

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи

ДЬЯЧЕНКО СЕМЕН ВЛАДИМИРОВИЧ

**ИЗМЕРЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И
ПОРОШКОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СТАЦИОНАРНЫХ
УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ ЯМР**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Д.т.н., профессор
Жерновой Александр Иванович

Санкт-Петербург – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ ВЕЩЕСТВ	13
1.1 Электромагнитные методы	13
1.1.1 Методы с неподвижным образцом.....	14
1.1.2 Методы с подвижным образцом.....	21
1.2 Силовые методы	25
1.2.1 Метод Фарадея	25
1.2.2 Метод Гуи	27
1.2.3 Метод Квинке	28
1.3 Недостатки существующих методов и обоснование направления исследования.....	30
ГЛАВА 2. ПРЕДЛАГАЕМЫЙ МЕТОД И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ.....	32
2.1 Сущность метода измерения намагниченности.....	32
2.2 Схема экспериментальной установки.....	34
2.3 Основные элементы установки.....	38
2.3.1 Поляризатор.....	38
2.3.2 Чувствительный элемент	40
2.3.3 Анализатор.....	42
2.4 Методика измерения.....	45
2.5 Погрешность измерения намагниченности.....	47
2.6 Условия получения наибольшего соотношения сигнал/шум.....	49

2.7 Оценка соответствия полученных на созданной установке экспериментальных кривых намагничивания формуле Ланжевена и результатам, полученным на других установках	51
2.7.1 Сравнение экспериментальной кривой намагничивания с теоретической формулой Ланжевена.....	51
2.7.2 Сравнение экспериментальных кривых намагничивания, полученных электромагнитным и предлагаемым методом	55
ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И ПОРОШКОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ.....	58
3.1 Определение средних магнитных моментов наночастиц в магнитных жидкостях.....	58
3.1.1 Определение средних магнитных моментов по двум точкам кривой намагничивания.....	58
3.1.2 Метод определения дисперсии магнитных моментов	64
3.2 Методы контроля агрегативной и седиментационной устойчивости растворов ферромагнитных наночастиц.....	69
3.2.1 Контроль присутствия конгломератов ферромагнитных наночастиц	69
3.2.2 Контроль седиментации и эффективности диспергирования ферромагнитных наночастиц.....	73
3.3 Исследование зависимости намагниченности магнитной жидкости от температуры.....	83
3.3.1 Проверка выполнения и отклонения от закона Кюри.....	83
3.3.2 Метод измерения термодинамической температуры с использованием реперных точек.....	99
3.3.3 Метод измерения термодинамической температуры без использования реперных точек.....	102

3.4 Исследование магнитных свойств порошков ферромагнитных наночастиц	105
3.4.1 Исследование магнитных свойств $MgFe_2O_4$	105
3.4.2 Исследование магнитных свойств ферритов переходных металлов типа MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Zn$)	110
3.4.3 Исследование магнитных свойств композитов типа $BaTiO_3/CoFe_2O_4-SiO_2$	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
Приложение А. Синтез магнитных жидкостей, на основе наночастиц Fe_3O_4	133
Приложение Б. Синтез и физико-химический анализ наночастиц $MgFe_2O_4$	134
Приложение В. Синтез и физико-химический анализ наночастиц MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Zn$)	136
Приложение Г. Синтез и физико-химический анализ наночастиц $BaTiO_3/CoFe_2O_4-SiO_2$	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Коллоидные растворы и порошки ферромагнитных наночастиц [1-32] применяются во многих областях науки, техники и медицины [1,33-44]: металлургия, микроэлектроника, производство катализаторов и сенсоров, смазочных материалов, транспортировка лекарств внутри организма, лечение гипертермией, повышение контрастности томограмм и рентгенограмм, индикация биологически активных веществ, бактерицидных и противоопухолевых препаратов. Основным свойством, определяющим перспективы применения коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц, является величина намагниченности. Поэтому нужен прибор для контроля намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц при их производстве и применении. Для измерения намагниченности веществ используются электромагнитные и силовые методы [45-53]. Электромагнитные методы основаны на измерении ЭДС электромагнитной индукции. Они делятся на методы с неподвижным и движущимся образцом. Методы с неподвижным образцом неприменимы для исследования порошков ферромагнитных наночастиц, так как ими невозможно измерять остаточную намагниченность и коэрцитивную силу, методы с подвижным образцом неприменимы для исследования коллоидных растворов, так как вибрация влияет на структуру раствора. Силовые методы основаны на измерении силы, действующей на вещество в неоднородном магнитном поле. Эти методы неприменимы для исследования коллоидных растворов ферромагнитных наночастиц, так как в неоднородном магнитном поле в них происходит магнитофорез, который изменяет структуру раствора. Кроме того, намагниченность коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц зависит от индукции приложенного магнитного поля, поэтому измерение намагниченности образца в неоднородном поле делает результат измерений недостоверным. Тем самым можно заключить, что в настоящее время не существует универсального метода, позволяющего проводить измерения

намагниченности коллоидных растворов и порошков на одном и том же приборе. Также в существующих методах измерение намагниченности производится в переменных или неоднородных магнитных полях, что делает их результаты недостоверными, т.к. намагниченность зависит от индукции магнитного поля. В связи с этим возникает потребность в поиске новых методов контроля намагниченности, в которых измерения проводятся в постоянном и однородном магнитном поле (т.е. в стационарных условиях), и которые являются универсальными (т.е. могут применяться для исследования и жидкостей и порошков).

В настоящей работе предложен метод и создана установка для измерения намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц в стационарных условиях [54-55]. Суть метода заключается в измерении индукции (B) и напряженности (H) магнитного поля внутри вещества и определении намагниченности (M) в соответствии с классическим уравнением [56]:

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H \quad (1)$$

Измерение B и H производятся методом ЯМР в постоянном и однородном магнитном поле, что исключает нестационарный режим. Предлагаемый метод применен для изучения физико-химических свойств коллоидных растворов (магнитных жидкостей и суспензий) и порошков ферромагнитных наночастиц [57-86].

Степень разработанности темы исследования

Определение намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц с применением метода ЯМР ранее не производилось. В настоящее время отсутствуют приборы и методы, обеспечивающие измерение намагниченности в стационарных условиях и позволяющие проводить исследования коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц на одной установке.

Цели и задачи

Цель: Разработка метода измерения намагниченности в стационарных условиях для изучения коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц.

Для реализации цели ставились и решались следующие задачи:

1. Анализ существующих методов измерения намагниченности веществ и выявление их недостатков;
2. Разработка и научное обоснование метода определения намагниченности веществ путем измерения индукции и напряженности магнитного поля внутри образца;
3. Создание экспериментальной установки для измерения намагниченности растворов и порошков ферромагнитных наночастиц методом ЯМР;
4. Проведение испытаний собранной экспериментальной установки и оценка погрешности измерений;
5. Разработка методов определения магнитных моментов ферромагнитных наночастиц;
6. Разработка методов контроля агрегативной и седиментационной устойчивости магнитных жидкостей и суспензий ферромагнитных наночастиц.

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационной работы для исследования магнитных свойств веществ использовалось серийное оборудование: магнетометр Ш1-1, генератор низкочастотный ГЗ-112, частотомер ЧЗ-32, осциллограф С1-68. Для обработки экспериментальных данных использовались математические методы (метод наименьших квадратов, аппроксимация, определение погрешностей и др.). Кроме того, были использованы современные методы физико-химического анализа: сканирующая электронная микроскопия (микроскоп Quanta 200 модель FP 2012/12), рентгенофазовый анализ (дифрактометр Shimadzu XRD-7000), рентгеноспектральный анализ (микроанализатор EDAX), ИК-спектроскопия (спектрофотометр ФСМ-1202), а также методы для измерения электрических

(измеритель иммитанса E7-20) и магнитных свойств (вибрационный магнитометр VSM–5T Cryogenic Ltd). Измерение массы веществ проводилось на электронных весах Discovery DV215CD.

Научная новизна диссертационной работы

1. Разработан метод определения намагниченности образцов коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц по уравнению: $M = B/\mu_0 - H$ путем измерения индукции B и напряженности H магнитного поля внутри образца;
2. Разработана и сконструирована установка для измерения индукции и напряженности магнитного поля внутри вещества методом ЯМР, позволяющая проводить измерения в стационарных условиях;
3. Показано, что кривая намагничивания магнитной жидкости, снятая на установке, адекватна теории Ланжевена, что подтверждает соответствие экспериментальных результатов теоретическим расчетам;
4. Разработаны методы определения магнитных моментов ферромагнитных наночастиц в магнитной жидкости, которые позволяют сократить число экспериментальных точек кривой намагничивания и определить дисперсию распределения магнитных моментов;
5. Разработан метод контроля обнаружения конгломератов наночастиц в магнитной жидкости по изменению коэффициента размагничивания;
6. Разработан метод определения скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в магнитных жидкостях и суспензиях, который в отличие от известных методов может применяться к непрозрачным растворам с любым размером частиц;
7. Определены условия выполнения закона Кюри и закона Кюри-Вейсса в магнитных жидкостях;
8. Предложены методы измерения термодинамической температуры с использованием закона Кюри, где в отличие от традиционных парамагнетиков в качестве термометрического вещества используется магнитная жидкость.

Практическая значимость работы

1. Создана установка, которая позволяет измерять намагниченность растворов и порошков ферромагнитных наночастиц в стационарных условиях методом ЯМР;
2. При условии выполнения закона Кюри в магнитных жидкостях разработаны два метода измерения термодинамической температуры, которые могут быть использованы в метрологии;
3. Разработан метод оценки скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в суспензиях и магнитных жидкостях, который может применяться для анализа их устойчивости при дальнейшем использовании в медицине;
4. Предложен метод оценки магнитного момента ферромагнитных наночастиц без снятия кривой намагничивания магнитной жидкости, который может использоваться для экспресс-анализа при производстве магнитных жидкостей;
5. Предложен метод оценки дисперсии распределения магнитных моментов наночастиц в магнитной жидкости, который может использоваться для селективного отбора магнитных жидкостей при их производстве.

Положения, выносимые на защиту

1. Измерение индукции и напряженности магнитного поля внутри образца методом ЯМР позволяет определять намагниченность веществ (магнитных жидкостей, суспензий и порошков ферромагнитных наночастиц) в стационарных условиях;
2. Предложен метод определения магнитного момента ферромагнитных наночастиц в магнитной жидкости по двум точкам кривой намагничивания, который значительно сокращает время проведения анализа магнитной жидкости;
3. Предложен метод определения среднего магнитного момента ферромагнитных наночастиц в магнитной жидкости, который позволяет оценить дисперсию распределения магнитных моментов;
4. Предложен метод определения скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в непрозрачных магнитных жидкостях и суспензиях путем учета изменения намагниченности во времени;

5. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры в магнитных жидкостях описывается законом Кюри.

Личный вклад автора:

1. Анализ литературных источников по теме диссертации;
2. Сборка и запуск установки для измерения намагниченности веществ. Отработка методики измерения намагниченности магнитных жидкостей, суспензий и порошков ферромагнитных наночастиц с использованием метода ЯМР;
3. Выполнение экспериментальных работ на установке;
4. Анализ и обработка массива экспериментальных данных;
5. Экспериментальное исследование условий выполнения законов Ланжевена и Кюри в магнитных жидкостях;
6. Разработка методов определения магнитных моментов наночастиц в магнитных жидкостях и порошках наночастиц;
7. Синтез магнитных жидкостей и последующее приготовление проб для проведения экспериментов.

Степень достоверности

1. Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается большим количеством повторно проводимых экспериментов с высокой степенью сходимости и воспроизводимости, определением величины погрешности.
2. Точность измеряемых величин гарантируется малой величиной систематической погрешности метода ЯМР и классом точности серийных приборов: генератор, частотомер, осциллограф, измеритель магнитной индукции;
3. Экспериментальные кривые намагничивания совпадают с теорией Ланжевена в пределах допустимой погрешности;
4. Полученные результаты работы не противоречат общепризнанным представлениям и результатам, полученным в других исследованиях и альтернативными методами: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, электромагнитный метод с подвижным образцом (вибрационный магнитометр).

Апробация результатов

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на 9th and 10th meeting International Symposium and Summer School: Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter (Saint Petersburg, 2012/2013); III Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2013); Научной конференции, посвященной 185-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, 2013); XIX Украинской конференции с международным участием по неорганической химии (Одесса, 2014); Девятой Международной теплофизической школе (Душанбе, 2014); Пятой Всероссийской и стран КОOMET конференции по проблемам термометрии «Температура-2015» (Санкт-Петербург, 2015); Международном симпозиуме «химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015 (Санкт-Петербург, 2015); 12-й Зимней молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (Санкт-Петербург, 2015); Научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки - 2016» (Санкт-Петербург, 2016).

Работа выполнялась в рамках плана НИР Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), договора 30н(1102)11 от 14.12.2011 с Фондом инфраструктурных и образовательных программ ОАО "РОСНАНО" разработка учебно-методического комплекса для магистратуры по направлению 150100.68 «Материаловедение и технологии материалов» по теме: «Получение и изучение свойств магнитной жидкости», при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00888-а), при финансовой поддержке правительства Санкт-Петербурга и комитета по науке и высшей школе (грант для студентов и аспирантов ВУЗ, расположенных на территории Санкт-Петербурга).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ. Из них 10 тезисов докладов на конференциях, 7 из которых являлись Международными, 10 статей, все в изданиях, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ, в

том числе 5 в изданиях, входящих в Международные базы цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и приложения общим объемом 141 страницы машинописного текста, содержит 10 таблиц и 46 рисунков, список литературы из 142 наименований.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ ВЕЩЕСТВ

1.1 Электромагнитные методы

В основе электромагнитных методов лежит закон электромагнитной индукции Фарадея [56, 87]: ЭДС индукции B в контуре прямо пропорциональна скорости изменения магнитного потока через поверхность ограниченную этим контуром:

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi}{dt}$$

где ε – ЭДС индукции, В;

$d\Phi$ – изменение магнитного потока через контур за время dt , Вб/с.

В настоящее время эти методы являются наиболее популярными и распространенными среди прочих в силу доступности и простоты сборки установок [45-51]. Для нахождения намагниченности необходимо определить разницу магнитных потоков при наличии и отсутствии образца:

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = \int_0^{\infty} \varepsilon dt$$

Определить разницу магнитных индукций при наличии и отсутствии образца:

$$\Delta B = B - B_0 = \frac{\Delta\Phi}{S}$$

где S – сечение, м²; а затем и намагниченность образца как отношение разницы индукций к магнитной постоянной:

$$M = \frac{B - B_0}{\mu_0} \quad (2)$$

1.1.1 Методы с неподвижным образцом

В этом разделе приведено описание некоторых методов и установок, отличительной особенностью которых является то, что образец исследуемого вещества находится в неподвижном состоянии. В качестве образца магнетика рассматривался коллоидный раствор ферромагнитных наночастиц – магнитная жидкость.

Пример установки из работы [45]

В Ставропольском государственном университете исследование динамической магнитной восприимчивости магнитных жидкостей проводилось мостовым методом. Экспериментальная установка представлена на рисунке 1. Данная установка позволяет проводить измерения в широком температурном интервале (от 100 до 380 К). Ячейка состояла из измерительного соленоида 1, двуслойная обмотка которого нанесена на кварцевую трубку, длина которой в 30 раз превышает ее диаметр. Внутри измерительного соленоида, соосно ему, располагался кварцевый цилиндрический контейнер 2 для образца с нагревателем 3, выполненный бифилярной намоткой, на его внешней стороне. Магнитное поле создавалось с помощью намагничивающей кубической катушки, неоднородность которой не превышала 0,5% при напряженности поля до 17 кА/м. Измерение индуктивности и добротности соленоида проводились с помощью прецизионного моста LCR-819.

В приведенном методе измерения намагниченности проводятся с помощью двух соленоидов, один из которых создает магнитное поле и воздействует на кювету с образцом, а второй фиксирует сигнал возникающей ЭДС в контуре. Таким образом, можно заключить, что измерения проводятся в переменном магнитном поле, т.е. нестационарных условиях.

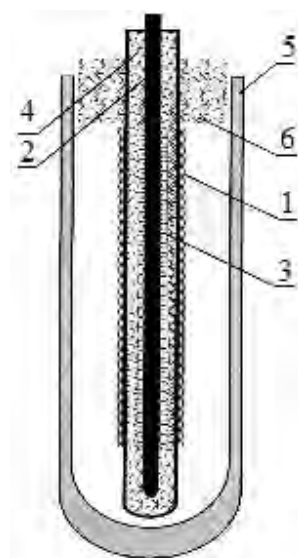


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки.

1 – соленоид; 2 – контейнер; 3 – нагреватель; 4 – пенопластовая прослойка; 5 – сосуд Дьюара; 6 – теплоизоляционная пробка.

Пример установки из работы [46]

В ИГЭУ имени В.И. Ленина разработан способ измерения и устройство, его реализующее, позволяющее производить измерение намагниченности феррожидкостей в магнитном поле высокой напряженности. Способ заключается в следующем: в однородное магнитное поле межполюсного пространства электромагнита вводятся две пустые капсулы. Капсулы охвачены двумя одинаковыми измерительными обмотками W_1 и W_2 (рисунок 2), включенными встречно. В этом же магнитном поле размещена компенсирующая обмотка $W_{ВР}$, включенная последовательно с измерительными, имеющая возможность менять угол между своей плоскостью и вектором напряженности магнитного поля. Методом импульсного изменения внешнего магнитного поля на противоположное, и поворачивая компенсирующую обмотку, добиваются нулевого значения результирующего сигнала всех трех обмоток. После чего одну из капсул заполняют исследуемой магнитной жидкостью и повторяют процедуру изменения внешнего магнитного поля на противоположное, определяя при этом изменение потокосцепления катушек ($\Delta\Psi$) и намагниченность (M) по формуле:

$$M = \frac{\Delta\Psi}{2SN\mu_0} \quad (3)$$

где S – площадь внутреннего сечения капсулы, м^2 ;

N – число витков измерительной катушки.

