оси абсцисс. Поэтому данные измерения магнитной восприимчивости соответствуют недиагональной компоненте тензора.

Аналогичные характеристики были определены в ходе низкотемпературных измерений. Катушка с образцом помещалась в пенопластовый сосуд с жидким азотом, закрепленный между полюсами электромагнита. Азот подавался в сосуд таким образом, чтобы положение катушки относительно полюсов электромагнита не менялось. К сердечнику измерительной катушки была подведена термопара медь-константан для измерения температуры образца. По мере нагрева феррожидкости от 80К до 300К параллельно снимались значения индуктивности измерительной катушки и напряжения на измерительном контакте термопары от времени. После зависимости сопоставлялись, в результате чего была получена зависимость индуктивности от температуры образца при различных внешних магнитных полях. Низкотемпературные измерения производились двумя способами: 1) в пенопластовый сосуд с измерительной катушкой сначала подавался жидкий азот, а затем включалось внешнее магнитное поле; 2) во втором случае последовательность действий была обратной. Были определены зависимости магнитной восприимчивости феррожидкостей от магнитного поля при различных температурах для двух указанных случаев.

2.2.4 КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

С помощью экспериментальной установки для калориметрических измерений были определены зависимости температуры образцов от времени при разных значениях амплитуды переменного магнитного поля (от 50 до 125 Э) и фиксированной частоте 150 кГц (рис. 22 (а)). Исследования проводились на кафедре физики колебаний МГУ им. Ломоносова под руководством

А.П. Пятакова. Феррожидкость в эппендорфе помещалась в катушку индуктивности, которая подключена к источнику питания. Катушка была оснащена системой охлаждения: трубка с водой обвивала катушку во избежание нагрева обмотки. Температура контролировалась с помощью термопары, один конец которой помещался в эппендорф с феррожидкостью, другой – в стакан с водой комнатной температуры (рис. 22 (б)). Катушка индуктивности была откалибрована [37].

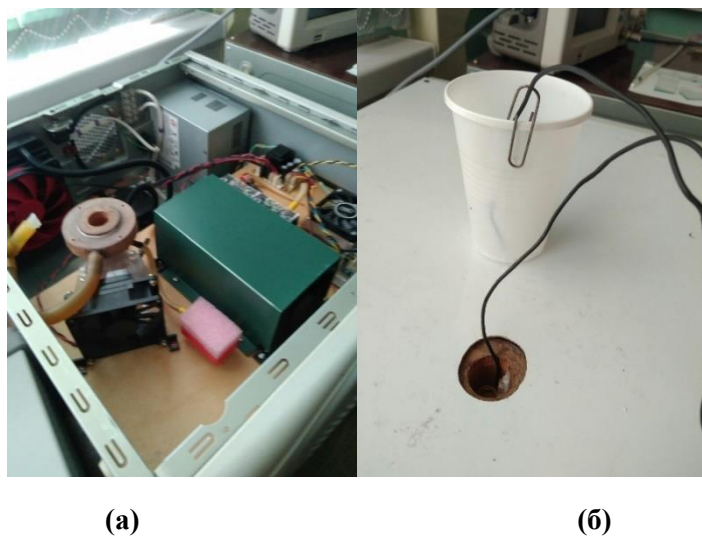


Рис. 22. (а)-фотография калориметрической установки; (б)-фотография системы контроля температуры

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 СТАТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Для всех образцов были получены зависимости намагниченности от величины магнитного поля. На рис. 23 представлены петли гистерезиса для трех феррожидкостей на основе воды с различной концентрацией частиц маггемита в составе.

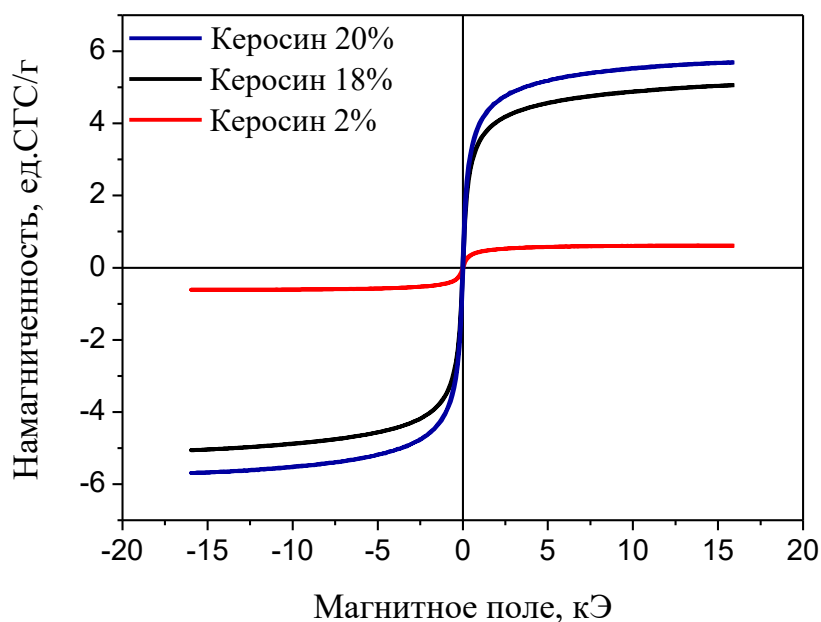


Рис. 23. Петли гистерезиса для феррожидкостей на основе керосина с частицами маггемита

Были рассчитаны магнитостатические параметры для исследуемых образцов. Коэрцитивная сила слабо зависит от концентрации частиц маггемита и составляет порядка 25 Э. Намагниченность насыщения, наоборот, демонстрирует зависимость от концентрации магнитной фазы и меняется в диапазоне от 0,5 до 6 ед.СГС/г. Намагниченность насыщения возрастает с увеличением концентрации частиц маггемита.

Для исследования влияния несущей жидкости на магнитостатические параметры были построены аналогичные зависимости для серии образцов жидкостей с частицами маггемита, но на основе воды. Изначально были исследованы магнитные свойства композитного материала (магнитные пленки), а затем пленки были растворены в воде для исследования магнитных свойств жидкостей.

Полученные петли гистерезиса для образцов феррожидкостей на основе воды с частицами маггемита продемонстрированы на

рис. 24 (а), (б). Так как концентрация магнитной фазы в исследуемых феррожидкостях мала и составляет порядка 0.015 и 0.03 масс% (соответственно, жидкости на графике обозначены «1Fe:1LBA» и «2Fe:1LBA»), то наблюдается диамагнитный и парамагнитный вклад от стеклянных измерительных капсул и несущей жидкости. С помощью аппроксимации Ланжевена эти вклады были учтены (рис. 24 (б)). В образце, соответствующем красной кривой, концентрация частиц маггемита в два раза больше, чем в образце, соответствующем черной кривой.

