

УДК 537.6

МАГНИТОСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Бержанский В.Н., Власова Т.А., Алексашкин И.В., Тупицын Ю.В.

Магнитные свойства феррожидкостей обусловлены взвешенными в жидкости малыми одно- и субдоменными частицами ферро- или ферримагнитного материала. Несмотря на ферромагнитную природу намагничивания отдельных частиц, ансамбль таких невзаимодействующих частиц должен намагничиваться как парамагнетик. Из-за большого магнитного момента отдельных частиц такие системы называют суперпарамагнитными.

Следует отметить, что существуют два независимых механизма возникновения суперпарамагнетизма [1] в коллоидной системе ферромагнитных частиц, взаимодействием которых друг с другом можно пренебречь.

В первую очередь, это “неелевский” суперпарамагнетизм – тепловая хаотизация направлений магнитных моментов достаточно мелких зерен парамагнетика, закрепленных в твердой матрице. В такой ситуации величина спонтанной намагниченности отдельной частицы сохраняется неизменной, но энергия магнитокристаллической анизотропии фактически уменьшается до нуля. Магнитный момент, лишившись устойчивого равновесного состояния под действием тепловых флуктуаций, стохастически меняет свое направление внутри частицы. Подобного рода дезориентация магнитных моментов должна в равной степени происходить как в твердых структурах, так и в суспензиях. Критерии «неелевского» суперпарамагнетизма свидетельствуют о том, что он должен обнаруживаться лишь у частиц, в сильной степени субдоменных. Для сферических образцов одного и того же материала критический (максимальный) радиус суперпарамагнетизма r_N , как правило, в несколько раз меньше критического радиуса однодоменности r_0 .

Суперпарамагнетизм второго рода, “броуновский” суперпарамагнетизм, отличается тем, что хаотизация направления магнитных моментов зерен взвеси происходит благодаря броуновскому вращательному движению твердых частиц в жидкой матрице. Такой механизм разупорядочивания магнитных моментов специфичен для феррожидкостных систем. Критерием “броуновского” суперпарамагнетизма в устойчивой суспензии является, следовательно, лишь требование однодоменности частиц. Коллоид становится суперпарамагнитным, как только для его частиц выполняется $r < r_0$.

Дисперсная система может обладать суперпарамагнетизмом как первого или второго рода, так и смешанным. Однако у магнетиков обычно используемых для приготовления феррожидкостей, $r_N/r_0 < 1$, и супер-парамагнетизм второго рода наступает раньше.

В связи с этим представляется важным оценить средний размер частиц феррожидкости.

МАГНИТНАЯ ГРАНУЛОМЕТРИЯ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ.

Магнитная гранулометрия – это метод определения размеров частиц ферромагнетика по магнитным измерениям. Метод основывается на сопоставлении экспериментальной кривой намагничивания $M(H)$ на начальном участке и в области насыщения с ланжевеновской кривой [2, 3].

Проведены исследования магнитных свойств феррожидкости, которая представляет собой коллоидную дисперсию магнетита Fe_3O_4 в бензоле, стабилизированную олеиновой кислотой.

Измерения проводились методом вибрационного магнетометра. Ошибки измерений не превышали 1% по напряженности поля и 5% по намагниченности.

Кривая намагничивания феррожидкости представлена на Рис. 1а. Она имеет вид характерный для суперпарамагнитных систем.

Предполагается простая парамагнитная связь намагниченности коллоида с напряженностью приложенного поля

$$M = M_{\infty} L\left(\frac{\nu\mu_0 M_s H}{kT}\right), \quad (1)$$

где M_{∞} – намагниченность насыщения коллоида, M_s – намагниченность насыщения твердого магнетита, ν – объём одной частицы, H – напряженность магнитного поля, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $L(x)$ – функция Ланжевена.