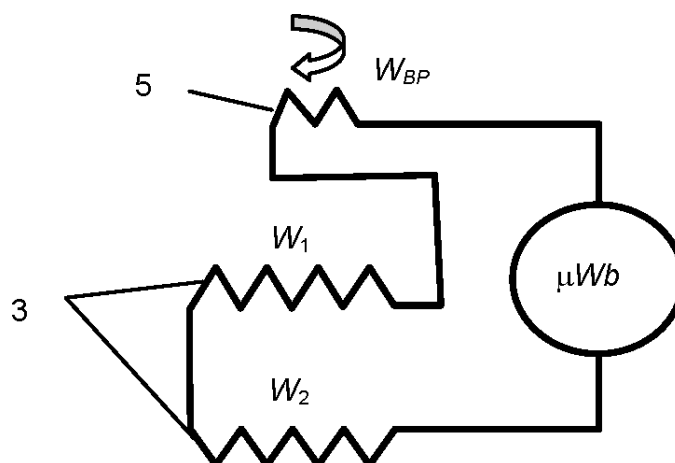


Рисунок 2 – Схема подключения измерительных обмоток.

Данный способ был реализован с помощью устройства, показанного на рисунке 3. Две одинаковые капсулы 1, выполненные в виде полых цилиндров, размещены в каркасе 2. На капсулы 1 нанесены одинаковые измерительные обмотки 3, включенные встречно. В каркасе 2 установлен винт 4, в прорези которого закреплена компенсирующая обмотка 5, соединенная последовательно с измерительными обмотками. С торцов капсулы герметично закрываются пластинами 6. В толще каркаса и стенках капсул выполнены заправочные отверстия 7, закрываемые заглушками 8. Параллельное расположение пластин 6 обеспечивает однородность магнитного поля в капсулах 1. Помещаемая в одну из капсул исследуемая жидкость контактирует с параллельными магнитомягкими пластинами 6. Эти условия обеспечивают однородность намагничивания исследуемой жидкости по всему объему капсулы. Магнитное поле, в котором находились капсулы, создавалось с помощью электромагнита. Для измерения напряженности магнитного поля использовался датчик Холла.

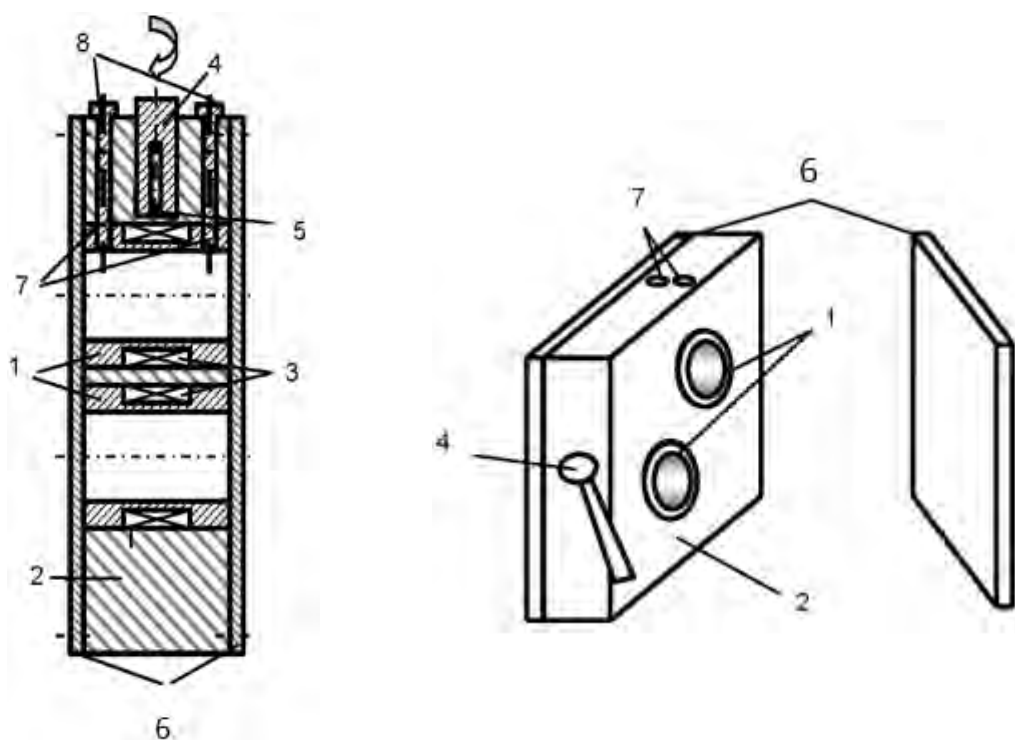


Рисунок 3 – Схема устройства. Внешний вид устройства.

Для определения намагниченности использовался микровеберметр (μWb), подключенный к цепи измерительных обмоток. Намагниченность образца магнитной жидкости рассчитывалась по формуле (3). При различной напряженности МП определялась зависимость $M = f(H)$ исследуемого образца.

Из описания приведенного метода следует, что основные измерения осуществляются на микровеберметре, который регистрирует сигнал от катушек, надетых на образцы, в момент изменения направления тока на противоположное. Таким образом, можно заключить, что измерения проводятся в переменном магнитном поле, т.е. в нестационарных условиях.

Пример установки из работы [47]

В Санкт-Петербургском государственном технологическом институте для исследования магнитной жидкости использовалась экспериментальная установка, на которой намагниченность измерялась с использованием микровеберметра Ф-190 в магнитном поле, создаваемом соленоидом. В режиме измерения намагниченности микровеберметр Ф-190 подключался к датчику магнитного потока, создаваемого намагничиванием исследуемого вещества - многослойной

катушке, встроенной в канал рабочего соленоида. Датчик потока калибровался независимо с помощью эталона намагниченности – текстолитового стержня с длинной однослойной намоткой тонкого лакированного медного провода.

В силу высокой намагниченности феррожидкости вход микровеберметра шунтировался. Измерения намагниченности проводились на жидкости, заключенной в стеклянную трубку, длина которой в 40 раз превышает ее диаметр, объем трубки составил 2 см^3 . Ток соленоида устанавливался до 10 А, что соответствовало изменению напряженности магнитного поля от 0 до 123 кА/м. Показания прибора пересчитывались с учетом ослабления сигнала шунтом в магнитный поток Φ , создаваемый жидкостью. Намагниченность определялась по формуле (2).

Из описания метода исследования магнитных жидкостей следует, что основные измерения осуществлялись на микровеберметре. Этот прибор предназначен для измерения магнитного потока, который возникает в катушке. Таким образом можно заключить, что измерения проводились в нестационарных условиях. Датчик для измерения магнитного потока, который подключается к микровеберметру, калибровался с помощью длинной однослойной катушки, что указывает на относительность измерений.

Пример установки из работы [48]

В Курском государственном техническом университете разработан метод исследования магнитных жидкостей, в основе которого лежит анализ зависимости акустомагнитного эффекта (АМЭ), суть которого состоит в излучении электромагнитной волны столбиком намагниченной МЖ при распространении в нем звуковых волн [88-90]. Индуцируемая в контуре ЭДС пропорциональна амплитуде колебаний намагниченности жидкости, обусловленных главным образом колебаниями частиц дисперсной фазы. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рисунке 4.

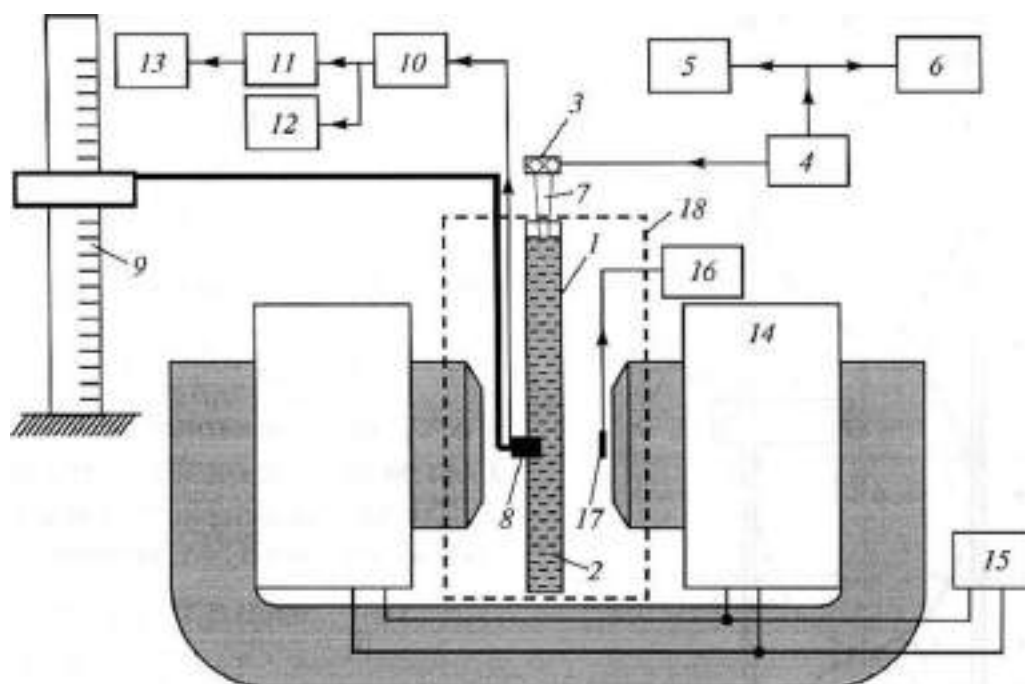


Рисунок 4 – Блок-схема экспериментальной установки.

Установленная вертикально стеклянная трубка с плоским дном 1 заполняется магнитной жидкостью. Источником звуковых колебаний является пьезоэлектрическая пластина 3, на которую с генератора 4 подается переменное электрическое напряжение заданной частоты. Частота контролируется частотомером 5, напряжение – вольтметром 6. Упругие волны через волновод 7 распространяются в магнитной жидкости. Катушка индуктивности полукруглой формы 8, размещенная в непосредственной близости от внешней поверхности трубки, жестко связана с кинематическим узлом катетометра 9. От катушки индуктивности переменная ЭДС поступает на вход усилителя 10, а затем подается на осциллограф 11 и АЦП 12, подключенных к ПК 13. Источником магнитного поля служит постоянный электромагнит ФЛ-1 14, подключенный к источнику питания 15. Значение магнитной индукции определяется при помощи тесламетра 16, снабженного датчиком Холла 17. Термостатирование осуществляется при помощи термостата 18. Обработка данных, фильтрация сигнала, определение частоты и амплитуды АМЭ осуществляется в среде N1 LabView.

Из описания приведенного метода следует, что основные измерения осуществляются в переменных магнитных полях, т.к. измеряется индуцируемая

переменная ЭДС в катушке, которая создается колебаниями частиц в магнитной жидкости. Таким образом, можно заключить, что измерения проводятся в нестационарных условиях. Также стоит отметить, что измерение индукции электромагнита осуществляется с помощью датчика Холла, который необходимо градуировать, т.е. данный метод является относительным.

1.1.2 Методы с подвижным образцом

В этом разделе приведены примеры описания установок, отличительной особенностью которых является то, что образец вещества находится в подвижном состоянии, т.е. изменяет свое положение в различные моменты времени.

Баллистический метод

Одним из наиболее ранних методов исследования магнитных свойств веществ является баллистический метод [52-53]. Впервые данный метод был применен Столетовым во второй половине 19 века. Баллистический метод основан на измерении количества электричества, которое проходит по обмотке, охватывающей образец, в результате изменения магнитного потока через сечение этой обмотки. Для осуществления измерений, как правило, используется баллистический гальванометр. Принципиальная схема установки баллистического метода показана на рисунке 5.

Из рисунка 5 следует, что баллистический гальванометр последовательно соединен с измерительной катушкой. При изменении магнитного потока ($\Delta\Phi$) через площадь сечения этой катушки в цепи возникает ЭДС электромагнитной индукции, которая будет компенсироваться падением напряжения в цепи измерительной катушки и рамки гальванометра. В интегральном виде зависимость имеет вид:

$$\Delta\Phi = RQ$$

где Q – количество электричества, протекшее через рамку гальванометра; R – общее сопротивление цепи гальванометра.

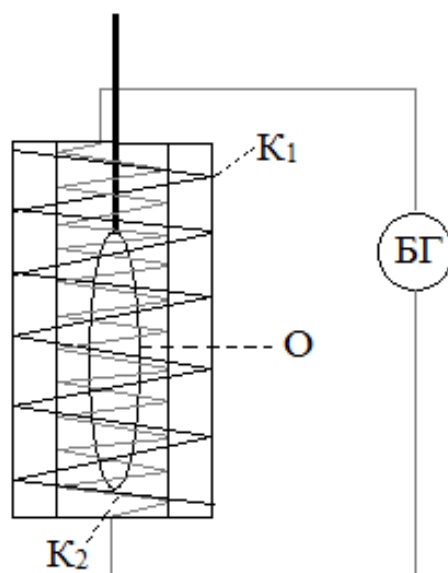


Рисунок 5 – Принципиальная схема баллистической установки.

K_1 – намагничивающая (внешняя) обмотка образца; K_2 – измерительная (внутренняя) обмотка образца; БГ – баллистический гальванометр; О – образец.

Одним из методов изменения магнитного потока в измерительной катушке может быть удаление ферромагнитного материала из намагничивающего магнитного поля. Данный метод реализован в работе [91] для исследования магнитных жидкостей. Образец жидкости помещался в кювету, сделанную из немагнитного диэлектрика в форме сильно вытянутого эллипсоида, чтобы однородному внешнему полю H соответствовало однородное поле внутри образца и, следовательно, однородная намагниченность. Измерительная катушка закреплялась в центре соленоида, где магнитное поле имеет высокую однородность, и подключалась к гальванометру. Кювета с жидкостью с помощью немагнитного стержня вводилась в измерительную катушку, устанавливалась заданная напряженность магнитного поля H в центре соленоида. В момент стремительного удаления кюветы из соленоида измерялось изменение потокосцепления измерительной катушки. Изменяя напряженность магнитного поля, можно определить намагниченность и построить кривую намагничивания.

Из описания приведенного метода следует, что измеряется заряд Q , прошедший через катушку, который пропорционален изменению магнитного

потока $\Delta\Phi$ (потокосцепления), возникающего при удалении кюветы с магнитной жидкостью. Таким образом, можно заключить, что измерения проводятся в переменном магнитном поле, т.е. в нестационарных условиях.

Вибрационный магнетометр

Одной из наиболее распространенных установок электромагнитного метода в настоящее время является вибрационный магнетометр. Только этот прибор из представленных экспериментальных установок в данном разделе выпускается серийно (например, LakeShore Cryotronics USA [92]). Прибор может использоваться для исследования порошков ферромагнитных наночастиц и твердых веществ объемом несколько миллилитров. Суть метода состоит в том, что намагниченный образец заставляют колебаться в постоянном магнитном поле и регистрируют ЭДС, которая при этом наводится в измерительных катушках. На рисунке 6 приведена схема вибрационного магнетометра, описанного в работе [49]. Похожие установки описаны в [50-53].

Исследуемый образец 1 и постоянный магнит (образец сравнения) 2 закрепляются на тонком стержне 3, который соединен с вибрационной системой и может колебаться с определенной частотой перпендикулярно магнитному полю, создаваемому электромагнитом 4. Вибрационная система, укрепленная на диске 7, состоит из акустического преобразователя (динамика) 8, который соединен со стержнем 3. При колебании постоянного магнита и образца, находящегося в магнитном поле электромагнита, в измерительных катушках 5,6 возбуждается ЭДС. Напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца, поступает с измерительных катушек 5 в электронный блок, куда также поступает сигнал от катушек 6, в которых возникает напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца сравнения. Затем сигнал, равный разности сигналов от измеряемого образца и постоянного магнита поступает на регистрирующее устройство (осциллограф).

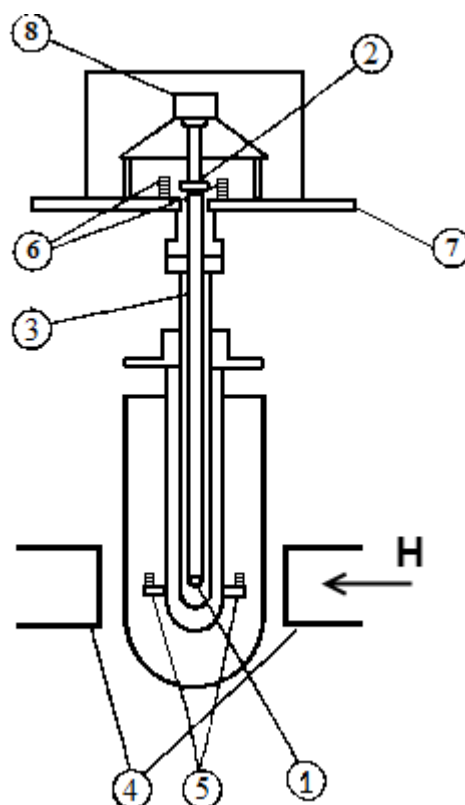


Рисунок 6 – Схема вибрационного магнитометра

1 – исследуемый образец, 2 – постоянный магнит, 3 – стержень, 4 – электромагнит, 5 и 6 – измерительные катушки, 7 – латунный диск, 8 – динамик.