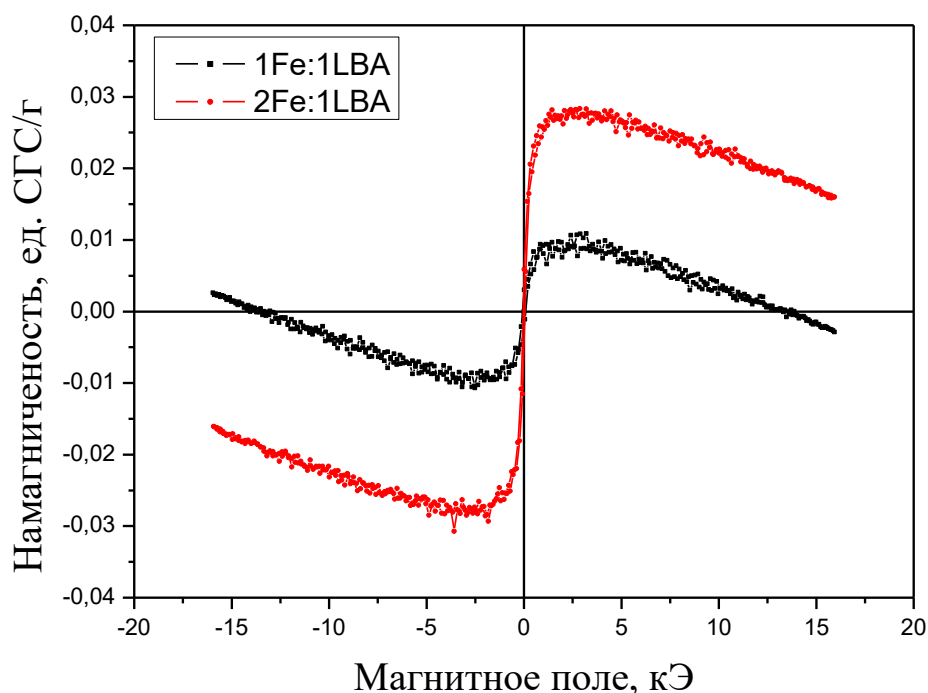


Рис. 24 (а). Петли гистерезиса для феррожидкостей на основе воды с частицами маггемита до вычета пара- и диамагнитного вкладов

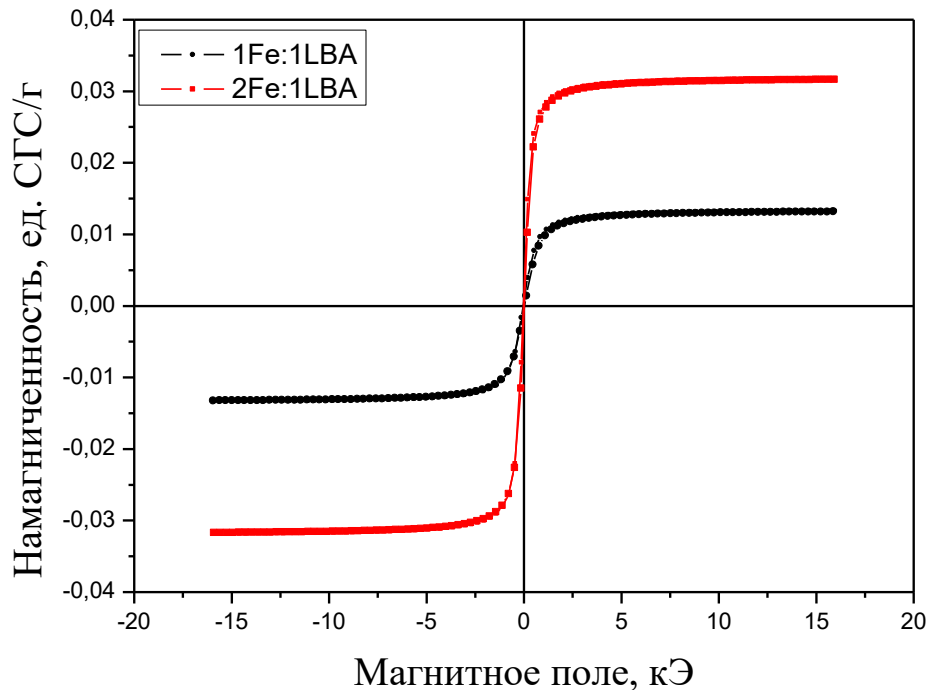


Рис. 24 (б) Петли гистерезиса для феррожидкостей на основе воды с частицами маггемита после вычета пара- и диамагнитного вкладов

Были рассчитаны магнитостатические параметры для жидкостей на основе воды. Оказалось, что коэрцитивная сила для феррожидкостей с частицами маггемита уменьшается от 35 Э до 25 Э при увеличении концентрации частиц в 2 раза, что связано со скоплением частиц в жидкости с большей концентрацией. Намагниченность насыщения демонстрирует зависимость от концентрации частиц маггемита в жидкости, при меньшей концентрации она равна 0.01 ед.СГС/г и 0.03 ед.СГС/г при меньшей и большей концентрации частиц маггемита, соответственно. Сравнительный анализ полученных параметров для феррожидкостей на основе керосина и на основе воды с частицами маггемита показал, что коэрцитивная сила практически не зависит от метода изготовления жидкости, концентрации магнитной фазы и типа несущей жидкости, в отличие от намагниченности насыщения. Зависимость намагниченности насыщения от концентрации частиц маггемита представлена на рис. 25.

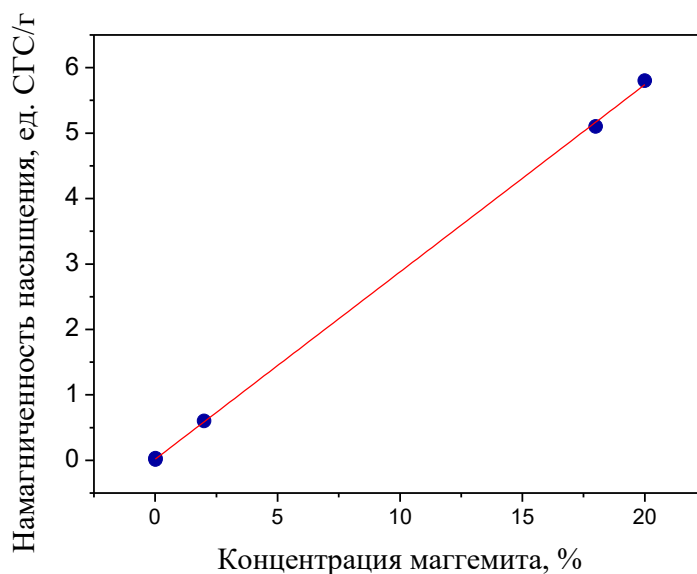


Рис. 25. Зависимость намагниченности насыщения от концентрации частиц маггемита для жидкостей на основе керосина воды

Таким образом, намагниченность насыщения феррожидкостей с частицами маггемита линейно зависит от концентрации магнитной фазы и не зависит ни от метода изготовления феррожидкости, ни от типа несущей жидкости.