Если магнитное поле достаточно велико ($H \gg kT/\nu\mu_0 M_s$), то соотношение (1) упрощается

$$M = M_{\infty} - \frac{M_{\infty} kT}{\nu\mu_0 M_s H} \quad (2)$$

Построение зависимости $M(H^{-1})$ (Рис. 1.б) и экстраполяция её в область $H \rightarrow \infty$ дает значение M_{∞} . По наклону касательной к кривой (угол α) в точке $H = \infty$, можно определить объём одной частицы. Полагая что частицы сферические, определяем диаметр d_{∞} . В результате гранулометрической оценки исследуемой жидкости установлено, что $d_{\infty} = 5$ нм.

В случае слабого магнитного поля ($H \ll kT/\nu\mu_0 M_s$) формула (1) допускает разложение

$$\frac{M}{H} = \frac{\nu\mu_0 M_s M_{\infty}}{kT} \quad (3)$$

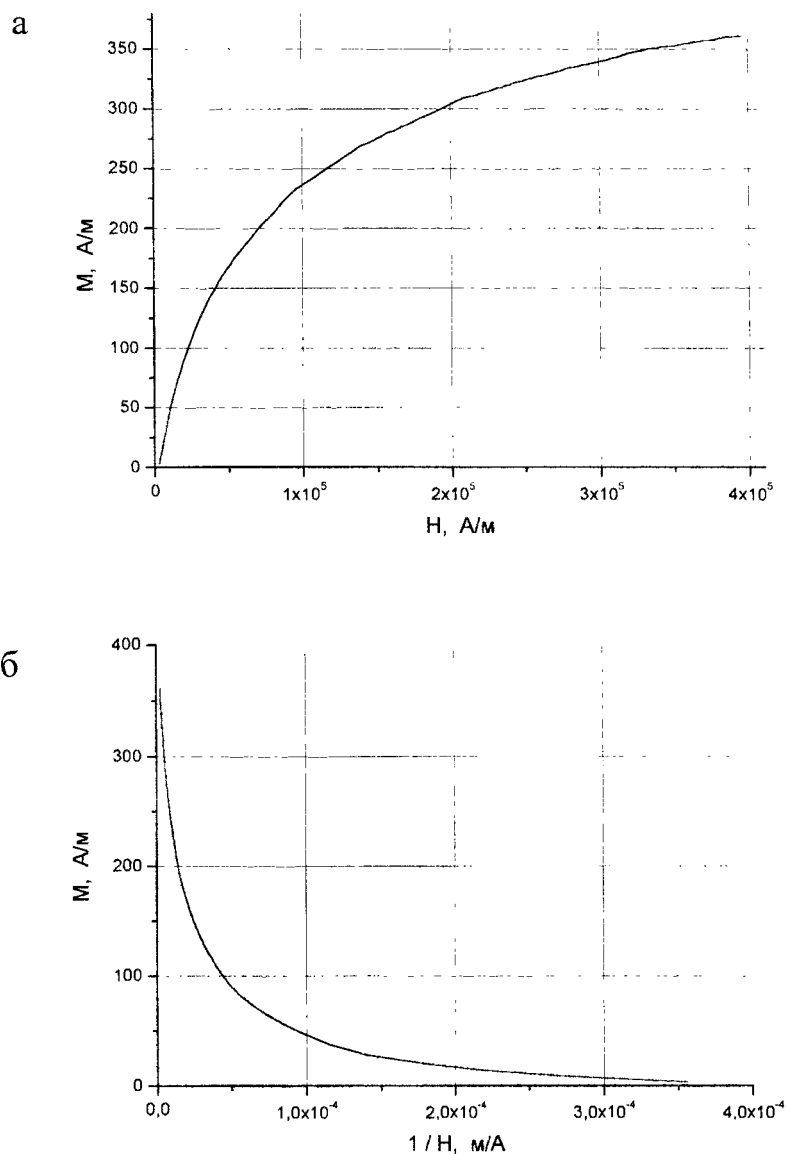


Рис. 1. Полевая зависимость намагниченности магнетитовой жидкости в координатах $M(H)$ – (а) и $M(H^{-1})$ – (б).

Определив наклон начального участка кривой намагничивания можно получить значение диаметра частиц d_0 . Для исследуемой магнетитовой жидкости $d_0 = 9,5$ нм.