Из описания приведенного метода следует, что проводится измерение ЭДС в катушках, которое наводится исследуемым образцом и образцом сравнения (постоянным магнитом) при их колебании с одинаковой частотой в магнитном поле. Таким образом, можно заключить, что измерения проводятся в переменном магнитном поле, т.е. в нестационарных условиях. Кроме того, данные установки градуируются с помощью эталонного образца, как правило, сплава Альнико, что указывает на относительность метода.

1.2 Силовые методы

Методы основаны на измерении силы, действующей на образец, который помещен во внешнее неоднородное магнитное поле. (Из этого утверждения следует, что методы являются нестационарными.) Большинство методов имеют различные модификации, отличающиеся только формой образца и способом измерения силы (зачастую это разные весы) [51-53].

1.2.1 Метод Фарадея

В данном методе образец вещества помещается в область максимального градиента неоднородного магнитного поля. Образец выбирается малых размеров, чтобы в его пределах напряженность МП практически не изменялось. (Этот аспект дает преимущество методу Фарадея, т.к. для него требуется лишь несколько миллиграммов вещества.) Метод основан на измерении механической силы F , действующей на образец, обладающий магнитным моментом P , во внешнем неоднородном магнитном поле. Величина составляющей силы (по оси z) определяется из уравнения:

$$F_z = P\mu_0 \frac{dH}{dz},$$

где μ_0 – магнитная постоянная, Гн/м;

dH – изменение напряженности магнитного поля на расстоянии dz , А/м².

Т.к. магнитный момент тела P определяется как $P = VM = V\chi H$, где V – объем образца, M – намагниченность образца, H – напряженность магнитного поля, χ – магнитная восприимчивость образца, то можно записать:

$$F = (\chi - \chi_0)\mu_0 V H \frac{dH}{dz},$$

где χ_0 – магнитная восприимчивость среды (воздуха). Измерив величину силы,

и зная $H \frac{dH}{dz}$, можно найти χ и M . Для проведения относительных измерений определение $H \frac{dH}{dz}$ можно не проводить, но в этом случае необходимо использовать эталон с заранее известными магнитными свойствами. В данной вариации метода проводится оценка отношения сил, действующих на образец и эталон в одном и том же месте магнитного поля.

Силу, действующую на образец, можно измерить различными способами, например, в весах Фарадея-Сексмита силу определяют по деформации, которая возникает при действии на образец неоднородного магнитного поля. (Неоднородность магнитного поля (МП) достигается выбором специального профиля наконечников магнита.) Также широкое распространение получили электродинамические весы, которые представляют собой коромысло, к одному концу которого крепится образец, а к другому стальной сердечник. Под этим сердечником на опоре закреплена катушка индуктивности. Нагрузка на весы определяется по величине тока, который необходимо пропустить по катушке, чтобы вернуть коромысло в первоначальное положение.

Метод пригоден для всех магнетиков, т.к. образец при достаточно малых размерах будет находиться в почти однородном поле. Метод Фарадея особенно удобен для исследования твердых веществ, которые можно измельчить.

Из описания приведенного метода следует, что исследуемый образец для измерения силы должен помещаться в неоднородное магнитное поле, т.е. в нестационарные условия. Если магнитное поле неоднородное, то значит, существует градиент напряженности поля, который сложно учесть. Создание моделей, описывающих неоднородность поля используемого магнита, может внести погрешность в метод измерения.

1.2.2 Метод Гуи

Метод Гуи основан на измерении силы, действующей на длинный цилиндрический однородный образец в магнитном поле. Образец подвешивается между полюсами магнита таким образом, чтобы один его конец находился в области сильного однородного МП, а другой в области, где напряженность поля мала и стремится к нулю. Тогда на образец вещества будет действовать сила, направленная вдоль его длины в сторону увеличения магнитного поля:

$$F = \frac{(\chi - \chi_0)S\mu_0(H_{max}^2 - H_{min}^2)}{2},$$

где S – площадь поперечного сечения образца, м²; H_{max} и H_{min} – максимальная и минимальная напряженность магнитного поля соответственно в точках 0 и L – длина образца, А/м.

Как правило, для измерения силы используют аналитические или демпферные весы. Метод Гуи может также применяться и для исследования порошков и жидкостей, образцы которых помещают в стеклянные ампулы.

Из описания приведенного метода следует, что измерения проводятся в неоднородном магнитном поле, т.е. в нестационарных условиях, т.к. образец намагничивается в магнитном поле с разной напряженностью. Изменение напряженности поля по высоте образца указывает на наличие градиента поля, т.е. неравномерность воздействия поля на образец, которое необходимо учитывать. Создание моделей описания может внести погрешность в метод измерения и нахождение разницы сил.

1.2.3 Метод Квинке

Магнитные свойства жидких веществ можно измерить по методу подъема жидкости (метод Квинке), где сила, действующая на эту жидкость, определяется по смещению мениска, возникающего под действием гидростатического давления. Схема установки приведена на рисунке 7. Исследуемую жидкость наливают в систему, состоящую из капилляра и баллона большого поперечного сечения. Капилляр помещают между полюсами магнита, в зависимости от свойств жидкостей мениск поднимается или опускается. Для диамагнитных жидкостей высота столбика в магнитном поле уменьшается, а для парамагнитных увеличивается. По изменению высоты столба жидкости можно определить магнитные свойства образца вещества:

$$\Delta h = \frac{(\chi - \chi_0)}{2g(\rho - \rho_0)} \mu_0 H^2,$$

где Δh – изменение высоты мениска, м; χ – магнитная восприимчивость жидкости; χ_0 – магнитная восприимчивость газа над жидкостью; ρ – плотность вещества, кг/м³; ρ_0 – плотность газа над жидкостью, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с². Если можно пренебречь восприимчивостью газа, то имеем выражение для жидкости:

$$\chi = \frac{2\Delta h g \rho}{\mu_0 H^2}$$

Из описания приведенного метода следует, что измерения проводятся в неоднородном магнитном поле, т.е. в нестационарных условиях, т.к. на жидкость действует магнитное поле с разной напряженностью по всей длине трубки.

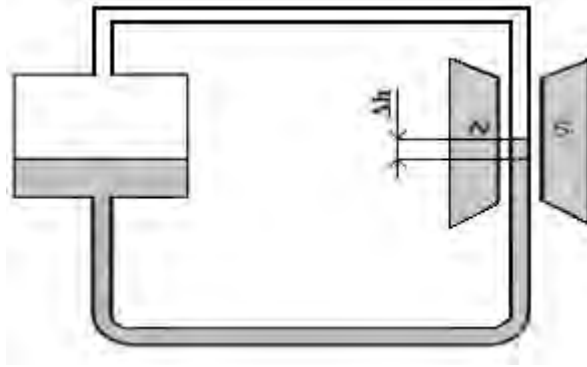


Рисунок 7 – Схема установки для измерения магнитной восприимчивости жидкостей.

1.3 Недостатки существующих методов и обоснование направления исследования

Основываясь на проведенном анализе методов исследования магнитных свойств веществ, можно выделить следующие недостатки этих методов:

- 1) Измерения производятся в нестационарных условиях: в переменных или неоднородных магнитных полях, что создает систематическую погрешность измерений;
- 2) Отсутствие безэталонных методов. Реализуемые в приборах и экспериментальных установках методы относительно и требуют градуировки;
- 3) Измеряемые магнитные характеристики носят динамический характер, для получения статических величин необходимо производить допущения и математические аппроксимации, что может вносить ошибки в истинную величину;
- 4) Отсутствие методов, позволяющих измерение напряженности магнитного поля внутри исследуемого образца, что ведет к неверному определению намагниченности: не как $M=B/\mu_0-H$, а как $M=(B-B_0)/\mu_0$, что для наноматериалов исключено;
- 5) Методы не универсальны, т.к. не могут одновременно применяться и к жидкостям, и к твердым веществам.

Для решения существующих проблем в сфере исследования магнитных свойств веществ необходимо разработать альтернативный метод и установку для измерения магнитных характеристик веществ, и в первую очередь величины намагниченности. Вещество при этом должно находиться в однородном и постоянном магнитном поле, т.е. в стационарных условиях, а измерение намагниченности производиться методом, который не требует градуировки. Тогда будет отсутствовать необходимость проводить градуировку установок, т.к. на таких методах основаны эталонные и образцовые приборы, а измеряемые величины будут носить статический характер с минимальной погрешностью. Поэтому предлагается разработать метод и прибор на основе явления ядерно-

магнитного резонанса, т.к. измерения этим методом могут проводиться в стационарных условиях. На явлении ЯМР основан эталон Тесла и поэтому метод измерения является абсолютным, что является несомненным преимуществом.

Предлагается выбрать разновидность метода ЯМР – метод нутации, который может использоваться для измерения слабых магнитных полей. Измеряемой величиной в данном методе является частота ЯМР, а, как известно, частотные измерения являются одними из наиболее точных. Это обстоятельство дает преимущество, т.к. снизит погрешность измерений.

На основании выбранного направления были сформулированы цели и задачи исследования: целью работы является разработка и научное обоснование метода измерения намагниченности в стационарных условиях, его применение для изучения коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц.

Для реализации цели ставились и решались следующие задачи:

1. Анализ существующих методов измерения намагниченности веществ и выявление их недостатков;
2. Разработка и научное обоснование метода определения намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц путем измерения индукции и напряженности магнитного поля внутри образца;
3. Сборка и отладка экспериментальной установки для измерения намагниченности растворов и порошков ферромагнитных наночастиц методом ЯМР;
4. Проведение испытаний собранной экспериментальной установки для определения намагниченности веществ и оценка погрешности измерений;
5. Разработка методов определения магнитных моментов ферромагнитных наночастиц;
6. Разработка методов контроля агрегативной и седиментационной устойчивости магнитных жидкостей и суспензий ферромагнитных наночастиц.

ГЛАВА 2. ПРЕДЛАГАЕМЫЙ МЕТОД И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ

2.1 Сущность метода измерения намагниченности

Для измерения намагниченности (M) разработан метод и установка, которые позволяют определять намагниченность, измеряя индукцию (B) и напряженность (H) магнитного поля внутри вещества. В основу метода положены следующие физические законы [56,87,93]:

1) Теорема Остроградского-Гаусса для вектора магнитной индукции:

$$\oint_S \vec{B} d\vec{S} = 0$$

Поток (Φ_B) вектора магнитной индукции (B) через любую замкнутую поверхность (S) равен нулю.

2) Закон о циркуляции напряженности магнитного поля (закон полного тока):

$$\oint_L H_i dl = \sum_{k=1}^n I_k$$

Циркуляция вектора напряженности (H) по произвольному замкнутому контуру (L) равна алгебраической сумме токов (I_k), охватываемых этим контуром.

3) Величины B , H и M связаны соотношением: $B = \mu_0(H + M)$.

Согласно пункту 1, вблизи границы магнетика, нормальной B , индукция магнитного поля B одинакова снаружи и внутри образца. Согласно пункту 2, вблизи границы магнетика, параллельной B , напряженность магнитного поля H одинакова снаружи и внутри образца. Исходя из этого, для измерения индукции B внутри образца можно установить измерительный датчик снаружи образца вблизи его поверхности перпендикулярной направлению индукции внешнего магнитного поля, а для измерения напряженности H можно установить измерительный датчик снаружи образца вблизи его поверхности параллельной направлению напряженности, которое совпадает с направлением индукции.

По разнице измеренных значений индукции и напряженности постоянного и однородного магнитного поля можно определить намагниченность в соответствии с классическим уравнением (пункт 3):

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H,$$

где B – индукция магнитного поля в единицах Тл; μ_0 – магнитная постоянная в единицах Гн/м; H – напряженность магнитного поля в единицах А/м, отношение B/μ_0 в единицах А/м.

2.2 Схема экспериментальной установки

Для реализации метода измерения намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц по индукции и напряженности магнитного поля внутри вещества на кафедре общей физики СПбГТИ(ТУ) под руководством д.т.н. А.И. Жернового разработана и сконструирована экспериментальная установка. Схема установки представлена на рисунках 8 и 9 (фото установки). Установка состоит из поляризатора, чувствительного элемента, анализатора и электронного блока. Для измерения напряженности и индукции магнитного поля применён метод нутации – разновидность метода ЯМР [57, 94-100].

В качестве ядер с ненулевым магнитным моментом, дающих сигнал ЯМР, использованы протоны, содержащиеся в воде, поступающей из водопровода в полихлорвиниловую трубку 1, по которой вода протекает по всем элементам измерительной установки. При прохождении сильного магнитного поля постоянного магнита 2, который является поляризатором, происходит частичная ориентация магнитных моментов протонов по направлению поля. Далее вода проходит через МП постоянного магнита 7 – анализатора, где установлен датчик ЯМР, подключенный к прибору Ш1-1, обозначенному на рисунке 8 цифрой 6, который вырабатывает и отображает на экране встроенного осциллографа сигнал ЯМР.

Для определения намагниченности исследуемого образца на пути следования воды между поляризатором и анализатором установлен чувствительный элемент, основными составляющими которого являются магнит 3 и подключенные к генератору и частотомеру радиочастотные катушки 4 и 5, оси которых направлены нормально индукции поля магнита 3. В МП постоянного магнита 3, в котором находятся радиочастотные катушки 4 и 5, надетые на полихлорвиниловую трубку 1, на протоны воды действуют постоянное поле магнита и переменное поле катушек. И если на эти катушки подавать напряжение с частотой равной частоте прецессии магнитного момента протонов воды в

постоянном поле магнита 3, то в протекающей через них воде будет происходить явление ЯМР. При этом на экране осциллографа прибора Ш1-1 изменится полярность сигнала ЯМР. Путем подбора частоты генератора 8, при которой происходит изменение полярности сигнала ЯМР, можно измерить индукцию (B_0) и напряженность (H_0) поля магнита 3, в котором находятся протоны воды. Тумблер 10 переключает катушки 4 и 5. Частота генератора измеряется частотомером 9. Наличие двух катушек позволяет проверять однородность поля в области их расположения и контролировать его корректировку в случае выявления существенного различия резонансных частот в катушках.

Для измерения намагниченности образец вещества помещается в стеклянные цилиндрические контейнеры 11,12 высотой 45 мм и диаметром 20 мм. Под действием МП магнита 3 в веществе, помещенном в контейнеры, возникает намагниченность (M), которая изменяет МП вблизи катушек 4 и 5. Резонансная частота тока в катушке 4 равна $f_1 = B\beta$, т.к. катушка располагается на участке трубки вблизи границы контейнера 11, которая перпендикулярна индукции МП магнита 3 ($\beta = 42,5 \text{ МГц/Тл}$ - гиромангнитное отношение протонов). Резонансная частота тока в катушке 5 равна $f_2 = H\beta\mu_0$, т.к. катушка 5 располагается на участке трубки вблизи границ контейнеров, которые параллельны индукции МП магнита 3. Переключая тумблер 10, можно измерить резонансные частоты f_1 и f_2 в катушках 4,5 и определить намагниченность (M) исследуемого вещества:

$M = (f_1 - f_2) / \beta\mu_0$, где $\beta\mu_0 = \gamma = 53,4$ гиромангнитное отношение протонов в единицах Гц·м/А.

Для исследования зависимости намагниченности веществ от температуры, на разработанной установке имеются точный термометр расширения 14 и водяная баня 13. На основании показаний термометра определялась температура в водяной бане, в которую помещаются образцы веществ.