Для исследования влияния типа магнитного наполнителя были проведены измерения серии образцов с частицами феррита кобальта. Были получены петли гистерезиса для исходного порошка феррита кобальта и для жидкостей с этими частицами на основе глицерина и на основе воды (рис. 26).

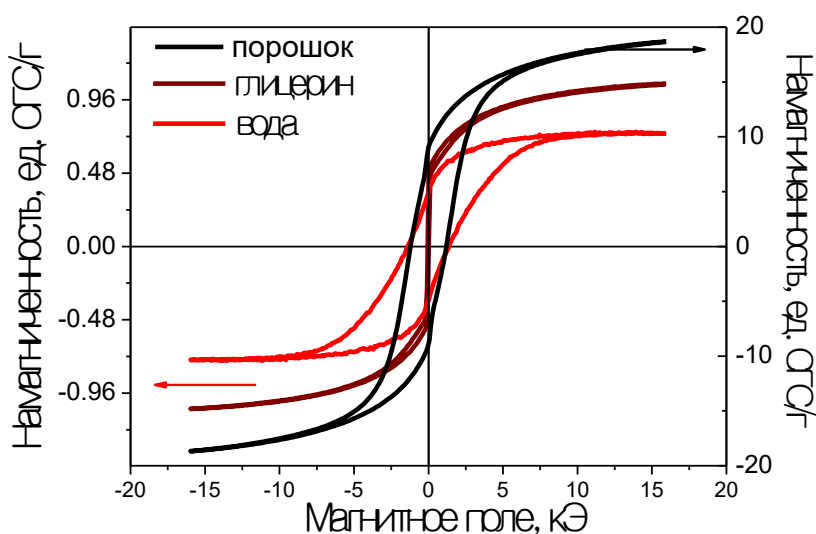


Рис. 26. Петли гистерезиса для феррожидкостей с частицами феррита кобальта на основе различных несущих жидкостей

Коэрцитивная сила порошка феррита кобальта составляет 1,2кЭ, а для жидкости на глицерине с теми же частицами магнитотвердыми частицами феррита кобальта значение сильно меньше - 40Э, так как в глицерине частицы могут свободно поворачиваться в направлении поля. Но жидкость на основе воды демонстрирует обратное поведение, что, вероятно, связано с испарением воды и превращением жидкости в пасту, близкой к порошку. В такой пасте частицы свободно вращаться не могут. Частицы феррита кобальта являются магнитотвердыми, поэтому возможность их движения в жидкой матрице является основной причиной формирования свойств композитного материала.

Учитывая все вышесказанное, для изучения магнитных свойств важно учитывать механизм релаксации и время релаксации намагниченности феррожидкостей.

3.2 ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Известно, что магнитные жидкости нагреваются в переменном магнитном поле. Причинами такого температурного поведения являются диссипации энергии и релаксация. Поэтому для образцов магнитных жидкостей были изучены релаксационные характеристики.

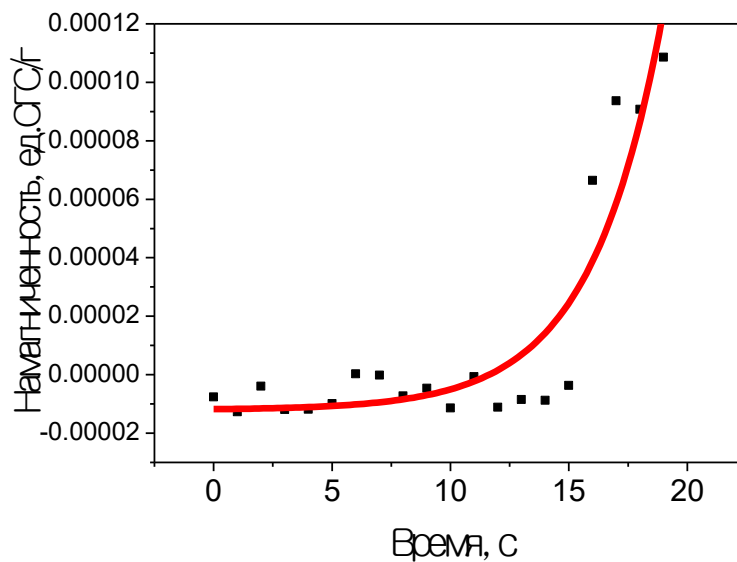
Ранее уже проводились исследования [35] для феррожидкостей на основе керосина с частицами маггемита. Было показано, что при комнатной температуре в жидкостях на основе керосина и преобладает Броуновская релаксация при выключении насыщающего поля. Однако анализа релаксационных процессов при включении и выключении ненасыщающих полей проведено не было. Именно такой анализ позволит сформулировать рекомендации к использованию магнитных жидкостей для гипертермии. Как уже было отмечено в методике, измерения изменения температуры проводятся при амплитуде внешнего магнитного поля от 50 до 125 Э. Поскольку эти изменения связаны в том числе с релаксационными процессами, то были исследованы эти процессы для жидкостей на основе воды и частиц маггемита при включении и выключении магнитного поля в диапазоне от 50 до 300 Э.

