

Физические свойства и наноструктура магнитных жидкостей

Пшеничников А.Ф.

Описана роль различных факторов в формировании физических свойств магнитных жидкостей – коллоидных растворов ферромагнетиков в обычных жидкостях. Каждая коллоидная частица в таком растворе состоит из однодоменного спонтанно намагниченного ядра диаметром 6–12 нм, немагнитного слоя на поверхности толщиной 0,5–0,8 нм и защитной оболочки толщиной около 2 нм из молекул стабилизатора. Основное внимание уделено межчастичным взаимодействиям (магнитодипольным и вандерваальсовым) и образованию в магнитных жидкостях наноскопических кластеров (агрегатов), содержащих в среднем несколько десятков частиц, нарушающих однородность раствора на мезоскопическом уровне и существенно влияющих на свойства магнитных жидкостей. Приводится краткий обзор экспериментальных работ по исследованию микроструктуры магнитных жидкостей на основе коллоидного магнетита и жидких углеводородов, проведенных в ИМСС УрО РАН и Пермском госуниверситете за последние годы.

Введение, или немного о магнитных жидкостях

Магнитные жидкости (коллоидные растворы ферромагнетиков или ферритов в обычных жидкостях) интенсивно исследуются в большинстве развитых стран начиная с 70-х годов. Отличительной особенностью магнитных жидкостей (МЖ) является сочетание текучести с большой магнитной восприимчивостью. Никакой другой магнитный материал не способен к сдвиговому течению и никакая другая жидкость не обладает такой высокой чувствительностью к магнитному полю. Секрет такой высокой чувствительности заключается в том, что в обычную жидкость, например в жидкий углеводород, внедряется огромное количество мелких сферических частиц (средний размер их – 6–10 нанометров), которые представляют собой миниатюрные постоянные магниты. Каждая такая частица покрыта тонким слоем стабилизатора (защитной оболочкой), что предотвращает слипание частиц, а тепловое движение разбрасывает их по всему объему жидкости. Поэтому в отличие от обычных суспензий частицы в магнитных жидкостях не оседают на дно и растворы сохраняют свои рабочие характеристики в течение многих лет. Каждый микроскопический постоянный магнит хаотически вращается и перемещается в жидкой среде под действием теплового движения. Внешнее магнитное поле ориентирует магнитные моменты частиц, что приводит к изменению магнитных, оптических и реологических свойств раствора. Высокая чувствительность свойств раствора к внешнему полю позволяет управлять поведением магнитных жидкостей и использовать их в прикладных задачах. В зависимости от типа дисперсионной среды, стабилизатора и концентрации магнитных частиц вязкость МЖ варьируется в пределах от 0,01 до 10 Пз, намагниченность насыщения доходит до 90 кА/м, а магнитная проницаемость – до сотни единиц СИ.

Магнитные жидкости не относятся к материалам массового спроса. Их удел – высокотехнологичное оборудование и приборы. Практический интерес к МЖ продиктован возможностями их применения в машино- и приборостроении, в биотехнологии и медицине. Как правило, магнитные жидкости производятся небольшими партиями под конкретные устройства. К настоящему времени МЖ успешно используются в аудиотехнике, в устройствах для герметизации вводов вращающихся валов, в антифрикционных узлах, в многокоординатных акселерометрах, в демпферах различного вида, в ультразвуковой дефектоскопии для создания акустического контакта, для новых способов струйной печати. Магнитожидкостные сепараторы позволяют разделять мелкие частицы немагнитных минералов или цветных металлов (включая драгоценные) по плотности. МЖ могут служить рабочим телом в термомагнитных насосах, датчиках наклона, микроанометрах, модуляторах лазерного излучения. Изучаются возможности применения МЖ в медицине для обтюрации свищей полых органов, направленного транспорта лекарств, локальной гипертермии новообразований и в качестве рентгеноконтрастного вещества. Интерес к магнитным жидкостям в научном плане обусловлен разнообразием возникающих в них структурных и ориентационных фазовых переходов, сложной гидродинамикой и теплофизикой этих сред, сильными изменениями физических свойств МЖ в ответ на приложение магнитного поля. К настоящему времени библиография по магнитным жидкостям насчитывает около семи тысяч статей в журналах и периодических изданиях и около трех тысяч патентов на различные устройства.