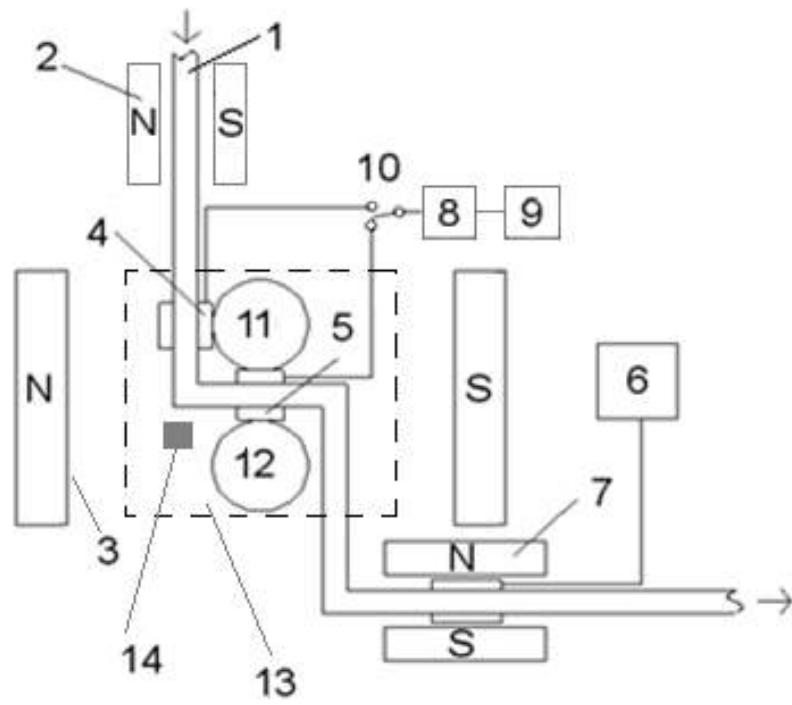


Рисунок 8 – Схема экспериментальной установки

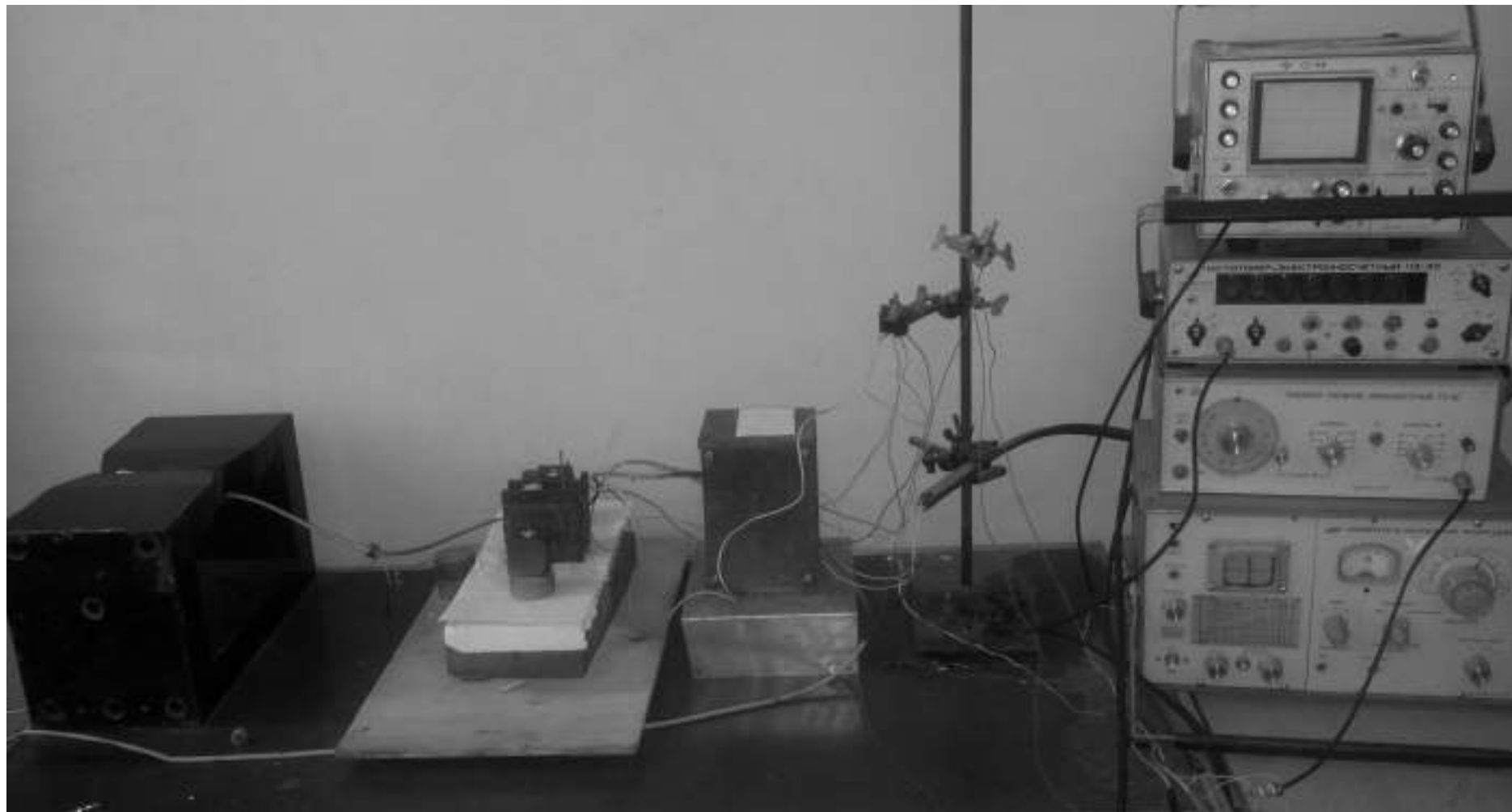


Рисунок 9 – Фото экспериментальной установки

2.3 Основные элементы установки

2.3.1 Поляризатор

Поляризатором является постоянный магнит с индукцией $B_H \approx 1 \text{ Тл}$ и расположенная в его межполюсном пространстве кювета со змеевиком. Фотография поляризатора представлена на рисунках 10 и 11. В поляризаторе происходит процесс намагничивания протонов воды, которая проходит по кювете, расположенной между полюсами магнита. Основное назначение поляризатора – создание максимальной намагниченности протонов в воде. Для этого трубопровод кюветы выполнен в виде змеевика, чтобы при заданном расходе воды обеспечить наибольшее время её нахождения в магните.

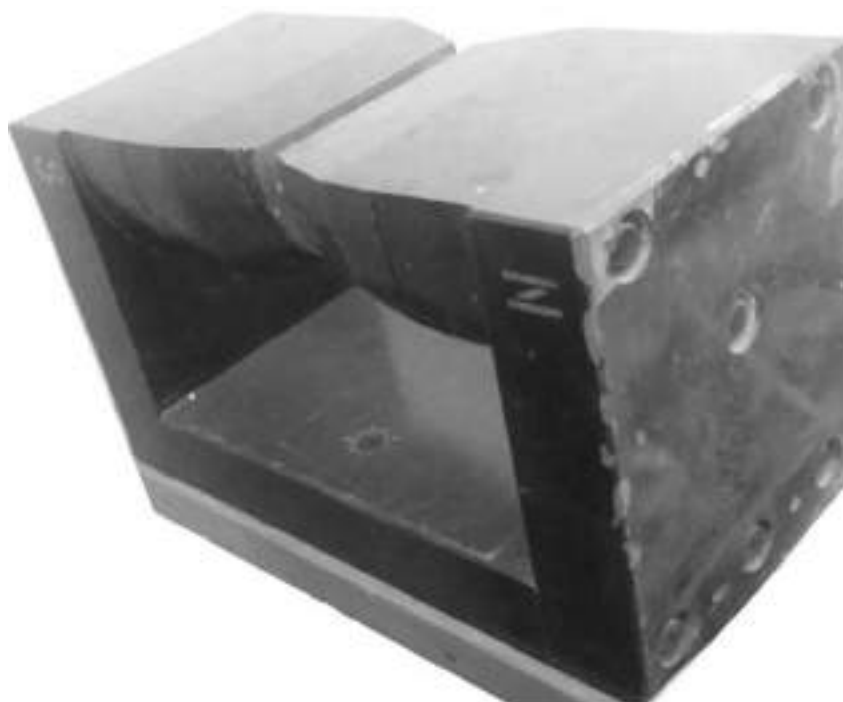


Рисунок 10 – Магнит для поляризации протонов воды.

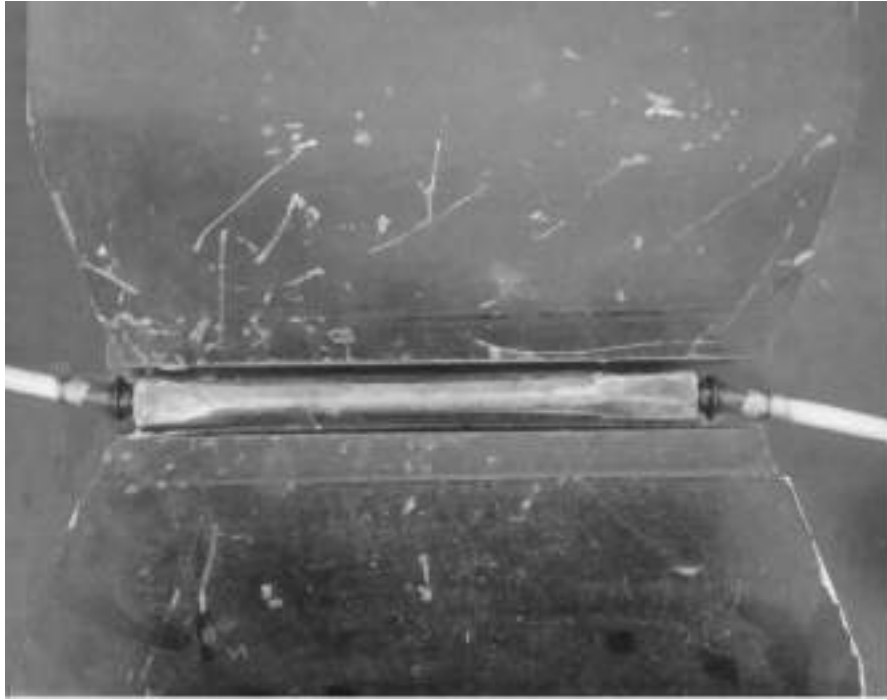


Рисунок 11 - Поляризатор протонов воды (кювета со змеювиком между полюсами магнита).

2.3.2 Чувствительный элемент

Чувствительный элемент представляет собой конструкцию, состоящую из держателя, собранного из одной дюралевой и двух стальных пластин, участка трубопровода, закрепленного посередине держателя, и датчиков нутации. Фотография чувствительного элемента изображена на рисунке 12 а,б.



Рисунок 12 – Чувствительный элемент установки: а) вид сверху, б) вид сбоку.

Основное назначение чувствительного элемента – создание условий ядерного магнитного резонанса в датчиках нутации, расположенных вблизи поверхности исследуемого образца. В качестве датчиков нутации используются катушки, изготовленные из медного провода и надетые на трубку из полихлорвинила. Катушки подключены к низкочастотному генератору (ГЗ-112) с предельной частотой 10 МГц, который создает в катушках переменное магнитное поле. Также датчики подключены к частотомеру (ЧЗ-32), который фиксирует частоту изменения тока в катушках с высокой точностью. Для измерения амплитуды напряжения, подаваемого на катушки от генератора, в цепь дополнительно подключен осциллограф (С1-68). Резонансная частота тока в катушке 4 пропорциональна индукции магнитного поля (B) в веществе, т.к. эта катушка располагается вблизи участка поверхности контейнера 11, перпендикулярного индукции МП магнита 3. А частота тока в катушке 5 пропорциональна напряженности (H) внутреннего поля вещества, т.к. эта катушка располагается между участками поверхностей контейнеров 11 и 12, которые параллельны индукции МП магнита 3. Переключая тумблер 10, можно поочередно измерять индукцию (B) и напряженность (H) внутри образца.

2.3.3 Анализатор

Анализатор состоит из магнитной системы, собранной из постоянных магнитов, и датчика регистрации сигнала ЯМР. Фото анализатора представлено на рисунке 13.

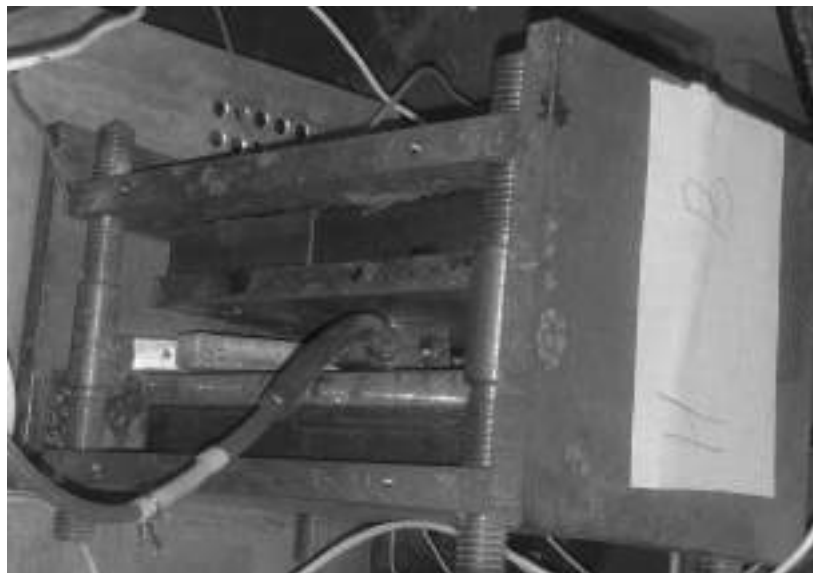


Рисунок 13 – Анализатор.

Основное назначение анализатора – выработка сигнала ЯМР, создаваемого ядерной намагниченностью воды. Датчик подключается к измерителю магнитной индукции Ш1-1, обозначенному на рисунке 8 цифрой 6, который фиксирует сигнал ЯМР. Датчик, изображенный на рисунке 14, состоит из двух типов катушек: катушек модуляции (1) и катушки генерации (2), каждая из которых выполняет определенную функцию. Катушки модуляции предназначены для синхронизации сигнала ЯМР с его последующем отображением на экране встроенного осциллографа Ш1-1. Катушка генерации используется в качестве источника переменного магнитного поля, которое необходимо для создания условий ЯМР [101-102]. Если на эту катушку подавать напряжение с частотой близкой к частоте прецессии протонов воды в магните 7 с индукцией $B_A \approx 0,09$ Тл, то на экране встроенного осциллографа будет отображаться сигнал ЯМР. (Рисунок 15 иллюстрируется отсутствие сигнала ЯМР (а) и его возникновение (б))

Датчик в зазоре магнитной системы располагается таким образом, чтобы оси катушек модуляции были направлены параллельно, а ось катушки генерации нормально направлению магнитного поля магнита 7. Далее вода, проходящая через анализатор, сбрасывается в раковину.

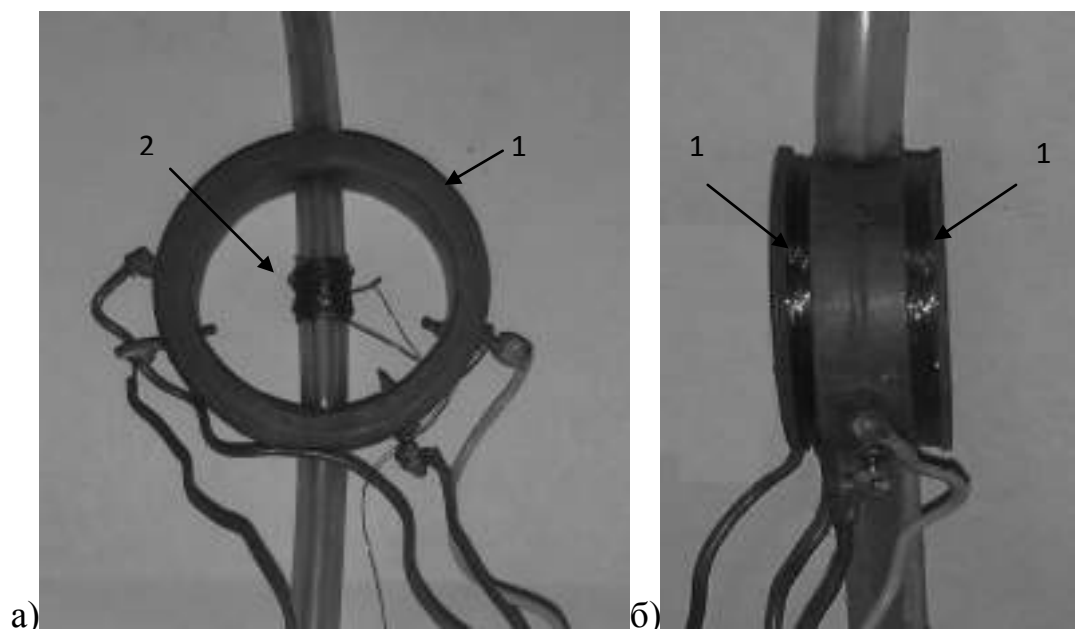


Рисунок 14 - Датчик регистрации сигнала ЯМР: а) вид спереди; б) вид сбоку.

1. – Катушка модуляции; 2. – катушка генерации.

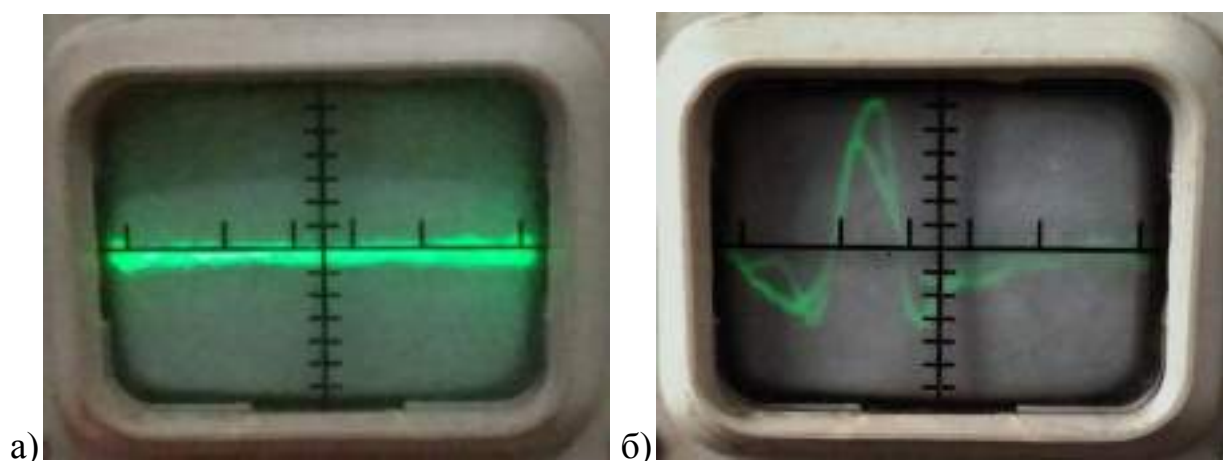


Рисунок 15 - Изображения на экране осциллографа измерителя магнитной индукции Ш1-1: а) отсутствие сигнала ЯМР; б) присутствие сигнала ЯМР.

Изменение полярности сигнала на экране осциллографа, изображенное на рисунке 16, происходит при возникновении явления ЯМР в датчиках нутации в

чувствительном элементе. По этому изменению определяется частота по частотомеру 9, соответствующая индукции или напряженности магнитного поля внутри образцов вещества в чувствительном элементе.



Рисунок 16 – изменение полярности сигнала ЯМР на экране осциллографа.

2.4 Методика измерения

Основные элементы и электронный блок экспериментальной установки располагаются на устойчивом постаменте высотой 1000 мм (рисунок 9). Все измерения проводились оператором в положении сидя. Все переключатели и индикаторы измерительных приборов находятся в пределах видимой доступности (на расстоянии не более 500 мм от оператора), поэтому перемещений перед установкой при измерении можно избежать. Перед измерениями осуществляется прогрев электронного блока в течение 10-15 минут, после чего открывается водопроводный кран и вода поступает в ПВХ трубку. Убедившись, что вода после прохождения по трубке через основные элементы установки сбрасывается в раковину, осуществлялись непосредственные измерения.