На рис. 27 (а), (б) представлены релаксационные характеристики для феррожидкости с меньшей концентрацией наполнителя, а на рис. 27 (в), (г) - для образца с удвоенной концентрацией маггемита при включении и выключении магнитного поля 100 Э. На всех представленных графиках черными точками обозначены

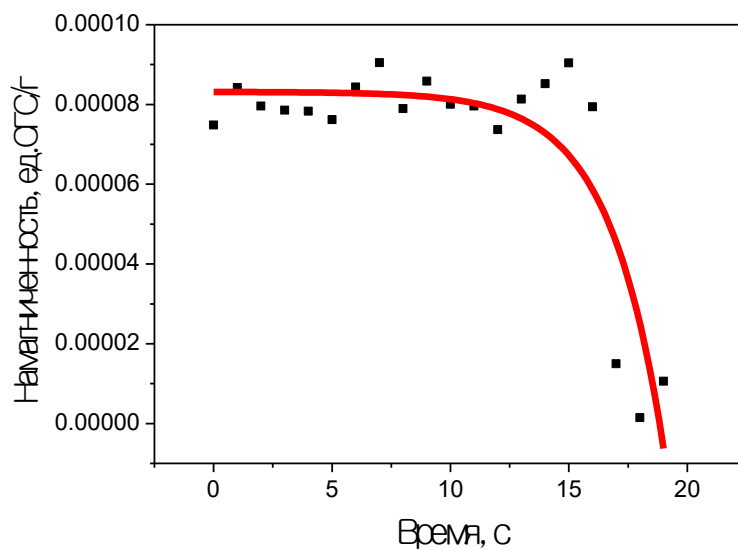
экспериментальные точки, красная кривая – аппроксимация данных экспоненциальной функцией $e^{\pm t/\tau}$ (τ – время релаксации). Обращает на себя внимание тот факт, что при выключении поля время релаксации уменьшается, а при включении – увеличивается при увеличении концентрации. Включение поля определяется Броуновским движением частиц, которые при увеличении концентрации будут мешать друг другу. А при выключении - преобладает Неелевский процесс, поэтому изменение намагниченности происходит быстрее (табл. 3).

Табл. 3. Времена релаксации в соответствии с переключением магнитного поля для жидкостей на основе воды с частицами маггемита.

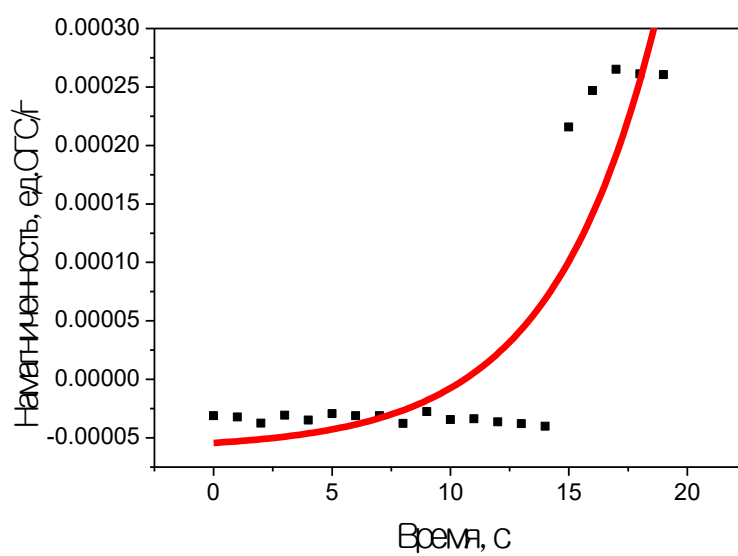
Образец	Изменение магнитного поля	Время релаксации, сек
1Fe:1LBA	0 Э → 100 Э	3
	100 Э → 0 Э	2.3
2Fe:1LBA	0 Э → 100 Э	4.5
	100 Э → 0 Э	1.2



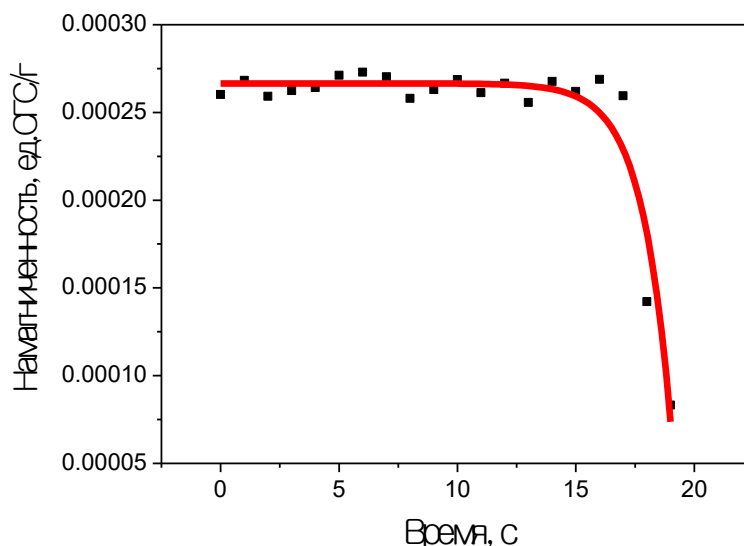
(a) Время релаксации 3 секунды



(б) Время релаксации 2.3 секунды



(в) Время релаксации 4.5 секунды



(г) Время релаксации 1.2 секунды

Рис. 27. Релаксационные характеристики для феррожидкости на основе воды с частицами маггемита

Таким образом, в феррожидкостях с частицами маггемита присутствуют оба механизма релаксации в переменном магнитном поле. Однако, как будет показано в дальнейшем, этот факт не помешает нагреву этой феррожидкости в переменном магнитном поле.

Исследования свойств магнитных жидкостей проводятся в переменных магнитных полях, поэтому возникла необходимость изучения динамических свойств феррожидкостей.

3.3 ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Исследования динамических свойств позволяют изучить механизмы формирования свойств магнитной жидкости в переменных и постоянных магнитных полях.

Были получены полевые зависимости компонент тензора восприимчивости для жидкости на основе керосина с 20% содержанием частиц маггемита (рис. 28). Результаты измерений с помощью колебательного контура соответствуют недиагональной компоненте тензора магнитной восприимчивости. Диагональная компонента была получена с помощью измерений на вибрационном магнитометре (см. пункт 2.2.3). Данные компоненты тензора восприимчивости неразличимы, начиная с поля 1кЭ. В полях до 1кЭ диагональная компонента тензора превосходит недиагональную. При проведении измерений на вибрационном магнитометре изменение

намагниченности происходит в том же направлении, что и изменение магнитного поля, поэтому в небольших полях оно очень велико. В конфигурации скрещенных магнитных полей, которая соответствует измерениям индуктивным методом, изменение намагниченности происходит путем поворота вектора, поэтому с ростом магнитного поля такое изменение относительно невелико и в ненасыщающих полях не может превышать диагональную компоненту. Также из рис. 28 видно, что при увеличении поля обе компоненты восприимчивости стремятся к нулю.