О межчастичных взаимодействиях

Тепловое броуновское движение частиц, внешнее магнитное поле и межчастичные взаимодействия – три главных фактора, определяющих физические свойства и поведение магнитных жидкостей. Последний фактор представляет наибольший интерес, так как в отличие от первых двух факторов его влияние зависит от концентрации магнитных частиц в растворе. Магнитные частицы взаимодействуют между собой через жидкость-носитель (гидродинамические взаимодействия), через микроскопические магнитные поля (магнитодипольные взаимодействия), через защитные оболочки (стерические взаимодействия) и за счет вандерваальсовых сил. С уменьшением концентрации частиц увеличивается среднее расстояние между ними и межчастичные взаимодействия ослабевают. В разбавленных растворах они становятся несущественными, и вклад частицы в то или иное свойство системы уже не зависит от присутствия соседних частиц. В этом случае информацию о системе можно получить, учитывая только тепловое движение отдельной частицы и ее реакцию на внешнее поле. Именно такой (ланжевенский) подход к описанию магнитных жидкостей преобладал в науке вплоть до начала восьмидесятых годов. В рамках этого подхода удалось качественно описать кривую намагниченности, магнитное двойное лучепреломление, магнитореологический эффект (увеличение вязкости МЖ под действием постоянного поля) и динамику магнитной жидкости в переменном поле. Однако со временем один за другим экспериментально были обнаружены эффекты, которые не укладывались в рамки одночастичного ланжевенского приближения. В первую очередь, речь идет о расслоении магнитной жидкости на слабо- и сильно концентрированные фазы. Это явление представляет собой фазовый переход первого рода и аналогично образованию тумана во влажном воздухе. Под действием магнитного поля или низкой температуры в магнитной жидкости образовывались «капли тумана», отличающиеся от окружающей среды только более крупными частицами и их более высокой концентрацией. Эти капли имели характерные размеры в десятки микрометров и были хорошо видны в оптический микроскоп. В дальнейшем были обнаружены аномально широкий (семь порядков!) спектр времен релаксации

магнитного момента, температурный пик начальной восприимчивости и ее нелинейный рост с концентрацией частиц. Наконец, измеренная в эксперименте начальная восприимчивость концентрированных растворов многократно превышала значение, вычисленное в рамках ланжевеновской теории. Все эти новые экспериментальные данные продемонстрировали важную роль межчастичных взаимодействий и их способность вызывать качественно новые явления в магнитных жидкостях.

Известно, что существование обычных коллоидных растворов возможно благодаря балансу между силами притяжения Ван-дер-Ваальса и силами отталкивания защитных оболочек, специально создаваемых на поверхности частиц с использованием различных стабилизаторов. Устойчивость коллоида определяется качеством оболочек и потенциалом сил притяжения. Повышение этого потенциала может привести к образованию различных пространственных структур. Появление в коллоидах многочастичных кластеров, цепочек, сеток и расслоение коллоида – типичные примеры таких структурных превращений. Аналогичные процессы возможны и в магнитных жидкостях, однако характер процессов и образовавшиеся наноструктуры зависят от уровня магнитодипольных взаимодействий и внешнего магнитного поля. Образование в магнитной жидкости агрегатов наноскопических размеров, не видимых в оптический микроскоп, вызывает в настоящее время наибольший интерес исследователей. Главная проблема состоит в том, чтобы выяснить, какого рода межчастичные взаимодействия ответственны за образование агрегатов, какова структура и размеры агрегатов и как их присутствие в растворе влияет на то или иное свойство магнитной жидкости. Несмотря на то, что исследования микроструктуры магнитных жидкостей проводятся с середины шестидесятых годов [1–2], полной ясности в этой проблеме нет до сих пор. Результаты экспериментальных и теоретических работ часто не согласуются между собой и с результатами численного моделирования. Прямое наблюдение таких агрегатов невозможно. Поэтому разработка новых приемов и новых методов исследования играет ключевую роль в решении проблемы.

В данной работе проводится обзор экспериментальных работ по исследованию структуры магнитных жидкостей на основе коллоидного магнетита и жидких углеводородов, проведенных за последние годы в Институте механики сплошных сред УрО РАН. Комплексное исследование наноструктуры магнитных жидкостей включает разработку и проведение реологических, диффузионных, магнитодинамических экспериментов и измерений в скрещенных магнитных полях.