Перед началом измерения намагниченности устанавливалось внешнее магнитное поле в чувствительном элементе. Внешнее МП создавалось постоянными магнитами, изготовленных в виде керамических ферритовых пластин. Магниты устанавливались с двух сторон от чувствительного элемента, обеспечивая равномерность внешнего магнитного поля. Установка магнитов осуществлялась таким образом, чтобы линии индукции были направлены перпендикулярно осям катушек 4 и 5. Величина индукции создаваемого магнитного поля варьировалась путем изменения расстояния от магнита до чувствительного элемента, а также количеством устанавливаемых магнитных пластин. Диапазон напряженностей используемого внешнего магнитного поля варьировался от $3 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^5$ А/м.

После установки внешнего магнитного поля без образцов 11 и 12 измерялись величины B_0 и H_0 . Так как в воздухе индукцию магнитного поля можно принять равной, как и в вакууме $B_0 = \mu_0 H_0$, то катушки 4 и 5 измеряют резонансные частоты f_1^0 и f_2^0 соответствующие внешнему магнитному полю в точках пространства их расположения. Для достоверности измерений и исключения ошибок внешнее магнитное поле устанавливалось таким образом, чтобы величины резонансных частот совпадали $f_1^0 \approx f_2^0$. Это необходимо для исключения систематической

погрешности измерения намагниченности после установлении образцов вблизи катушек 4 и 5. Измерение резонансных частот осуществлялось путем подбора частоты f переменного напряжения генератора, при которой происходило изменение полярности сигнала ЯМР на экране встроенного осциллографа прибора 6. С помощью частотомера определялось значение резонансной частоты генератора, которое фиксировалось в журнале наблюдений. После измерения резонансной частоты f_1^0 в катушке 4 тумблер 10 переключался в противоположное положение, и аналогичным способом измерялась частота f_2^0 в катушке 5. Если частоты не совпадали, то изменялось положение магнитов и измерение повторялось. Юстировка продолжалась до приблизительного равенства $f_1^0 \approx f_2^0$ с максимальной погрешностью $(f_1^0 - f_2^0) \leq 0,001 f_{cp}^0$.

После того, как достаточное равенство частот было достигнуто, в области 11 и 12 устанавливались кюветы с исследуемым веществом. Проводилось поочередное измерение резонансных частот f_1 , f_2 и определялась намагниченность: $M = (f_1 - f_2) / \gamma$, где $\gamma = 53,4$ гиромагнитное отношение протонов в единицах Гц·м/А.

Поочередно измеряя частоты f_1 и f_2 при постепенном увеличении индукции внешнего магнитного поля B_0 магнита 3, можно определить зависимость намагниченности M от этой индукции. На основании этих измерений можно построить зависимость $M(B/\mu_0)$ – кривую намагничивания вещества, которая характеризует его магнитные свойства: намагниченность насыщения, остаточную намагниченность, коэрцитивную силу, магнитную восприимчивость, магнитный момент. (Представление кривой намагничивания в виде $M(B/\mu_0)$ необходимо для возможности сравнения величин M и B/μ_0 между собой в единицах А/м, а также для её сравнения с теоретической кривой намагничивания Ланжевена).

2.5 Погрешность измерения намагниченности

Погрешность измерения намагниченности предложенным методом на сконструированной установке складывается из следующих составляющих:

1. Случайная погрешность метода измерения намагниченности;
2. Погрешность измерения контрольно-измерительного оборудования – частотомера.

Для снижения погрешности из 2 пункта необходимо выбрать современную модификацию частотомера для измерения в определенном диапазоне частот, в зависимости от цели эксплуатации определенной модели предлагаемой установки. Т.к. погрешность такого серийного прибора как частотомер величина незначительная, то основной погрешностью измерения намагниченности в предлагаемом методе является случайная погрешность измерения частоты по методу нутации, которая вызывается флуктуациями сигнала ЯМР. Исходя из работ [94, 103], при определении резонансной частоты f случайную погрешность принимают, как смещение от значения f на величину Δf , вызывающее изменение интенсивности сигнала нутации на величину, равную интенсивности шумов $A_{ш}$. Отсюда случайная погрешность (Δf) равна:

$$\Delta f = \frac{A_{ш}}{\frac{dA}{df}} = \frac{A_{ш}}{(A_a L)/(1,63W)} = 1,63 \frac{W}{cL}$$

где W – скорость жидкости в трубопроводе, м/с;

L – длина катушки, м;

$c=A_a/A_{ш}$ – отношение сигнал/шум.

Для нахождения Δf необходимо определить три неизвестные величины. Величины W и L определяются исходя из конструкции установки. В предложенном варианте экспериментальной установки скорость потока $W=1$ м/с, а длина катушки $L =5 \cdot 10^{-3}$ м. Значение c можно оценить сравнением величины сигнала и величины шумов. Фактически c показывает во сколько раз величина сигнала больше шума. Графически это можно проследить из рисунков 15а –

отсутствие сигнала, т.е. шум, и 16 – инверсия сигнала (отвечает резонансной частоте ЯМР). В результате обработки большого количества экспериментальных данных было определено среднее значение отношения сигнал/шум $c=11$.

Усреднив многократные определения случайной погрешности можно найти среднеквадратичную абсолютную погрешность, которая равна $\Delta f_{cp}=30$ Гц, или в единицах измерения намагниченности $\Delta M=\Delta f/\gamma=0,56$ А/м. Значение относительной погрешности может варьироваться в зависимости от диапазона измерения частот, при этом максимальная погрешность в слабых магнитных полях составила 1%.

2.6 Условия получения наибольшего соотношения сигнал/шум

Для обеспечения наибольшего соотношения сигнал/шум при создании установки необходимо выполнить ряд условий.

1. Получение наибольшей ядерной намагниченности ($M_{\text{яд}}$) на выходе поляризатора, которая меняется во времени по закону:

$$M_{\text{яд}} = M_{\text{нач}} e^{-\frac{t_{\text{п}}}{T_1}} + \chi_0 B_{\text{п}} \left(1 - e^{-\frac{t_{\text{п}}}{T_1}} \right)$$

где $M_{\text{нач}}$ – начальная ядерная намагниченность, А/м;

$t_{\text{п}}$ – время нахождения жидкости в поле поляризатора, с;

T_1 – время релаксации, с;

χ_0 – статическая ядерная магнитная восприимчивость;

$B_{\text{п}}$ – индукция магнитного поля поляризатора, Тл.

Для выполнения данного условия используется магнит с большой индукцией магнитного поля и кювета в виде змеевика.

2. На пути следования воды из поляризатора в анализатор должны быть выполнены условия, при которых вектор ядерной намагниченности сохраняет направление, параллельное вектору индукции внешнего магнитного поля B . Для выполнения данного условия поляризатор, чувствительный элемент и анализатор располагаются таким образом, чтобы направление индукции магнитного поля каждого элемента было параллельным двум другим.

3. Время прохождения жидкости от поляризатора до анализатора должно быть меньше времени релаксации: $t < T_1$. Для выполнения данного условия выбирается давление, обеспечивающее минимальное время прохождения воды по трубопроводу.

4. Индукция поляризатора должна быть гораздо больше индукции анализатора $B_{\text{п}} \gg B_{\text{А}}$. Для выполнения данного условия выбран магнит поляризатора с индукцией магнитного поля 1 Тл и анализатор с индукцией магнитного поля 0,09 Тл.

5. Для увеличения точности измерения частоты, а соответственно и намагниченности, необходимо уменьшить значение ширины сигнала нутации δf . Исходя из общего выражения для δf :

$$\delta f = 5 \frac{W}{L}$$

где W – скорость жидкости в трубопроводе, м/с;

L – длина катушки, м.

Поэтому чем ниже скорость прохождения воды в канале и чем больше длина катушки, тем сигнал нутации уже, а измерение частоты становится доступнее и точнее. Однако, минимальное значение скорости должно быть таким, чтобы время прохождения жидкости на участке от поляризатора до анализатора было не более времени релаксации ядер, дающих сигнал ЯМР. В предложенном варианте установки в качестве жидкости используется вода, у которой время релаксации составляет 1 секунду.

2.7 Оценка соответствия полученных на созданной установке экспериментальных кривых намагничивания формуле Ланжевена и результатам, полученным на других установках

2.7.1 Сравнение экспериментальной кривой намагничивания с теоретической формулой Ланжевена

Кривая намагничивания вещества – это зависимость его намагниченности M от напряженности H или индукции B магнитного поля [93]. Магнитная жидкость является парамагнетиком, поэтому, согласно теории парамагнетизма, её кривая намагничивания должна описываться уравнением Ланжевена [104-107]:

$$M = M_{нас} L_a(\xi) = M_{нас} \left(cth\xi - \frac{1}{\xi} \right), \quad (4)$$

где $M_{нас}$ – намагниченность насыщения, А/м;

L_a – функция Ланжевена;

ξ – параметр Ланжевена.

Параметр Ланжевена (ξ) равен:

$$\xi = \frac{PB}{kT} \quad (5)$$

где B – индукция намагничивающего поля, Тл;

P – магнитный момент частицы, А·м²;

k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К.

Для проверки соответствия теоретической формулы Ланжевена и полученных на разработанной установке экспериментальных данных, снята кривая намагничивания магнитной жидкости, приведенная на рисунке 17. (Характеристики магнитной жидкости и способ получения подробно описаны в главе 3 и приложении А). Точками обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями – теоретические зависимости, построенные в соответствии с уравнением Ланжевена при различных значениях магнитных моментов

наночастиц P , $A \cdot m^2$: 4; 4,6; 5; 6. Из рисунка следует, что теоретические кривые, построенные при разном магнитном моменте, имеют различное отклонение от экспериментальной кривой. Построив теоретические кривые намагничивания для разных значений магнитных моментов, можно определить кривую, у которой отклонение от экспериментальной кривой будет минимальным. На рисунке 18 приведена зависимость $\delta(P)$, где δ – относительное среднее квадратичное отклонение среднего арифметического [108]:

$$\delta = \frac{\Delta M_{\text{ср.кв}}}{M_{\text{экс}}} \cdot 100\% = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (M_{\text{экс}} - M_{\text{теор}})^2} / M_{\text{экс}} \cdot 100\%$$

Минимальная относительная погрешность от экспериментальной кривой, равная 1,5%, имеет теоретическая кривая, построенная при величине магнитного момента $P = 4,6 \cdot 10^{-19} A \cdot m^2$. Эту величину можно принять за среднее значение магнитного момента, найденное по экспериментальной кривой намагничивания, исходя из теоретической формулы Ланжевена. Приемлемое совпадение экспериментальной кривой намагничивания и теоретической зависимости Ланжевена показывает достоверность данных, полученных предлагаемым методом на созданной установке для измерения намагниченности. Наличие расхождения экспериментальной кривой с теоретической зависимостью можно объяснить образованием агломератов и полидисперсностью частиц, которые могут занижать истинное значение намагниченности раствора.

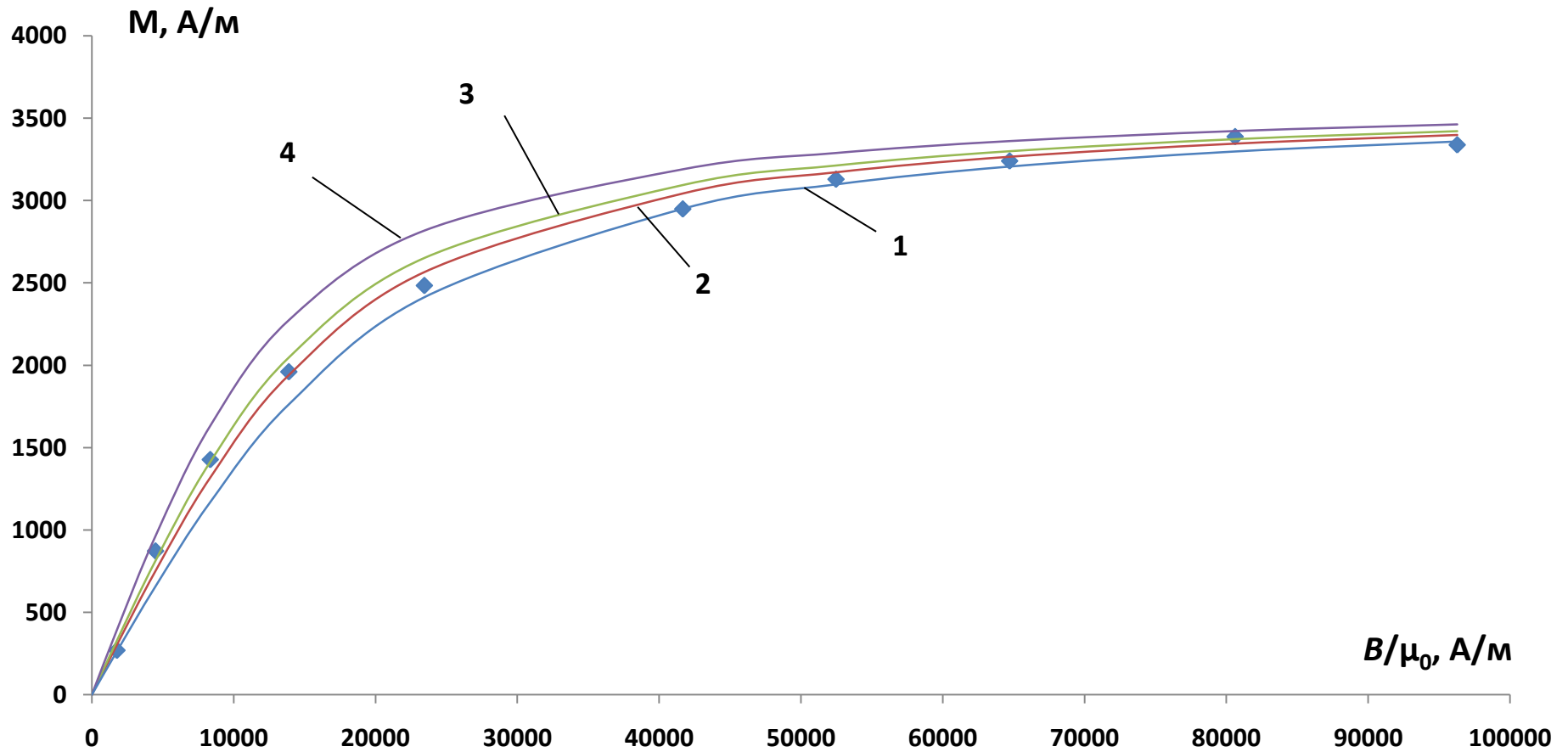


Рисунок 17 – Кривая намагничивания магнитной жидкости. Точками обозначена экспериментальная зависимость; кривая 1 – теоретическая зависимость при магнитном моменте частиц $P = 4 \cdot 10^{-19} A \cdot m^2$; кривая 2 – при $P = 4,6 \cdot 10^{-19} A \cdot m^2$; кривая 3 – при $P = 5 \cdot 10^{-19} A \cdot m^2$; кривая 4 – при $P = 6 \cdot 10^{-19} A \cdot m^2$.

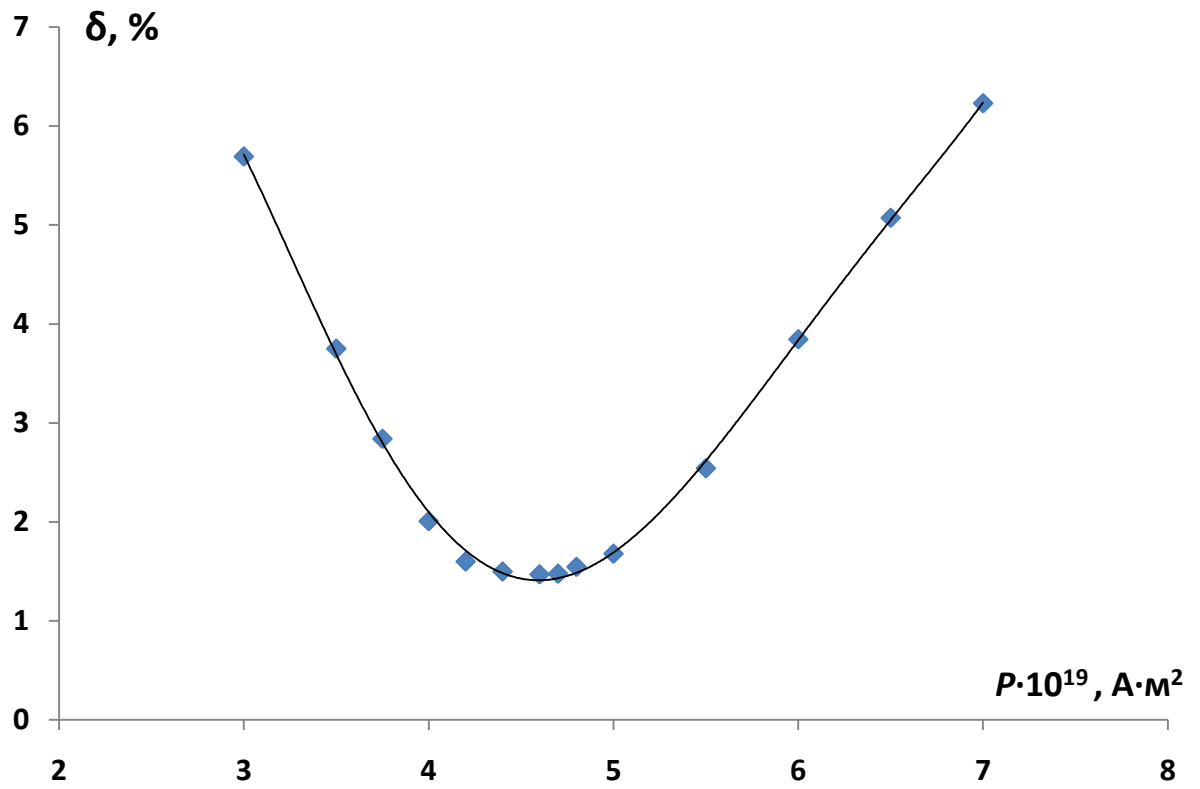


Рисунок 18 - Зависимость относительного среднеквадратичного отклонения от магнитного момента.