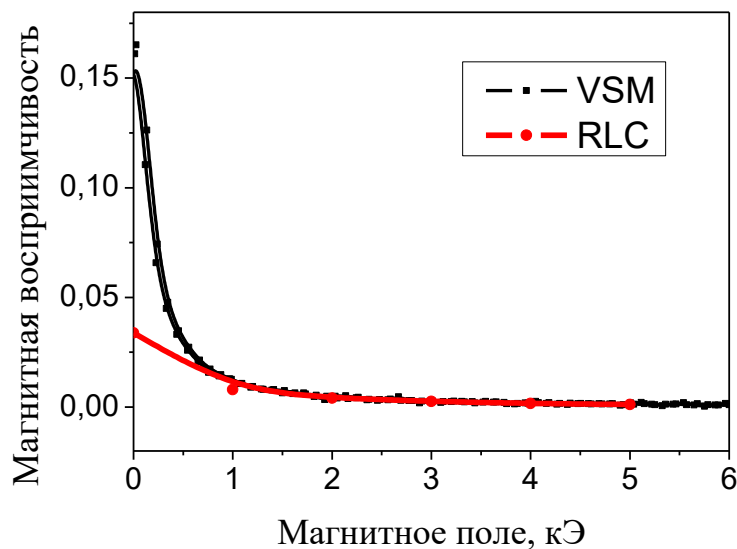


Рис. 28. Полевые зависимости компонент тензора восприимчивости для жидкости на основе керосина с 20% содержанием частиц маггемита

ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ К РАЗДЕЛАМ 3.1-3.3

Исследования свойств феррожидкостей на основе различных несущих жидкостей, с разными ферромагнитными наполнителями и различной их концентрацией показали, что:

Намагниченность насыщения феррожидкостей зависит от метода изготовления образца;

Коэрцитивная сила жидкостей с частицами маггемита не зависит ни от метода изготовления образца, ни от типа несущей жидкости, ни от концентрации магнитной фазы;

Коэрцитивная сила жидкостей с магнитотвердыми частицами феррита кобальта зависит от метода изготовления образца, типа несущей жидкости и от концентрации магнитной фазы;

Были определены механизмы релаксации намагниченности феррожидкостей

Было показано, что в переменных магнитных полях в формировании свойств феррожидкости играют роль диагональная и недиагональная компоненты тензора магнитной восприимчивости.

3.4 ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

Для феррожидкости на основе керосина с концентрацией частиц маггемита 20% были получены петли гистерезиса при разных температурах (рис. 29), причем измерения при температуре 100 К были проведены в двух режимах: в первом случае – для изотропной жидкости, что соответствует охлаждению в нулевом магнитном поле, во втором – для анизотропной жидкости, что соответствует охлаждению этого образца во внешнем магнитном поле.

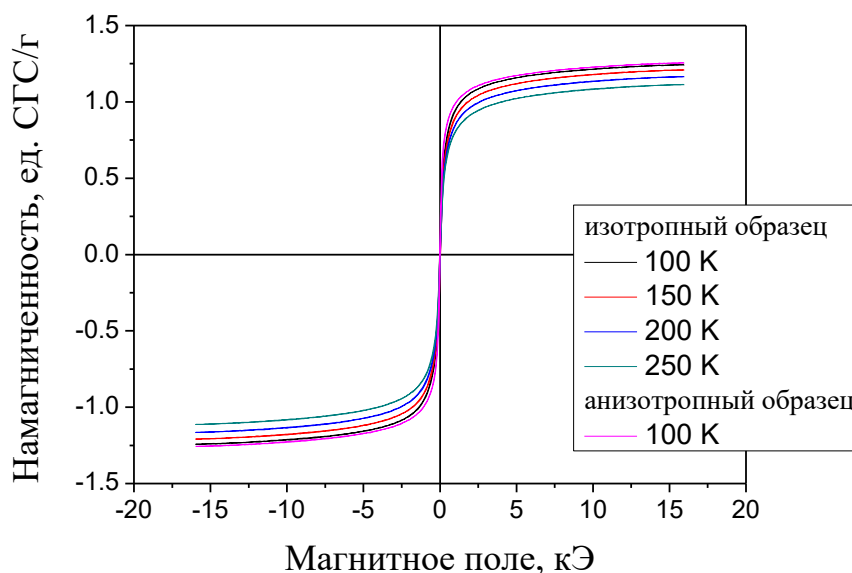


Рис. 29. Петли гистерезиса для жидкостей на основе керосина с частицами маггемита 20%

Для определения статической восприимчивости были взяты производные полученных петель гистерезиса (рис. 31).

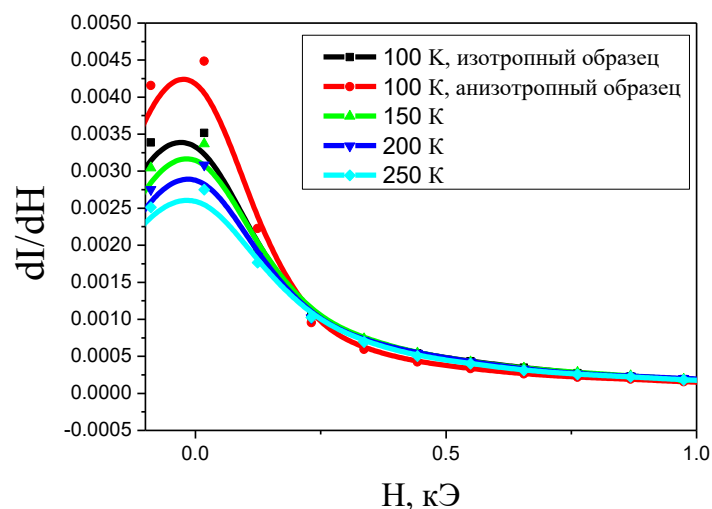


Рис. 31. Полевая зависимость диагональной компоненты восприимчивости для жидкости на основе керосина с 20% содержанием частиц маггемита

Полевые зависимости диагональной компоненты восприимчивости различаются для анизотропной и изотропной жидкости, причем различны не только значения восприимчивости в нулевом поле и в максимальном значении восприимчивости, но и изменяется наклон кривой. Кривая, соответствующая анизотропной жидкости, спадает быстрее, чем соответствующая изотропной жидкости (красная и черная кривые на графике, соответственно, рис.31).

Похожие зависимости были получены и для недиагональной компоненты тензора магнитной восприимчивости. На рис. 32 представлены полевые зависимости индуктивности феррожидкости, величина восприимчивости пропорциональна значению индуктивности. В случае А, когда сначала матрица была заморожена жидким азотом, а потом включалось магнитное поле, образцы были изотропны и зависимость от температуры не наблюдалась. В случае Б, когда частицы сначала выстраивались по полю, а потом матрица была заморожена, поэтому жидкости можно назвать «анизотропными», наблюдалась зависимость от температуры (рис. 33). Измерения кривых серий А и Б происходило так: при фиксированной величине внешнего магнитного поля проводились измерения индуктивности катушки при увеличении температуры от температуры жидкого азота до комнатной. Следует отметить, что поле насыщения исходной феррожидкости (см. рис. 23) составляет порядка 4.2 кЭ. Зависимость компоненты восприимчивости от температуры в случае Б наблюдается лишь в диапазоне полей от 1.6 до 4.5 кЭ, то есть в области ненасыщающих полей.