Концентрационная зависимость вязкости

Нами исследована вязкость растворов и ее корреляция с намагниченностью на примере слабо- и высоко концентрированных магнетитовых коллоидов с олеиновой кислотой в качестве стабилизатора. Имеющиеся экспериментальные данные относятся к разбавленным и умеренно концентрированным растворам (например, [3–6]). Однако и эти данные, как правило, допускают неоднозначную интерпретацию вследствие того, что в опытах не контролировались объемная доля коллоидных частиц (с учетом защитных оболочек) и содержание свободной олеиновой кислоты. В наших работах [7, 8] использовалась магнитная жидкость, очищенная от свободной олеиновой кислоты, а объемная доля коллоидных частиц φ вычислялась по известным массам и плотностям коллоидного магнетита и керосина и контролировалась по плотности полученного раствора. Исследованы пять образцов с объемной долей частиц от 0,01 до 0,07. Все растворы оказались ньютоновскими жидкостями. Вязкость измерялась на стандартном капиллярном вискозиметре с погрешностью не выше 0,2 % в диапазоне температур от 298 до 333 К. Результаты измерений приведены на рис. 1 в виде зависимости инвертированной вязкости (отнесенной к вязкости керосина) от концентрации коллоидных частиц. Как видно из рис. 1, все эксперимен-

тальные данные очень хорошо укладываются на универсальную прямую

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 - \alpha\varphi$$

где η_0 и η – динамические вязкости керосина и магнитной жидкости соответственно. Линейная зависимость инвертированной вязкости с концентрацией частиц в суспензии и эйнштейновское значение коэффициента $\alpha = 2,5$ были предсказаны Фордом [9]. На рис. 1 формуле Форда соответствует пунктирная линия, идущая много выше экспериментальных точек. Это обстоятельство означает, что значительная часть коллоидных частиц агрегирована. Независимость приведенной вязкости от температуры означает, что суммарный объем агрегатов не меняется с температурой, а температурная зависимость вязкости суспензии повторяет таковую для керосина. Другими словами, энергия межчастичных взаимодействий, приведших к агрегации, многократно превышает тепловую энергию. Магнитодипольные взаимодействия не удовлетворяют этому требованию и должны быть признаны второстепенными в процессах агрегирования, по крайней мере, в случае разбавленных и умеренно концентрированных растворов.

Диффузионные измерения

Обнаружение и оценка размеров агрегатов по диффузионным измерениям – один из немногих методов, не возмущающих механически исследуемый объект. Недостатком диффузионных методов является их малая разрешающая способность, которая, однако, вполне достаточна, чтобы отделить одиночные частицы от агрегатов. В нашей работе мы использовали метод, подробно описанный в [8, 10]. Он основан на гармоническом анализе пространственного распределения концентрации в ячейке и обеспечивает хорошую точность измерения коэффициентов диффузии: погрешность не превышает 4–6 %. Рис. 2 иллюстрирует затухание со временем первой пространственной гармоники в опытах с магнитной жидкостью. Штриховая линия на рис. 2 соответствует раствору, содержащему частицы (или агрегаты) одинаковых размеров. Как хорошо видно из графика, реальная кривая сильно отличается от такой идеализированной ситуации. Однако она может быть хорошо описана в рамках двухфракционной модели. Первая фракция представлена одиночными частицами, а вторая – многочастичными агрегатами. Средний диаметр и концентрация агрегатов рассматривались нами как подгоночные параметры и были определены из сопоставле-

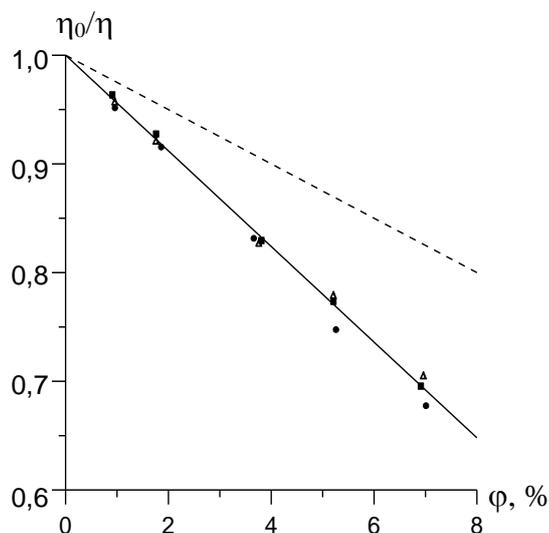


Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости при разных температурах [7]