2.7.2 Сравнение экспериментальных кривых намагничивания, полученных электромагнитным и предлагаемым методом

Для сравнения экспериментальных результатов измерения намагниченности предлагаемым методом с результатами, полученными альтернативными методами, был выбран порошок ферромагнитных наночастиц MgFe_2O_4 (Характеристики порошка и способ получения подробно описаны в главе 3 и приложении Б). В качестве альтернативного метода использовался электромагнитный метод с подвижным образцом, реализованный на вибрационном магнетометре VSM-5T Cryogenic Ltd. Результаты измерений представлены на рисунке 19, на котором изображены кривые намагничивания одного и того же вещества, снятые на разных приборах.

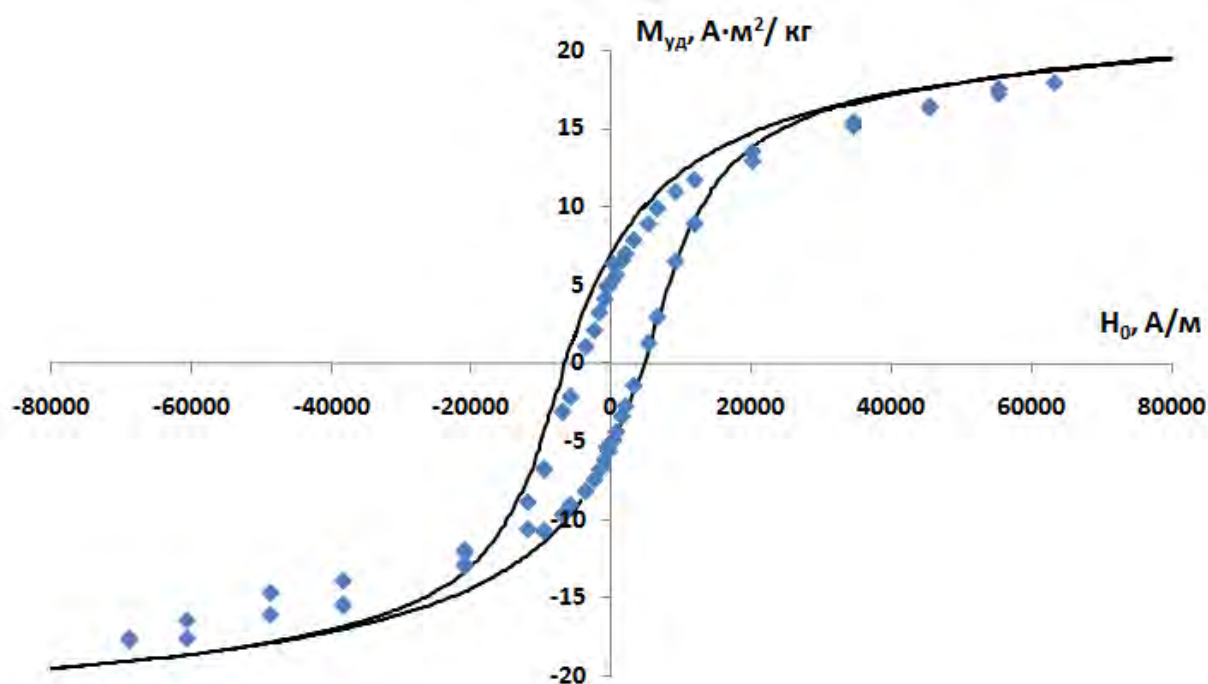


Рисунок 19 – Кривая намагничивания порошка MgFe_2O_4 (зависимость удельной намагниченности от напряженности магнитного поля). Точками обозначены результаты измерений предлагаемым методом, сплошной линией электромагнитным.

При сравнении представленных кривых намагничивания можно заключить, что экспериментальные результаты, приведенные на рисунке 19, для разных методов измерения имеют различия, однако эти различия показывают, что результаты, полученные на нашей установке, являются более убедительными, т.к. имеют меньшую асимметричность основных реперных точек на кривой намагничивания. Результаты для обоих методов приведены в таблицах №1,2.

Асимметричность определялась как относительная погрешность (ζ) между двумя реперными точками (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила) на кривой намагничивания:

$$\sigma = \frac{M_{\text{ср}} - M_n}{M_{\text{ср}}} \cdot 100\%, \text{ где } M_{\text{ср}} = \frac{M_1 + M_2}{2}.$$

Относительное среднеквадратическое отклонение экспериментальных точек, полученных предлагаемым методом, от экспериментальных точек, полученных электромагнитным методом, равно $\delta=12\%$.

Таблица №1 – Магнитные свойства порошка наночастиц MgFe_2O_4 , измеренные предлагаемым методом и их асимметричность

	$M_{\text{уд.нас}}, \text{A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	$M_{\text{уд.ост}}, \text{A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	$H_c, \text{A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$
Повышение магнитного поля	17,88	-5,63	4307
Понижение магнитного поля	-17,60	5,30	-4868
Асимметричность, %	0,8	3,0	6,1

Таблица №2 – Магнитные свойства порошка наночастиц $MgFe_2O_4$, измеренные электромагнитным методом и их асимметричность

	$M_{уд\ наc}, A \cdot m^2/kg$	$M_{уд.ост}, A \cdot m^2/kg$	$H_c, A \cdot m^2/kg$
Повышение магнитного поля	18,72	-4,92	4830
Понижение магнитного поля	-18,82	7	-6738
Асимметричность, %	0,3	17,5	16,5

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И ПОРОШКОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

3.1 Определение средних магнитных моментов наночастиц в магнитных жидкостях

Определение магнитных моментов наночастиц является одной из ключевых задач [109-110] при исследовании магнитных жидкостей, т.к. их применение напрямую зависит от этой величины (значение магнитных моментов наночастиц в магнитной жидкости в 10^5 раз превышают значение магнетона Бора ($\mu_B=9,274 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$)).

В данном разделе будут апробированы методы определения магнитных моментов наночастиц применительно к одной и той же магнитной жидкости. Магнитная жидкость приготовлена на основе магнетита методом химической конденсации [111-112] при температуре 80°C , дисперсионная фаза – вода, стабилизатор – олеат натрия, концентрация твердой фазы составила 68кг/м^3 (метод синтеза магнитной жидкости подробно описан в приложении А).

3.1.1 Определение средних магнитных моментов по двум точкам кривой намагничивания

Для оценки значений магнитных моментов наночастиц магнитной жидкости необходимо построить полную кривую намагничивания. Эта методика используется в большинстве существующих методов анализа магнитных моментов наночастиц:

- 1) Сравнение экспериментальной кривой намагничивания с теоретической кривой, построенной в соответствии с формулой Ланжевена (раздел 2.6.1);
- 2) Магнитогранулометрический анализ [113-114];
- 3) Акустогранулометрический анализ [48] (установка для данного анализа описана в разделе 1.1.1).

Для построения полной кривой намагничивания магнитной жидкости требуется получить большое количество экспериментальных точек во всем диапазоне намагничивания магнитной жидкости. Как правило, это от 7 до 15 измерений. В предлагаемом экспресс методе количество измерений, осуществляемых на разработанной установке, можно сократить до двух значений величины намагниченности, лежащих в области сильных и слабых магнитных полей [60].

Известно, что в области слабых полей, когда $\xi \ll 1$, функция Ланжевена может быть представлена первым членом при разложении в ряд Тейлора:

$$L_a(\xi) = \frac{\xi}{3} = \frac{PB}{3kT} \quad (6)$$

Преобразуя уравнение (4) намагниченность ($M_{нач}$) на начальном участке может быть выражена:

$$M_{нач} = \frac{M_{нас}PB_{нач}}{3kT} \quad (7)$$

а магнитная восприимчивость ($\chi_{нач}$):

$$\chi_{нач} = \frac{M_{нач}\mu_0}{B_{нач}} = \frac{M_{нас}P\mu_0}{3kT}$$

Второе значение намагниченности $M_{кон}$ нужно измерить в более сильном поле, когда $\xi \geq 1$. В этом случае $M_{кон} = M_{нас}La(\xi_{кон})$. Магнитная восприимчивость ($\chi_{кон}$) на участке в сильном магнитном поле:

$$\chi_{кон} = \frac{M_{кон}\mu_0}{B_{кон}}$$

По измеренным значениям намагниченностей $M_{нач}$, $M_{кон}$ и индукциям поля $B_{нач}$, $B_{кон}$, находим магнитные восприимчивости $\chi_{нач}$, $\chi_{кон}$ и их отношение – параметр α . Откуда $\alpha = \chi_{кон}/\chi_{нач} = M_{кон}B_{нач}/M_{нач}B_{кон}$. Т.к. $\xi_{кон} = PB_{кон}/(kT)$:

$$\alpha = 3 \frac{L_a(\xi_{кон})}{\xi_{кон}}$$

На основании вышеприведенного можно построить теоретическую зависимость функции Ланжевена $La(\xi)$ и параметра $\alpha(\xi)$ от параметра Ланжевена ξ . Рассчитав предварительно α как отношение восприимчивостей, по графику можно определить $\xi_{кон}$ и $La(\xi_{кон})$. Зная все эти величины впоследствии можно определить намагниченности насыщения:

$$M_{нас} = \frac{M_{кон}}{La(\xi_{кон})};$$

магнитного момента частиц:

$$P = \frac{\xi_{кон} kT}{B_{кон}},$$

концентрации частиц:

$$n = \frac{M_{нас}}{P}.$$

На рисунке 20 приведена экспериментальная кривая намагничивания магнитной жидкости. Для независимой проверки метода выбираем на кривой три пары точек $(B_{нач}; M_{нач})$ и $(B_{кон}; M_{кон})$, отмеченные пунктирными линиями. Используя эти значения и теоретические зависимости, приведенные на рисунке 21, находим все искомые параметры. Результаты приведены в таблицах №1,2.

Таблица № 1 – Характеристики магнитной жидкости по рисунку 20

№	$(B_{нач}; M_{нач}), \text{А/м}^*$	$(B_{кон}; M_{кон}), \text{А/м}$	$\chi_{нач}$	$\chi_{кон}$	α	$\xi_{кон}$	$La(\xi_{кон})$
1	(2900;500)	(39400;3000)	0,1724	0,0762	0,442	5,57	0,820
2	(1200;200)	(69000;3300)	0,1667	0,0478	0,287	9,35	0,895
3	(4150;700)	(13400;1900)	0,1687	0,1418	0,841	1,75	0,490

Все значения B^* приведены в единицах А/м, т.к. используются в преобразованном виде B/μ_0 .

Таблица № 2 – Основные магнитные параметры магнитной жидкости, рассчитанные методом по двум точкам кривой намагничивания

№	$P \cdot 10^{19}, \text{А} \cdot \text{м}^2$	$M_{нас}, \text{А/м}$	$n \cdot 10^{-21}, \text{м}^{-3}$
1	4,63	3660	7,9
2	4,44	3690	8,3
3	4,30	3880	9,1
Среднее значение	4,45	3740	8,4
Погрешность	0,12	90	0,6

На основании приведенной методики, можно сделать вывод, что для определения среднего магнитного момента частиц в магнитной жидкости можно использовать только два измерения намагниченности. Учитывая, что для определения магнитных моментов достаточно всего два измерения, данный метод может использоваться для неустойчивых коллоидных растворов, в которых частицы со временем могут оседать.

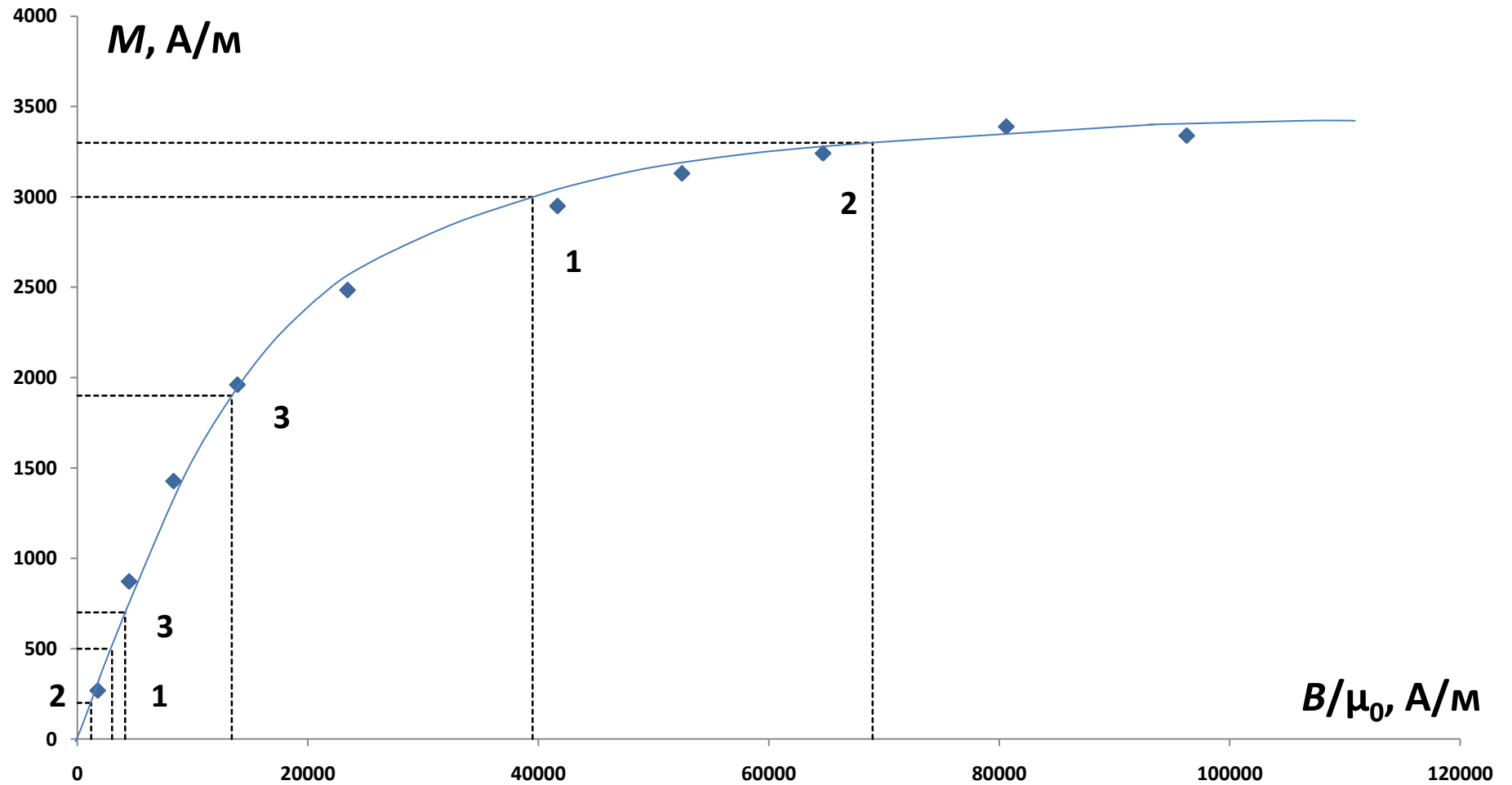


Рисунок 20 – Кривая намагничивания магнитной жидкости. Точками отмечены экспериментальные данные; сплошной линией построена аппроксимация по экспериментальным данным методом МНК.