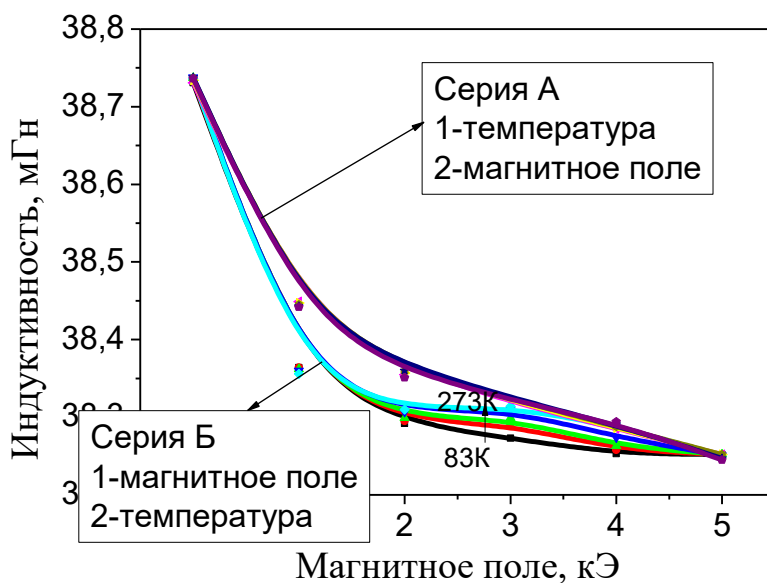


Рис. 32. Температурные зависимости для жидкости на основе керосина с частицами маггемита

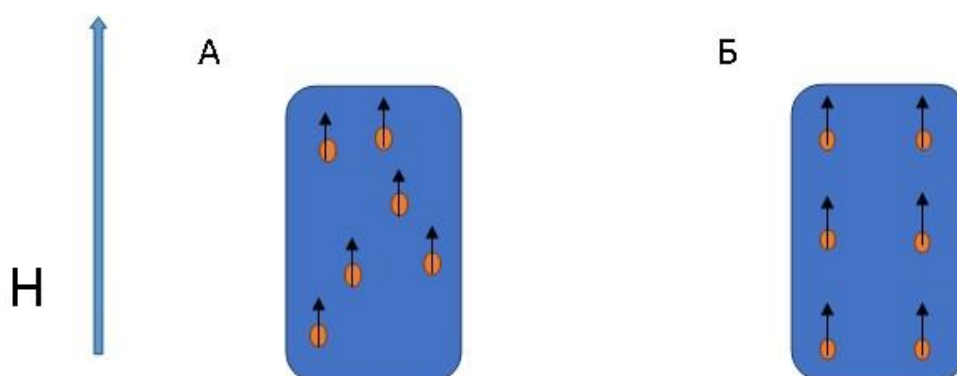


Рис. 33. Модель поведения магнитных моментов частиц в матрице типа А и Типа Б

Зависимость величины недиагональной компоненты магнитной восприимчивости «анизотропной» феррожидкости от температуры в ненасыщающих полях можно описать следующим образом. Во внешнем ненасыщающем магнитном поле (например, 3кЭ), доля частиц ориентируется во все еще жидкой матрице и выстраивается в направлении поля. Далее происходит заморозка жидкой матрицы, что оказывает влияние на состояние частиц и их взаимодействие. При дальнейшем увеличении температуры изменяется вязкость среды; это приводит к изменению состояния частиц, а также к изменению межчастичного взаимодействия. В малых магнитных полях образец можно считать практически изотропным. В этом случае (так же, как и в измерениях серии А) изменение вязкости среды не приводит к изменению состояния и взаимодействия частиц. Также такие изменения не оказывают значительного влияния на жидкость,

намагниченную до состояния насыщения (в поле 5 кЭ): частицы полностью ориентированы, и изменение состояния матрицы не влияет на состояние частиц.

Аналогичные серии Б измерения были проведены для жидкости на основе глицерина с частицами феррита кобальта. Для этой феррожидкости также наблюдалась температурная зависимость (рис. 34). Недиагональная компонента восприимчивости такой «анизотропной» жидкости зависит от температуры при любых значениях магнитного поля. Поле насыщения жидкости превышает 5 кЭ. Также стоит отметить, что коэрцитивная сила и остаточная намагниченность сравнительно большие (40 Э и 0.23ед.СГС/г), поэтому состояние жидкости зависит от предыдущих измерений. Это является причиной того, что полученные температурные зависимости не являются монотонными.

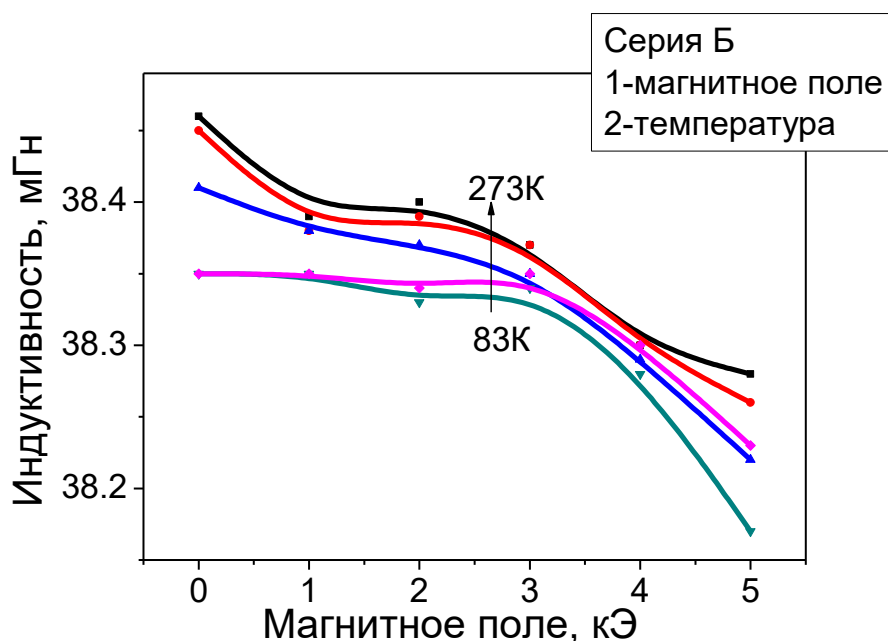


Рис. 34. Температурные зависимости для жидкости на основе глицерина

3.4 КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Как было показано ранее, процессы релаксации частиц в переменном магнитном поле и диссипации энергии приводят к нагреву магнитной жидкости. Такой нагрев может быть использован для гипертермии (локальный нагрев патологических очагов в организме до 42 – 47⁰С). Наиболее часто используют жидкости с частицами оксида железа, поэтому в данной работе были проведены исследования изменения температуры феррожидкости с частицами маггемита в переменном магнитном поле.