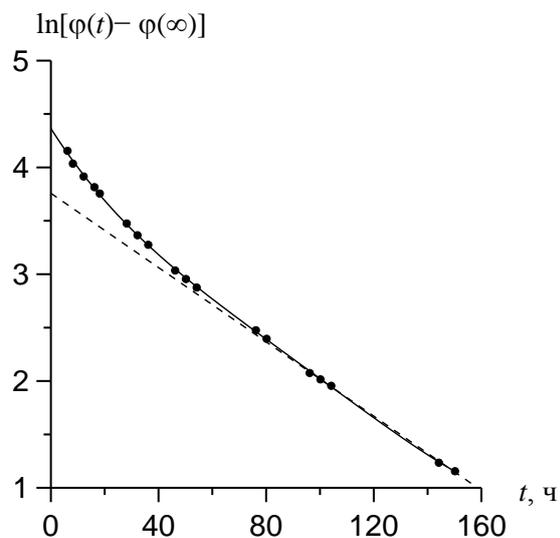


Рис. 2. Релаксация основной пространственной гармоники в диффузионных опытах [7]

ния расчетной кривой с экспериментальными данными [7]. Диффузионные опыты однозначно показывают, что в магнитной жидкости присутствует большое количество квазисферических агрегатов, содержащих в среднем несколько десятков частиц.

Опыты в скрещенных магнитных полях

Метод скрещенных полей, предложенный в [11, 12], был усовершенствован нами путем учета межчастичных взаимодействий, размагничивающего фактора образца и полидисперсности частиц [13]. Было показано, что этот метод обладает высокой избирательной чувствительностью к цепочечным агрегатам – излюбленному объекту теоретических исследований и численного моделирования. Исследованы коллоидные растворы магнетита в декане в широком диапазоне подмагничивающих полей и концентраций магнитной фазы. В концентрированных растворах признаков существования цепочек не обнаружено, но их присутствие в разбавленных растворах не вызывает сомнений (рис. 3). Обнаружено три важных расхождения между экспериментальными данными и предсказаниями теоретических моделей:

1) цепочечные модели пренебрегают взаимодействием цепочек с окружающей средой, поэтому общая концентрация магнитных частиц в растворе выглядит несущественным параметром. Наши опыты показывают, что это не так. С ростом концентрации роль цепочек быстро ослабевает, и в концентрированных растворах их влияние на намагниченность системы становится пренебрежимо малым;

2) цепочечные модели не учитывают наличия в магнитных жидкостях кластеров со сложной пространственной структурой, и в частности квазисферических кластеров. Результатом такого подхода является завышение числа цепочек в разбавленных растворах примерно на порядок;

3) в отличие от предсказаний аналитических моделей и результатов численного моделирования обнаруженные в эксперименте цепочки имеют минимальную размерность: в среднем в цепочке содержится по две-три частицы. Для таких образований сам термин «цепочка» вряд ли можно считать подходящим. Полимерные цепочки содержат, как известно, сотни и тысячи частиц.

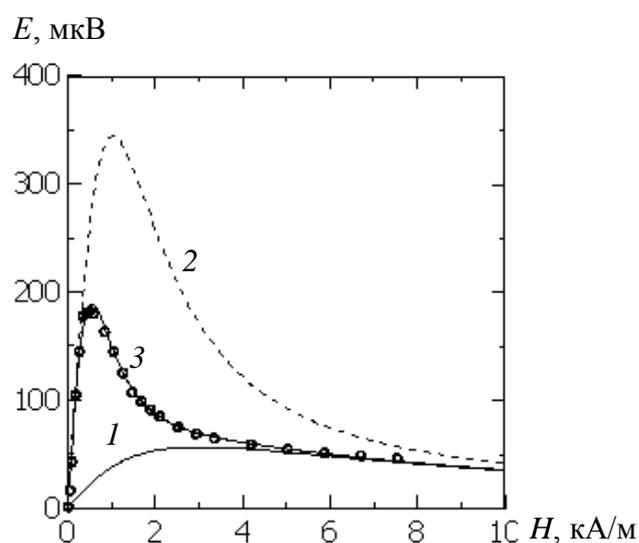


Рис. 3. ЭДС в измерительной катушке в зависимости от подмагничивающего поля: 1 – расчет без учета цепочек; 2 – расчет с учетом цепочек по данным [13]; 3 – эксперимент