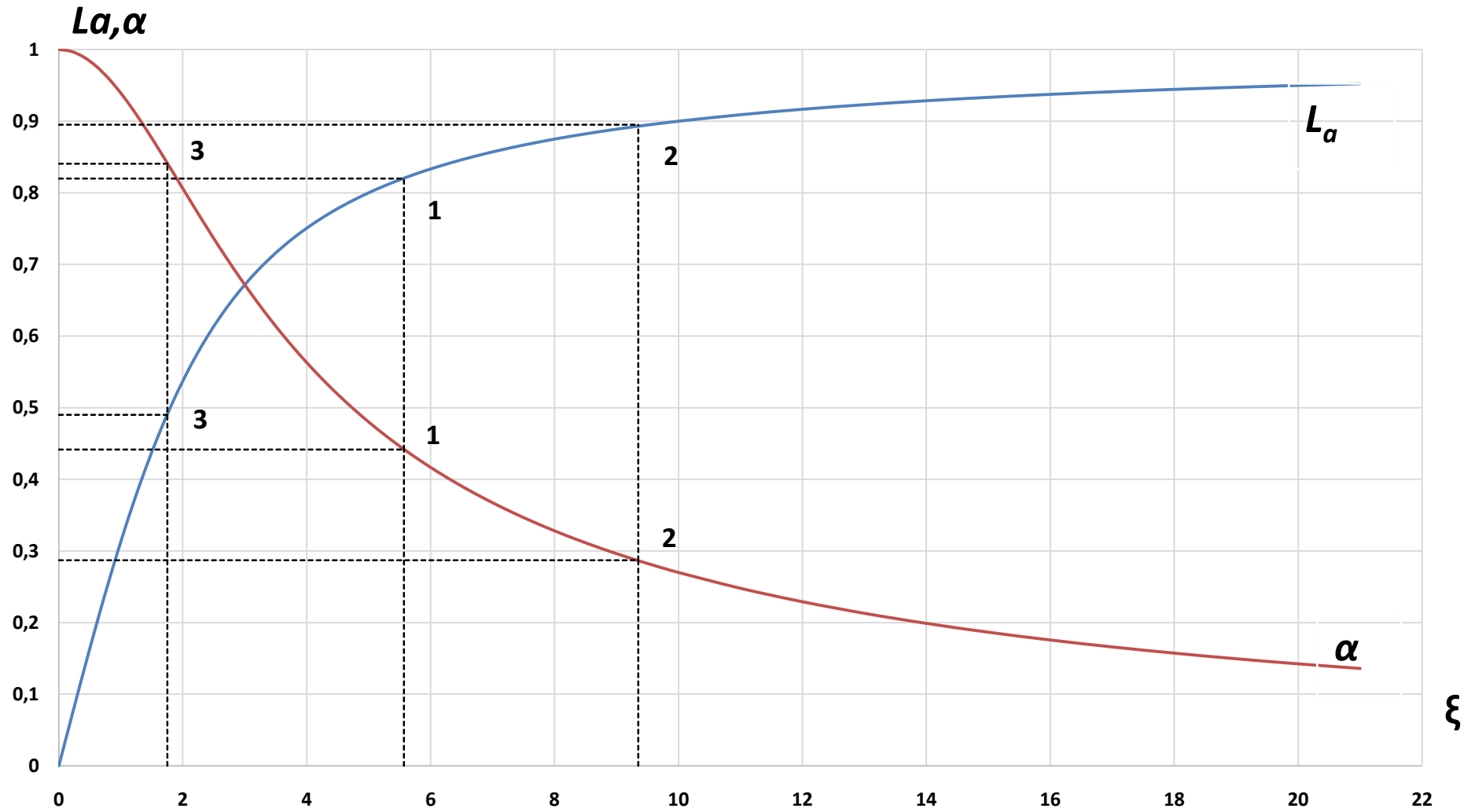


Рисунок 21 – Теоретическая зависимость функции Ланжевена $La(\xi)$ и параметра $\alpha(\xi)$ от параметра Ланжевена ξ .

3.1.2 Метод определения дисперсии магнитных моментов

На начальном участке кривой намагничивания магнитной жидкости ее намагниченность M по теории Ланжевена описывается уравнением (7), которое можно преобразовать: $M_{нач}=(nP^2B/3kT)$, т.е. намагниченность M пропорциональна квадрату магнитного момента P парамагнитных частиц.

Намагниченность насыщения, измеряемая на конечном участке кривой намагничивания, пропорциональна магнитному моменту в первой степени: $M_{нас}=nP$. При наличии дисперсии магнитных моментов частиц (т.е. полидисперсности размера ферромагнитных частиц) измеряемые намагниченности $M_{нач}$ и $M_{нас}$ усредняются. В результате получается $M_{нач}=n(P^2)_{ср}B/3kT$, $M_{нас}=nP_{ср}$, где $(P^2)_{ср}$ и $P_{ср}$ – средние значения P^2 и P . Так как значение магнитного момента одной частицы является случайной величиной, при любой функции распределения частиц по значениям P , дисперсию распределения D можно находить по формуле: $D=(P^2)_{ср}-(P_{ср})^2$, определив $(P^2)_{ср}$ и $(P_{ср})^2$ по виду экспериментальной кривой намагничивания.

Для практического нахождения D можно предложить следующую методику [64]:

1. После получения экспериментальной кривой намагничивания $M(B/\mu_0)$ (рисунок 22), по значениям M и B на конечном участке кривой намагничивания строим зависимость M от $(1/B)$, которая теоретически имеет вид $M=M_{нас}-(nkT/B)$. По этой зависимости при $(1/B)=0$ экстраполяцией находим $M_{нас}=nP_{ср}$.

Из рисунка 23 экстраполяцией $(1/B)$ к нулю находится значение намагниченности насыщения $M_{нас}=3700$ А/м (на рисунке это значение обозначено горизонтальной прямой линией).

2. По зависимости M от $(1/B)$, воспользовавшись тем, что $M_{нас}-M=(nkT/B)$, при некотором значении B находим nkT/B и, зная B , определяем концентрацию частиц:

$$n=(M_{нас}-M)B/kT \quad (8)$$

и средний магнитный момент частиц:

$$P_{ср}=(M_{нас}/n). \quad (9)$$

Для данной магнитной жидкости $n = 8,57 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$; $P_{\text{ср}} = 4,3 \cdot 10^{19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$.

3. Зная $P_{\text{ср}}$, находим значение индукции $B=B^*$, при котором параметр Ланжевена $\zeta=(P_{\text{ср}}B^*/kT)=3$:

$$B^*=3kT/P_{\text{ср}}. \quad (10)$$

Для данной магнитной жидкости $B^*=0,0289 \text{ Тл}$, это значение в единицах А/м: $(B^*/\mu_0)=23 \cdot 10^3 \text{ А/м}$ (обозначена на рисунке 22 вертикальной прямой линией).

4. По экспериментальным величинам $M=M_{\text{нач}}$ и $B=B_{\text{нач}}$ на начальном участке кривой намагничивания находим среднее значение начальной магнитной восприимчивости $\chi_{\text{нач}}=M_{\text{нач}}/B_{\text{нач}}$ и эффективную намагниченность насыщения на начальном участке кривой намагничивания $M_{\text{нас}}^*=\chi_{\text{нач}}B^*$.

По экспериментальным точкам начальных участков кривых намагничивания на рисунке 22 проводим наклонную прямую и находим точку пересечения с вертикальной линией, проведённой через B^* , отсюда для данной магнитной жидкости $M_{\text{нас}}^*=4500 \text{ А/м}$.

Подставив в $M_{\text{нас}}^*=n(P^2)_{\text{ср}}B^*/3kT$ значение $B^*=3kT/P_{\text{ср}}$, получаем $M_{\text{нас}}^*=n(P^2)_{\text{ср}}/P_{\text{ср}}$, откуда $(M_{\text{нас}}^*/M_{\text{нас}})=(P^2)_{\text{ср}}/(P_{\text{ср}})^2$. В результате, дисперсия магнитного момента:

$$D=(P_{\text{ср}})^2(M_{\text{нас}}^*-M_{\text{нас}})/M_{\text{нас}}$$

Для данной магнитной жидкости $D=4 \cdot 10^{-38} \text{ А}^2 \cdot \text{м}^4$. Также можно найти среднеквадратичное отклонение $\Delta P_{\text{ср}}=(D)^{0,5}$ и относительное среднеквадратичное отклонение $(\Delta P_{\text{ср}}/P_{\text{ср}})$. Результаты расчетов приведены в таблице № 3.

Таблица № 3 - Основные магнитные параметры магнитной жидкости

$P_{\text{ср}} \cdot 10^{19}, \text{ А} \cdot \text{м}^2$	$\Delta P_{\text{ср}} \cdot 10^{19}, \text{ А} \cdot \text{м}^2$	$n \cdot 10^{-21}, \text{ м}^{-3}$
4,3	2	8,57

На основании приведенного методики определения магнитного момента частиц в магнитной жидкости, опирающейся на экспериментальные измерения,

можно сделать вывод, что метод позволяет определять не только среднее значение магнитного момента, но и его дисперсию.

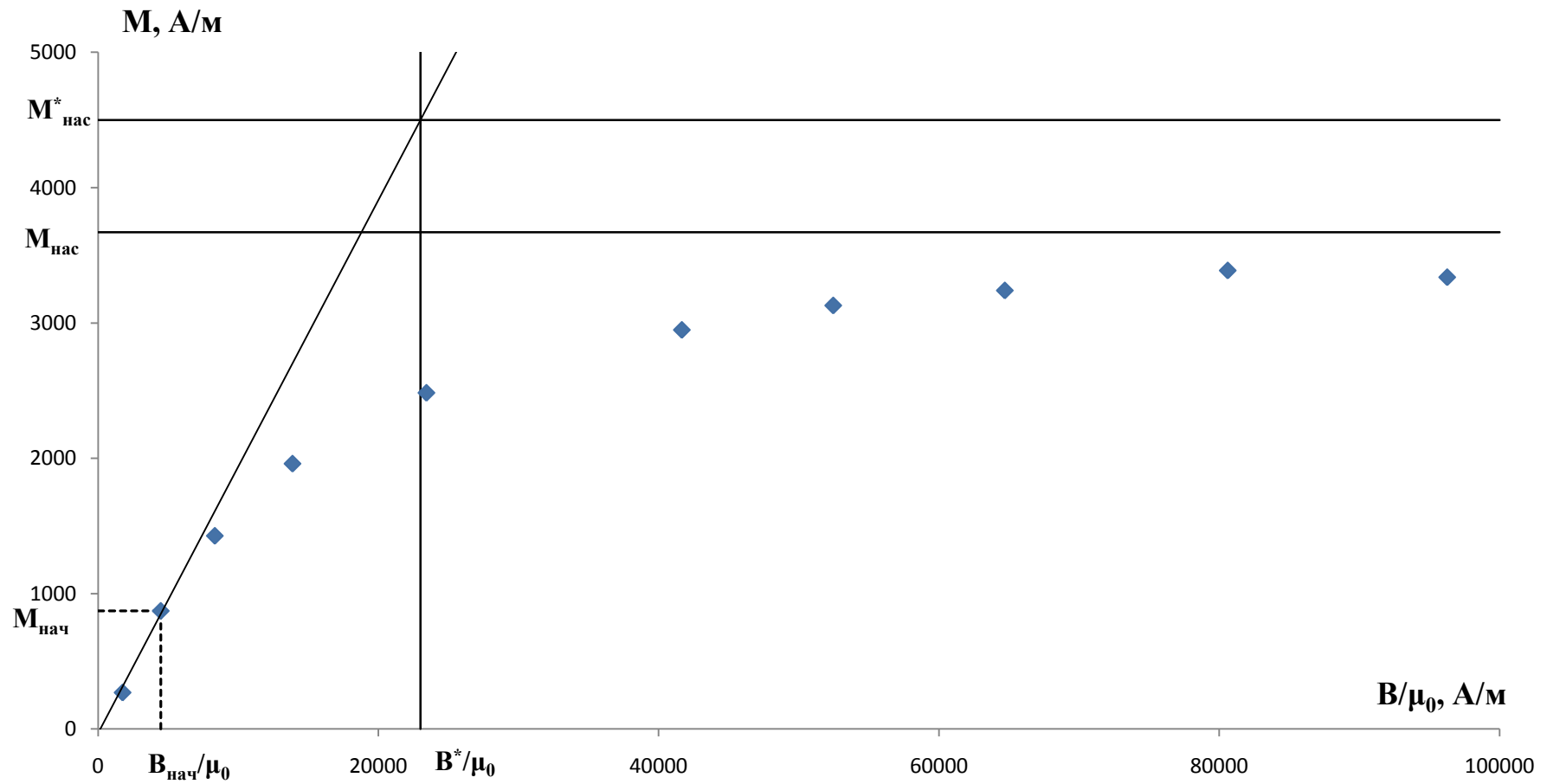


Рисунок 22 - Кривая намагничивания магнитной жидкости. Обработка для метода определения дисперсии магнитного момента наночастиц.

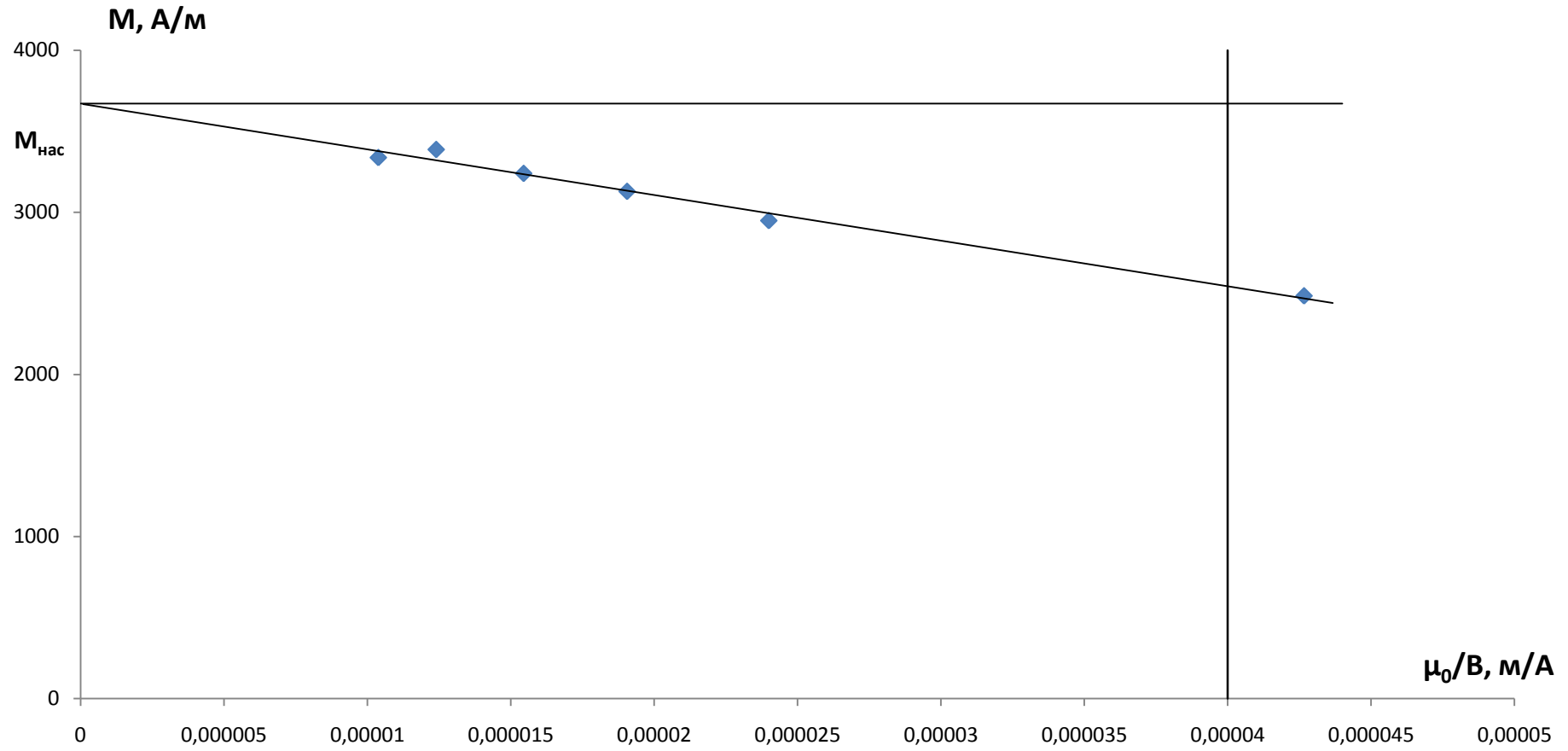


Рисунок 23 - Зависимость $M(\mu_0/B)$. Обработка для метода определения дисперсии магнитного момента наночастиц.

3.2 Методы контроля агрегативной и седиментационной устойчивости растворов ферромагнитных наночастиц

Магнитная жидкость – это дисперсная система. Все системы подобного рода со временем под действием различных сил стремятся перейти в положение с минимальной энергией, т.е. перейти из неустойчивого состояния в устойчивое. Поэтому в ней могут протекать два разрушающих процесса агрегация и седиментация частиц.

3.2.1 Контроль присутствия конгломератов ферромагнитных наночастиц

Известно, что все дисперсные системы термодинамически неустойчивы, и в них всегда самопроизвольно будут протекать процессы, связанные с укрупнением частиц: коагуляция и коалесценция. Это связано со стремлением гетерогенной системы к уменьшению свободной поверхностной энергии [115]. Агрегативно устойчивой будет являться та дисперсная система, у которой величина поверхности раздела двух фаз не изменяется во времени. Агрегативная устойчивость также зависит от состава фаз, дисперсности и концентрации частиц. В качестве примера для исследования агрегативной устойчивости дисперсной системы рассматривалась магнитная жидкость. Магнитная жидкость – как и любая дисперсная система, со временем теряет свою агрегативную устойчивость, т.е. количество частиц в единице объема уменьшается за счет образования конгломератов частиц.

Для проверки наличия конгломератов частиц в магнитной жидкости был предложен метод, в котором осуществляется сравнение теоретического коэффициента размагничивания образца с экспериментально полученным [61].

В основу метода положены следующие положения и гипотеза: согласно классическому представлению в электродинамике принято считать, что парамагнитное вещество, обладающее ненулевым магнитным моментом, помещенное во внешнее однородное магнитное поле с напряженностью H_0 [116],

будет иметь среднюю напряженность поля внутри вещества H отличную от H_0 согласно выражению:

$$H = H_0 - NM, \quad (11)$$

где N – коэффициент размагничивания образца,

M – средняя намагниченность вещества.

Значение N определяется формой образца и может изменяться в диапазоне $0 \leq N \leq 1$. Если парамагнитное вещество помещено в цилиндрическую ампулу с диаметром, значительно меньшим высоты её заполнения веществом, и осью параллельной напряженности внешнего поля H_0 , то $N \ll 1$ и $H \approx H_0$. Это справедливо, если исследуемое парамагнитное вещество однородно. Если рассматривать неоднородное вещество, то можно предположить, что магнитные моменты в нем распределены не равномерно, а сгруппированы в конгломераты. Следовательно, каждый такой конгломерат может, имеет отличный от нуля локальный коэффициент размагничивания $N_{\text{лок}}$ и локальную намагниченность $M_{\text{лок}}$, поэтому внутри него локальная напряженность поля $H_{\text{лок}} = H_0 - N_{\text{лок}}M_{\text{лок}} \leq H_0$. В результате, средняя по объёму образца напряженность магнитного поля H также будет меньше H_0 . Таким неоднородным веществом может являться магнитная жидкость, в которой есть конгломераты частиц, образованные вследствие агрегативной неустойчивости.