Были определены зависимости температуры от времени для феррожидкости на основе керосина с концентрацией маггемита 20% (рис. 35). В переменном магнитном поле жидкость нагревается, и ее температура выходит на насыщение, что соответствует первому участку графика. После выключения переменного внешнего магнитного поля образец охлаждается, что и демонстрирует второй участок графика. Обращает на себя внимание тот факт, что время нагрева и время охлаждения совпадают.

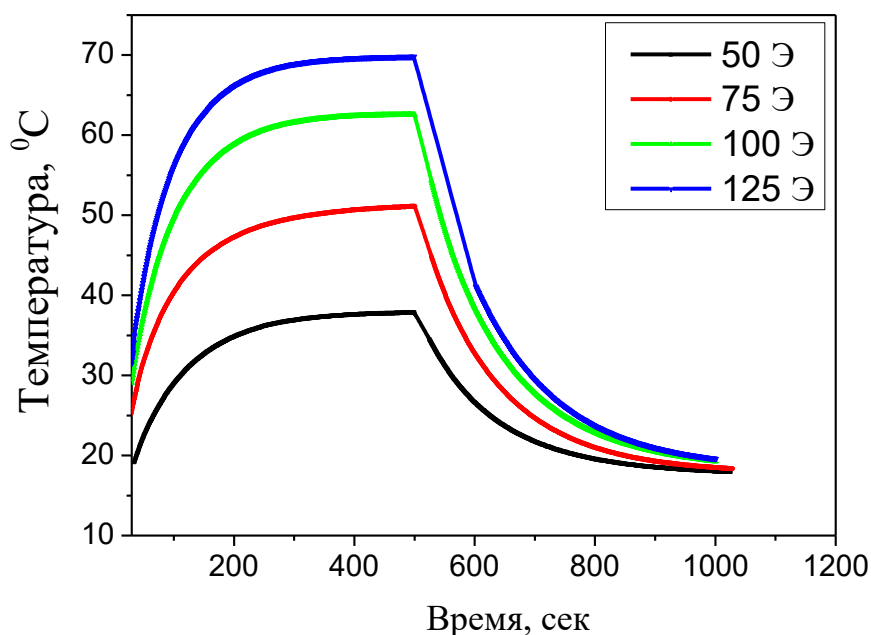


Рис. 35. Зависимости температуры от времени для феррожидкости на основе керосина

При помещении феррожидкости в переменное магнитное поле решающим фактором является изменение температуры, поэтому при проведении лечения раковых опухолей с помощью гипертермии необходимо учитывать, что исходная температура магнитной жидкости, помещенной в патологический очаг в организме, будет составлять порядка 37°C. Видно, что изменение температуры исследуемой феррожидкости в поле амплитудой 50 Э превышает нужное изменение на 5°C, поэтому магнитное поле необходимо включать импульсно, не допуская перегрева.

Для получения скорости изменения температуры, зависимости были аппроксимированы экспоненциальной функцией:

$$e^{-t/\tau},$$

где t -время (ось x), а τ -скорость изменения температуры.

Были построены зависимости скорости нагрева и скорости охлаждения от величины амплитуды переменного магнитного поля (рис. 36).

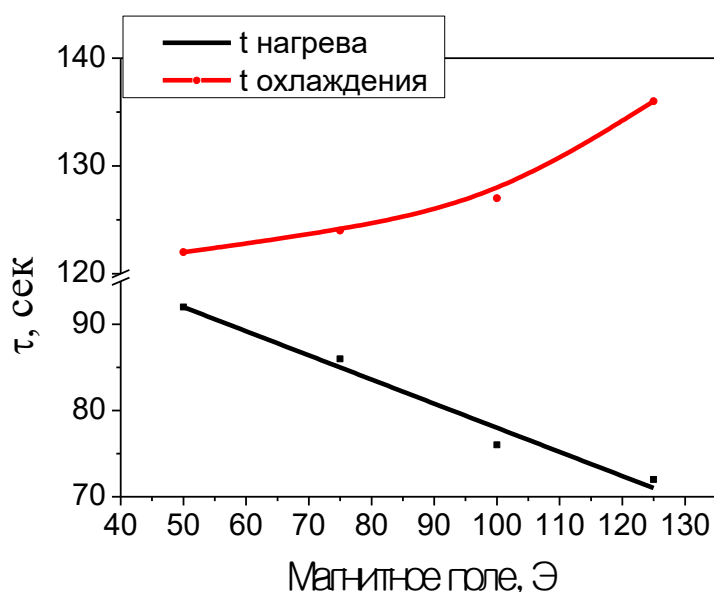


Рис. 36. Зависимости скоростей нагрева и охлаждения от амплитуды магнитного поля

Видно, что с увеличением амплитуды поля нагревание происходит быстрее, чем охлаждение. Скорость нагрева линейно зависит от амплитуды магнитного поля, в отличие от скорости охлаждения. Чем больше амплитуда поля, тем больше разница между скоростью нагрева и охлаждения.

Вне зависимости от величины изменения температуры было получено, что магнитная жидкость с частицами маггемита нагревается в переменном магнитном поле, причем скорость нагрева зависит от амплитуды этого поля. Такие свойства магнитной жидкости можно использовать в биомедицинских приложениях, а именно для гипертермии.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- магнитные свойства жидкостей с наночастицами маггемита практически не изменяются при изменении типа несущей жидкости (керосин, вода), а зависят лишь от концентрации наполнителя; также показано, что в магнитных жидкостях с таким наполнителем присутствует как неелевский, так и броуновский виды релаксации; наличие двух типов релаксации определяет магнитные свойства жидкости в переменных магнитных полях; установлено, что в низкочастотном диапазоне время нагрева и охлаждения феррожидкостей в переменных магнитных полях не отличаются;

- магнитные свойства жидкостей с наночастицами феррита кобальта, а именно коэрцитивная сила и намагниченность насыщения, нетривиальным образом зависят от типа несущей жидкости при одинаковой концентрации ферромагнитного наполнителя;