Низкочастотные измерения динамической восприимчивости

Разработан метод анализа микроструктуры магнитной жидкости, основанный на известной зависимости броуновского времени релаксации магнитного момента коллоидной частицы от ее размера и разложении низкочастотного спектра динамической восприимчивости в ряд по функциям Дебая [14]. Магнитная восприимчивость измерена на частотах от 10 Гц до 100 кГц в диапазоне температур от 225 до 360 К для коллоидных растворов с объемной долей магнетита от 0,08 до 0,17. Опыты подтвердили присутствие в магнитной жидкости большого числа агрегатов с характерным размером в 50–70 нм, который примерно в три-четыре раза превышает средний диаметр отдельных частиц. Вклад агрегатов в магнитную восприимчивость ферроколлоидов экспоненциально растет с понижением температуры и стано-

вится преобладающим при температурах ниже 300–320 К. Очень слабая зависимость размера агрегата от температуры противоречит выводам цепочечных моделей и может рассматриваться как подтверждение нашей гипотезы о том, что основной причиной образования агрегатов в ферроколлоидах на жидких углеводородах являются дефекты защитных оболочек, а квазисферическая форма агрегатов является наиболее вероятной. Образование цепочек выглядит скорее исключением, чем правилом. Этот вывод хорошо согласуется с данными, полученными из диффузионных опытов, и данными, полученными в опытах со скрещенными магнитными полями. Что касается количества агрегированных частиц, то оно, по-видимому, сильно зависит от технологии получения магнитной жидкости и может варьироваться в широких пределах. В этом смысле результаты, приведенные здесь, не универсальны – необходима некоторая осторожность при перенесении их на другие типы магнитных жидкостей. Не вызывает, однако, сомнения тот факт, что учет агрегирования совершенно необходим для описания динамики дипольных систем с интенсивными межчастичными взаимодействиями.

Библиографический список

1. *Hess P.H., Parker P.H.* Polymers for stabilization of colloidal cobalt particles // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1966. – Vol. 10. – № 12. – P. 1915.
2. *Чеканов В.В.* Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в коллоидных ферромагнетиках / Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Ставрополь, 1985.
3. *Диканский Ю.И., Майоров М.М.* Реологические свойства концентрированной магнитной жидкости // *Магнитная гидродинамика.* – 1982. – № 4. – С. 117–130.
4. *Бибик Е.Е.* Влияние взаимодействия частиц на свойства феррожидкостей // *Физические свойства магнитных жидкостей.* – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – С. 3–21.
5. *Богатырев Г.П., Гилев В.Г.* Исследование концентрационной зависимости вязкости магнитной жидкости во внешнем поле // *Магнитная гидродинамика.* – 1984. – № 3. – С. 33–37.
6. *Варламов Ю.Д., Каплун А.Б.* Измерение вязкости слабоагрегирующих магнитных жидкостей // *Магнитная гидродинамика.* – 1986. – № 3. – С. 43–49.
7. *Vuzmakov V.M., Pshenichnikov A.F.* On the Structure of Microaggregates in Magnetite Colloids // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – Vol. 182. – P. 63–70.
8. *Пшеничников А.Ф., Гилев В.Г.* Реология и намагниченность концентрированных магнетитовых коллоидов // *Коллоидный журнал.* – 1997. – Т. 59. – № 3. – С. 382–389.
9. *Ford T.F.* Viscosity-concentration and fluidity-concentration relationships for suspensions of spherical particles in newtonian liquids // *J. Phys. Chem.* – 1960. – Vol. 64. – P. 1168–1174.
10. *Бузмаков В.М., Пинягин А.Ю., Пшеничников А.Ф.* Методика одновременного измерения коэффициентов Соре и диффузии жидких растворов // *Инж.-физ. журнал.* – 1983. – Т. 44. – № 5. – С. 779–783.
11. *Luca E., Cotaе C., Calugaru G.H.* Some aspects of the Procopiu effect in ferrofluids // *Rev. Roum. Phys.* – 1978. – Vol. 23. – P. 1173–1178.
12. *Пирожков Б.И.* Исследование явления агрегирования в магнитной жидкости методом скрещенных магнитных полей // *Известия АН СССР, сер. Физическая.* – 1987. – Т. 51. – С. 1088–1093.
13. *Pshenichnikov A.F., Fedorenko A.A.* Chain-like aggregates in magnetic fluids // *J. Magn. Mater.* – 2005. – Vol. 292. – С. – P. 332–344.
14. *Лахтина Е.В., Пшеничников А.Ф.* Дисперсия магнитной восприимчивости и микроструктура магнитной жидкости // *Коллоидный журнал.* – 2006. – Т. 68. – № 3. – С. 327–337.