Оценки размеров частиц по магнитным измерениям в слабых и сильных полях приводят к несовпадающим значениям - это обусловлено полидисперсностью коллоида. При этом $d_0 > d$, так как в слабых полях главный вклад в намагниченность вносят

крупные частицы, легко ориентируемые магнитным полем, а выход на насыщение определяется мелкими частицами, для ориентации которых требуются большие поля. Очевидно, средний диаметр частиц исследованной феррожидкости лежит в интервале $5 \text{ нм} < d < 10 \text{ нм}$.

Изучение состава магнетитовой суспензии и определение размеров содержащихся в ней частиц было проведено и прямым методом. Путем рентге-ноструктурного анализа было установлено, что исследуемый материал является магнетитом. Этот метод позволяет произвести также оценку размеров кристаллитов. Для этого воспользуемся формулой Шеррера [4], которая устанавливает связь между угловой шириной главного максимума и размером кристалла

$$\beta = \frac{k\lambda}{\varepsilon \cos\theta}, \quad (4)$$

где $\beta = \Delta(2\beta)$ – уширение линии (полуширина), k – постоянная Шеррера, λ - длина волны рентгеновского излучения, ε – размер кристаллитов, θ – угол дифракции.

По рентгенограммам концентрата магнетита (Рис.2.) определяем угловую ширину главного максимума для $(h \ k \ l) = (311)$. Постоянная Шеррера $k=1,08$ – значение средневзвешенное как по некоторому спектру размеров кристаллитов, так и по их форме. Такое значение k обычно используется для оценки размеров наночастиц [5]. Рабочая длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

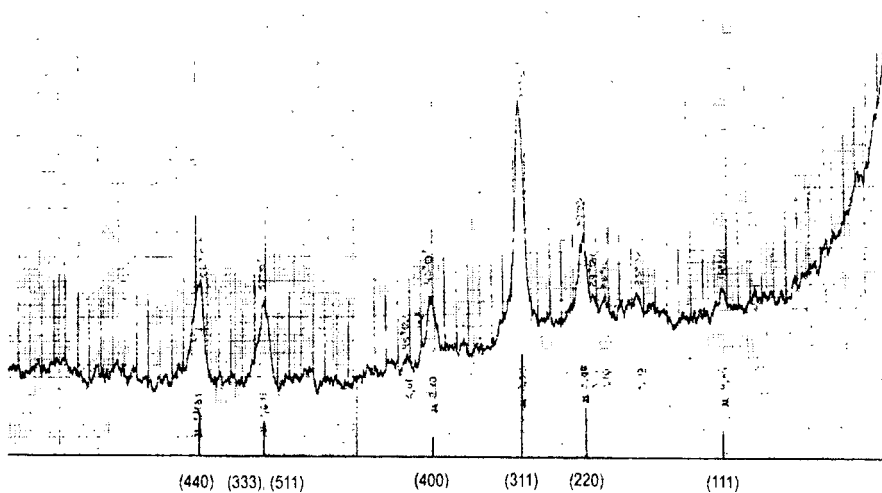


Рис.2. Рентгенограмма концентрата магнетита.

Таким образом, средний размер кристаллитов можно определить по формуле

$$\varepsilon = \frac{1,66}{2\Delta\theta_{\text{рад}} \cos\theta}. \quad (5)$$

Установлено, что средний размер частиц магнетитовой суспензии $\varepsilon=12,1$ нм. Исходя из полученных данных, следует отметить, что значение среднего размера частиц, полученное методом рентгеноструктурного анализа превышает значения, полученные магнитогранулометрическим методом.

Оценки размеров частиц отличаются, что, по всей вероятности связано с химическим размагничиванием зерен. Необходимо учитывать взаимодействие поверхностно-активной стабилизирующей присадки с ферромагнитным материалом частиц. Молекулы олеиновой кислоты адсорбируются на поверхности взвешенных зерен и, вступая в реакцию с внешним слоем магнетита, образуют немагнитную соль – олеат железа. Благодаря этому “магнитный” диаметр каждой частицы уменьшается. Поэтому результаты магнитной гранулометрии дают значения ниже, чем рентгеноструктурный анализ.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КОБАЛЬТА НА СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ

Известно [6], что константа магнитной анизотропии феррита кобальта на порядок выше, чем у магнетита. При замещении небольшого количества двухвалентных ионов железа ионами кобальта происходит изменение констант анизотропии магнетита Fe_3O_4 .