- в переменном магнитном поле с амплитудой 125 Э, частотой 150 кГц изменение температуры может достигать 50⁰С; установлено, что при увеличении амплитуды магнитного поля скорость нагрева жидкости больше скорости охлаждения;

- полевые зависимости диагональной и недиагональной компонент тензора восприимчивости магнитной жидкости различны для изотропного и анизотропного (замороженного) образцов при фиксированном значении температуры; восприимчивости анизотропных жидкостей (как с частицами маггемита, так и с частицами феррита кобальта) в ненасыщающих полях зависят также от температуры;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красильникова Д.Е. Влияние вязкости несущей жидкости на магнитные свойства феррожидкостей // Дипломная работа, МГУ – 2016.
2. Shliomis M.I., Raikher Yu.L. Experimental investigations of magnetic fluids// IEEE transactions on magnetics. – 1980. - Vol. mag-16, № 2.
3. Shliomis M.I. Magnetic fluids // J. Adv. Phys. Sci. – 1974. - 112 (3). - P. 427.
4. Simple approximate formulae for the magnetic relaxation time of single domain ferromagnetic particles with uniaxial anisotropy / Coffey W.T., Cregg, P.J. Crothers D.S.F. et. al. // J. Magn. Magn. Mater – 1994. – Vol. 131. – P. L301–L303.
5. Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov, Nonlinear susceptibilities of superparamagnetic fine particles// J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – Vol. 196-197. - P. 88-90.
6. A.V. Lebedev. Viscosity of magnetic fluids must be modified in calculations of dynamic susceptibility. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 431, P. 30–32.
7. Нагорный А.В., Петренко В.И. Структура магнитной жидкости магнетит–олеиновая кислота–декалин с избытком кислоты по данным малоуглового рассеяния нейтронов // Физика твердого тела – 2014. - том 56, вып. 1.
8. Новопашин С.А., Серебрякова М.А., Хмель С.Я. Методы синтеза магнитных жидкостей // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. - том 22, №4.
9. Jason P. Rich, Patrick S. Doyle, Gareth H. McKinley. Magnetorheology in an aging, yield stress matrix fluid // Original contribution. – 2012. – Vol. 51. - P. 579–593.
10. Пучков П.В. О применении магнитных жидкостей в качестве смазочного материала в узлах трения машин и механизмов // Технические науки. – 2018. - №78-1.
11. Брискман В. А., Шайдуров Г. Ф. // Уч. зап. Пермского ун-та. - 1970. - № 216 (Гидродинамика, вып. 2). - P. 229.
12. Berkovski B., Bashtovoy V. Magnetic Fluids and Applications // Handbook. Beggel House, Inc. N. Y. P. – 1996. – P. 350.
13. Khalafalla S. E., Reimers G. W. Magnetofluids and theirs manufacture // Patent USA. – 1973. - № 3764540.
14. Thomas J. R. // J. Appl. Phys. – 1966. - Vol. 37.- P. 2914 – 2916.
15. Bredig G.Z. / Alkaline earth hydroxides and aqueous solutions// Ang. Chem. – 1896. - Vol. 22.- P. 951.

16. Bredig G.Z. // *Electrochem.* – 1898. - Vol. 4.- P. 514.
17. Svedberg. Koll. // *Z. phys. Chem.* – 1919. - Vol. 21.- P. 1 – 7.
18. Gurvich L. G. Koll. // *Z. phys. Chem.* – 1926. - Vol. 40.- P. 141 – 142.
19. Тихомиров В. // *Журн. Росс. Физ.-Хим. Общ.* – 1883. -Т.15.- С.421.
20. Kimoto K., Kamiya Y., Nonoyama M. // *J. Appl. Phys.* – 1963. - Vol. 2.- P. 702 – 704.
21. Nakataki I., Furubayashi T., Takahashi T. // *J. Mag. Mag. Mat.* – 1987. - Vol. 65, № 283.- P. 261 – 264.
22. Hafeli U., Zborowski M. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. – Vol. 321.-P. 1335.
23. Байбуртский Ф.С. Магнитные жидкости: способы получения и области применения // УДК541 – 2002.
24. Vekas L., Avdeev M.V., Bica D. *Nanoscience and Its Applications in Biomedicine.* // Ed. Donglu Shi. Springer-Verlag. - 2009. –Vol. 25, P. 645.
25. Bonilla Synthesis and characterization of Fe₃O₄ magnetic nanofluid / Javier A. Lopez, Ferney González, Flavio A. et. al. // *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.* – 2010. - Vol. 30, No 1, P. 60-66.
26. Co–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on magnetic properties / Arulmurugana R., Vaidyanathan G., Sendhilnathan S. et. al. // *Physica B.* – 2005. – Vol. 363, P. 225–231.
27. Sharifi I., Shokrollahi H., Amiri S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2012. – Vol. 324.- P. 903–915.
28. Lebedev A.V. Viscosity of magnetic fluids must be modified in calculations of dynamic susceptibility // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2017. – Vol. 431.- P. 30–32.
29. Lebedev A.V., Lysenko S.N. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2011. – Vol. 323.- P. 1198.
30. Dipole Interactions with Random Anisotropy in a Frozen Ferrofluid / Weili Luo, Sidney R. Nagel, Rosenbaum T. F. et.al. // *Physical review letters.* – 1991. – Vol. 67.
31. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia / Hiergeist R., Andra K W., Buske N. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1999. –Vol. 201.- P. 420-422.
32. Мурадова Айтан. Получение наночастиц оксидов железа с заданным размером для терморегулирующих покрытий и магнитных жидкостей // Автореферат кандидатской диссертации. - 2011.

33. The one-step synthesis of polymer-based magnetic γ -Fe₂O₃/carboxymethyl cellulose nanocomposites / Spiridonov V. V., Panova I. G., Makarova L.A. et al. // Carbohydrate Polymers. - 2017. Vol. 177. – P. 269-274.
34. New synthesis of ferrite–silica nanocomposites by a sol–gel auto-combustion / Cannas C. et al. // J. of Nanoparticle Research.–2004. - V. 6. – № 2. – P. 223-232.
35. The frequency dependence of magnetic heating for La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ nanoparticles / Salakhova R.T., Pyatakov A.P., Zverev V.I. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017.
36. Макарова Л.А. Исследование магнитных и электрических свойств композитных реологических материалов на основе ферромагнитных и сегнетоэлектрических наполнителей // Диссертация, МГУ. –2018.
37. New La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ nanoparticles: controlled heating for magnetic hyperthermia / Pimentel B., Caraballo Vivas R. J., Makarova L.A. et al. – 2017.