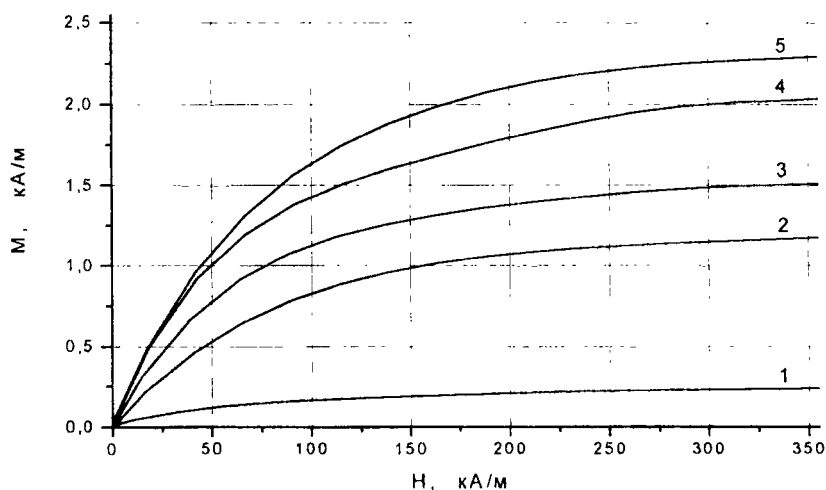


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности магнитных жидкостей с добавлением кобальта (1 – 0%, 2 – 0,5%; 3 – 0,7%; 4 – 1,0%; 5 – 2,0%).

Сравнительно малой концентрации (менее 1%) ионов Co^{2+} достаточно для того, чтобы константа K_1 стала положительной, при дальнейшем увеличении концентрации кобальта K_1 возрастает. В связи с этим представляется интересным исследовать влияние примеси кобальта на свойства магнетитовых жидкостей. С этой целью были изготовлены магнитные жидкости с различным содержанием кобальта (0%; 0,5%; 0,7%; 1,0%; 2,0%) и проведены исследования полевых зависимостей намагниченности.

Кривые намагничивания коллоидов приведены на Рис. 3. Введение незначительного количества кобальта существенно увеличивает намагниченность жидкости.

Необходимо отметить, что по гранулометрическим оценкам в сильных полях, при введении ионов кобальта происходит увеличение размера частиц, диспергированных в коллоиде, в соответствии с этим сокращается доля суперпарамагнитных частиц.

В результате экспериментальных исследований магнитных свойств феррожидкостей было установлено, что кривые намагничивания имеют характерный для суперпарамагнетиков вид. Исследуемые жидкости являются коллоидами наноразмерных частиц, что подтверждается результатами магнитной гранулометрии и рентгеноструктурного анализа. При легировании магнетита кобальтом увеличивается намагниченность феррожидкостей.

Список литературы

1. Бибик Е.Е. Магьгуллин Б.Я., Райхер Ю.Л. Шлиомис М.И. Магнитоэлектронные свойства коллоидов магнетита // Магнитная гидродинамика 1973.-№1. -с.68-72.
2. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости .- М.: Химия, 1989.-240с.
3. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости //Успехи физических наук .- 1974.-№112.-вып.3.-с427-457.
4. Шиврин О.Н. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах. –Петрозаводск.: 1980.- с.108.
5. R.V. Uradhyay, D. Srinavas, R.V. Mehta Magnetic resonance in nanoscopic particles of a ferrofluid. // Jurnal of Magnetism Magnetic Materials. – 2000.- v. 214. – p.105-111.
6. Крупицка С. Физика ферритов. Т2.- М.: Мир, 1976.- 502с.

Поступила в редакцию 22.11.2002 г.