Для проверки данной гипотезы образец магнитной жидкости необходимо поместить в однородное магнитное поле с заранее известной напряженностью H_0 и определить B , H , M . Для нахождения этих величин использовалась описанная экспериментальная установка с расположением источника внешнего магнитного поля и датчиков нутации (катушек), повернутых под углом 90° относительно первоначального положения. В данном виде одна из катушек, расположенная между ампулами с образцом магнитной жидкости, также измеряла среднюю напряжённость H внутри образца, другая, расположенная под одной из ампул, среднюю индукцию магнитного поля B внутри образца (рисунок 24).

Измерив H и B можно определить намагниченность образца $M=(B/\mu_0)-H$ и согласно уравнению (11) коэффициент размагничивания N :

$$N = \frac{H_0 - H}{\left(\frac{B}{\mu_0}\right) - H} \quad (12)$$

В качестве образца для исследования использовалась магнитная жидкость с концентрацией магнетита 140 кг/м^3 . Образец коллоидного раствора помещался в две цилиндрические ампулы с плоским дном диаметром 8 мм и заполнялся на высоту 80 мм. Для создания внешнего магнитного поля применена катушка с внутренним диаметром 220 мм, питаемая источником стабилизированного тока. Ампулы были расположены в центре катушки параллельно её оси на расстоянии 3 мм между их боковыми поверхностями

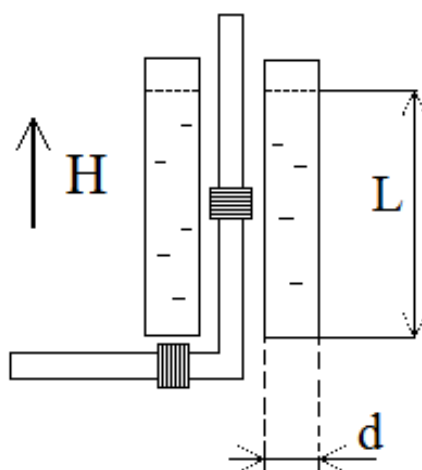


Рисунок 24 – Чувствительный элемент. Вид сбоку.

До заполнения ампул исследуемым раствором, определялось внешнее магнитное поле, соответствующее силе тока от источника 140 мА в двух катушках. Среднее значение измеренных резонансных частот в обеих катушках при данной силе тока составило $f_0=85,095 \text{ кГц}$, что соответствует $H_0=f_0/\gamma=1594 \text{ А/м}$, где $\gamma=53,4 \text{ Гц}\cdot\text{м/А}$ – гиромагнитное отношение протонов.

Заполнив после измерения внешнего магнитного поля ампулы магнитной жидкостью до высоты 80 мм, не меняя силу тока в катушке, снова измерили частоты в двух катушках: $f_1=84,28 \text{ кГц}$, $f_2=91,85 \text{ кГц}$. Отсюда на основании

полученных величин f_0 , f_1 , f_2 и преобразовав уравнение (12) в выражение в частотных величинах:

$$N = \frac{f_0 - f_1}{f_2 - f_1}$$

можно определить коэффициент размагничивания, который соответственно равен $N=0,09$.

Однако, у образца в виде цилиндра с отношением длины к диаметру равным $l/d=10$ коэффициент размагничивания должен быть равен $N_0 \approx 0,02$. Полученное экспериментально значение N большее, чем коэффициент размагничивания образца, подтверждает гипотезу о том, что если создающие намагниченность магнитные частицы находятся в растворе в виде конгломератов, то напряженность магнитного поля H внутри образца распределена неравномерно: внутри конгломератов, где локальная намагниченность $M_{\text{лок}} \neq 0$, $H < H_0$, а вдали от конгломератов, где $M_{\text{лок}} = 0$, $H = H_0$. В результате, средняя по образцу напряженность меньше внешней напряженности магнитного поля $H_{\text{ср}} < H_0$.

На основании результатов исследования можно заключить, что полученное в длинном цилиндрическом образце, ориентированном параллельно напряженности внешнего магнитного поля, значение коэффициента размагничивания $N > N_0$, подтверждает гипотезу, что на величину коэффициента размагничивания влияет присутствие конгломератов наночастиц. Следовательно, предложенный метод на описанной экспериментальной установке может использоваться для контроля магнитных жидкостей на наличие конгломератов частиц.

3.2.2 Контроль седиментации и эффективности диспергирования ферромагнитных наночастиц

Для определения скорости седиментации ферромагнитных наночастиц исследовались два вида водных суспензий, содержащих нестабилизированные наночастицы: суспензия на основе Fe_3O_4 и суспензия на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ (из суспензии на основе Fe_3O_4 впоследствии готовилась магнитная жидкость).

Измерение скорости седиментации играет важную роль для оценки устойчивости коллоидных растворов. В настоящее время для этой цели можно применять оптические методы, основанные на увеличении прозрачности раствора при оседании частиц, однако они неприменимы при малой прозрачности растворов. Имеются также методы, основанные на взвешивании осевших частиц. Эти методы трудно использовать для растворов наночастиц, вследствие их малой массы [115]. В связи с этим разработка новых методов определения скорости седиментации является актуальной.

Суспензия и магнитная жидкость на основе Fe_3O_4

Частицы Fe_3O_4 синтезированы по методике, которая указана в приложении А. Отличительными особенностями от приведенного метода являются замена соли железа (II): FeSO_4 на FeCl_2 , и создание образцов с различной добавкой поверхностно-активного вещества для стабилизации частиц, что необходимо для получения магнитной жидкости. Как известно, добавка стабилизатора препятствует седиментации и агрегации частиц, поэтому для исследования скорости седиментации ферромагнитных наночастиц создавалась различная концентрация стабилизатора в растворе.

Определение скорости седиментации осуществлялось на описанной экспериментальной установке, измерения намагниченности производились по стандартной методике, описанной в разделе 2.5. Образцы магнитной жидкости концентрацией 93 кг/м^3 помещались в стандартные ампулы цилиндрической формы. Перед непосредственным измерением намагниченности образцы

взбалтывались в течение 40 секунд и устанавливались в магнитное поле, с целью приведения всех образцов в одинаковые начальные условия. Для проведения эксперимента было выбрано постоянное магнитное поле с напряженностью 6,8 кА/м. Фиксировалось изменение величины намагниченности M во времени t , отсчитываемом с момента перемешивания. Измерения проводились в течение $t=70$ минут. По результатам определялась зависимость $M(t)$ для образцов магнитной жидкости. На основании данной зависимости определялась устойчивость магнитной жидкости для конкретной концентрации стабилизатора. Для проведения эксперимента было приготовлено 8 образцов магнитной жидкости. Каждый образец имел постоянную концентрацию магнетита 93 г/л и различную концентрацию стабилизатора (C): 0,10; 0,23; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,71; 0,96.

На рисунке 25 приведена зависимость $M(t)$ для 4 из 8 образцов магнитной жидкости с различной концентрацией стабилизатора C .

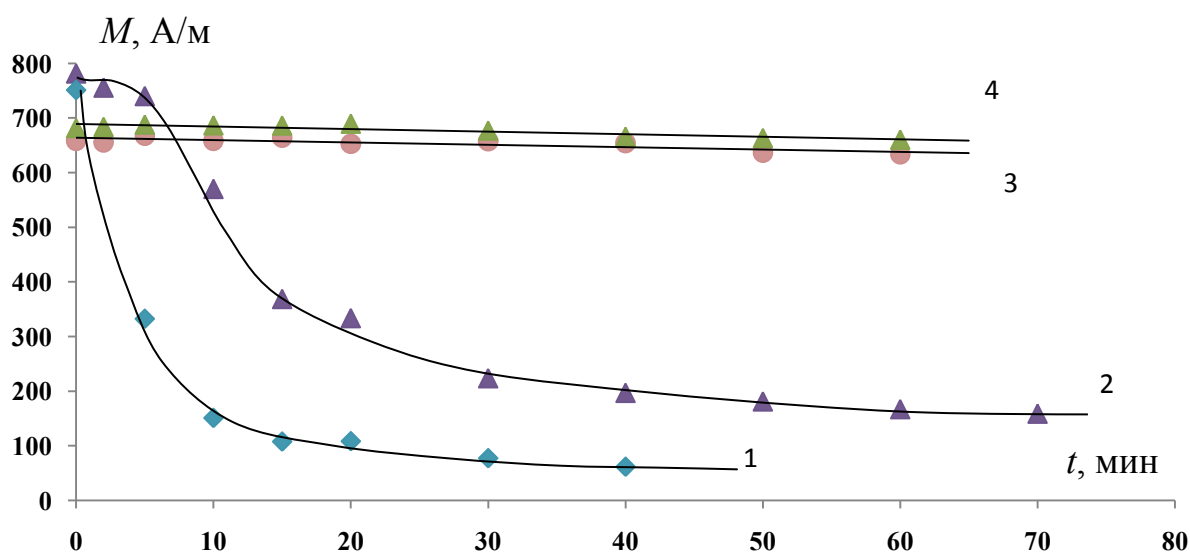


Рисунок 25 – Зависимость намагниченности магнитной жидкости (M) с различной концентрации стабилизатора (C) от времени (t) в постоянном магнитном поле с напряженностью 6800 А/м. Кривая 1 – $C=0,40$; кривая 2 – $C=0,60$; кривая 3 – $C=0,71$; кривая 4 – $C=0,96$.

Из рисунка 25 следует, что зависимости $M(t)$ для различных концентраций стабилизатора в магнитной жидкости имеют отличный друг от друга характер, т.к. скорость седиментации при увеличении количества стабилизатора изменяется нелинейно. В начальный момент времени (t_0) для различных магнитных жидкостей величина начальной намагниченности (M_0) различна, это связано с образованием разного количества магнитной и немагнитной составляющих в наночастицах магнетита при их синтезе при 25°C . Уменьшение величины намагниченности со временем можно объяснить уменьшением концентрации ферромагнитных наночастиц с увеличением высоты ампулы, так как частицы оседают и намагниченность уменьшается. С течением времени значение M_0 уменьшается до некоторого значения M_1 , при котором большая часть наночастиц перешла в осадок. Т.е. при этом значении седиментация ферромагнитных наночастиц преимущественно закончена. На основании графиков на рисунке 25 можно рассчитать максимальную скорость седиментации наночастиц, как изменение намагниченности во времени. Для магнитных жидкостей с различной концентрацией стабилизатора скорость седиментации различна. Построим зависимость скорости седиментации ($v=dM/dt$) от концентрации (C) стабилизатора (рисунок 26).

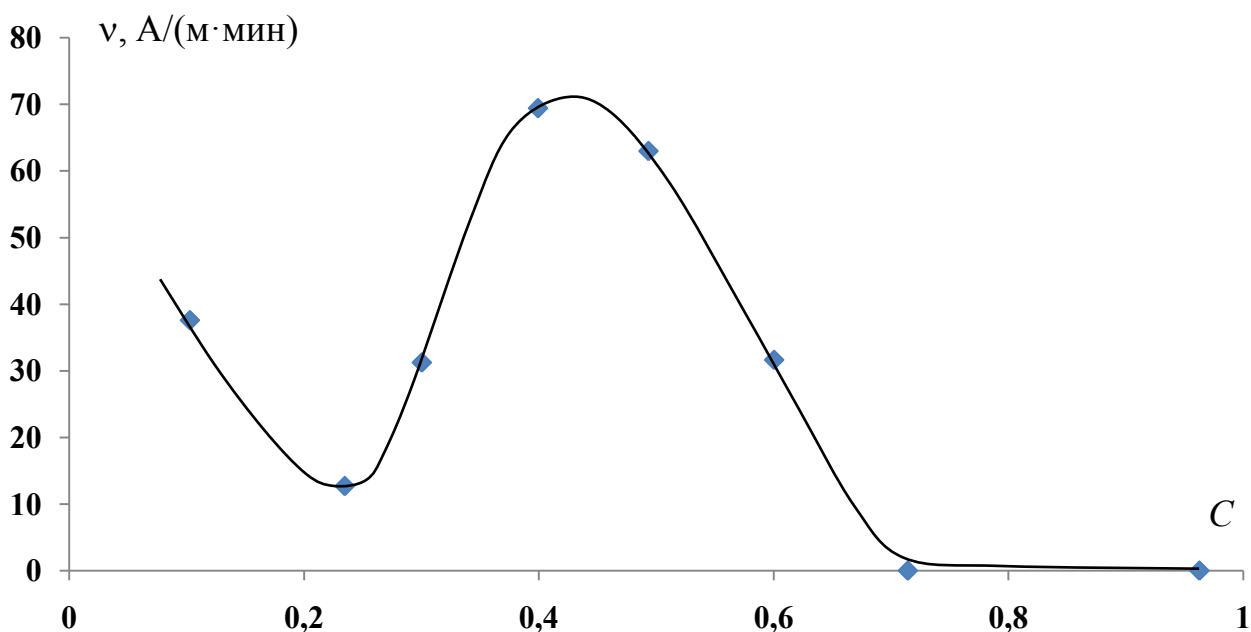


Рисунок 26 – Зависимость скорости седиментации от концентрации стабилизатора в магнитной жидкости. Концентрация выражена как отношение масс стабилизатора и ферромагнитных наночастиц.

Из рисунка 26 следует, что на промежутке изменения C от 0 до 0,23 значение v падает, на промежутке изменения C от 0,23 до 0,40 значение v возрастает, а на промежутке изменения C от 0,40 до 0,71 значение v снова падает, достигая минимума при значении 0,71, оставаясь постоянным до значения 0,96. Исходя из этого, можно заключить, что при концентрации стабилизатора в растворе $C \geq 0,71$ магнитная жидкость становится стабильной. При значении $C=0,23$ имеется минимум, который можно отнести к условию создания псевдостабильной жидкости, а при $C=0,40$ максимум, который можно отнести к неравновесному состоянию раствора, т.к. в этой точке скорость седиментации максимальна.

Полученный результат можно сопоставить с экспериментальными работами других исследователей. В работе [117] высказана гипотеза, что для стабильности водных магнитных жидкостей оптимальной является такая концентрация стабилизатора, когда на поверхности каждой наночастицы образован двойной слой его молекул. Экспериментальная оценка [118] показала, что для водного раствора наночастиц магнетита, стабилизированного олеатом натрия,

оптимальным является массовое соотношение олеата натрия и магнетита $C=0,70$. Из рисунка 26 следует, что магнитная жидкость становится стабильной при $C \approx 0,70$, т.к. выше этой концентрации скорость седиментации равна нулю, что подтверждает экспериментальную оценку оптимальной концентрации, полученную в работе [118]. Наличие двух минимумов на приведённой зависимости показывает, что при $C \approx 0,23$ на поверхности наночастиц образуется один слой стабилизатора, а затем, при $C \approx 0,70$ – второй слой, обеспечивающий стабильность магнитной жидкости.

Полученный экспериментальный результат также можно сопоставить с теоретическими расчетами концентрации стабилизатора в растворе, а соответственно и с толщиной слоя стабилизатора на наночастицах магнетита. Известно, что длина молекулы олеата натрия составляет примерно 2 нм [117]. Представив наночастицу магнетита в виде шара с диаметром 14 нм (по данным из РФА [69]) можно рассчитать массу добавляемого олеата натрия в раствор наночастиц магнетита, чтобы на поверхности наночастиц создать один слой стабилизатора толщиной 2 нм при условии, что весь добавляемый олеат будет адсорбирован на поверхности наночастиц.

Пример расчета. Объем слоя стабилизатора на поверхности 1 частицы:

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\left(\frac{d_{ст+магн}}{2} \right)^3 - \left(\frac{d_{магн}}{2} \right)^3 \right) = \frac{4}{3} \pi \left(\left(\frac{18}{2} \right)^3 - \left(\frac{14}{2} \right)^3 \right) = 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3;$$

Масса слоя стабилизатора на поверхности одной частицы:

$$m_{1.стаб} = V \cdot \rho = 1,6 \cdot 10^{-24} \cdot 1100 = 1,8 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Для определения общей массы добавляемого стабилизатора рассчитывалась концентрация наночастиц магнетита:

$$\text{масса полученного в ходе реакции магнетита в воде } m_{магн} = 4,6614 \cdot 10^{-3} \text{ кг};$$

$$\text{масса одной частицы магнетита } m_{1.магн} = 1,44 \cdot 10^{-24} \cdot 5280 = 7,6 \cdot 10^{-21} \text{ кг};$$

$$\text{концентрация частиц магнетита в воде } n = \frac{m_{магн}}{m_{1.магн}} = 6,1 \cdot 10^{17};$$

$$\text{масса добавки стабилизатора } m = n \cdot m_{1.стаб} = 6,1 \cdot 10^{17} \times 1,8 \cdot 10^{-21} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}.$$

Таким образом, для получения одного слоя стабилизатора толщиной 2 нм в растворе с общей массой наночастиц магнетита $m_{магн} = 4,6614$ г. необходимо

добавить массу стабилизатора $m_{\text{стаб}}=1,1$ г, что соответствует $C=0,23$. Для получения двойного слоя толщиной 4 нм необходимо добавить $m_{\text{стаб}}=2,8$ г., что соответствует $C=0,60$.

Сопоставив экспериментально полученную зависимость на рисунке 26 и теоретические расчеты, можно сделать вывод, что для получения стабильной магнитной жидкости необходим ввод большего количества стабилизатора (избыточной концентрации), чем требуется из расчета. Разница для получения двойного слоя стабилизатора в 4 нм из теоретического расчета $C=0,60$, а из практики $C=0,71$ составляет $\approx 16\%$ (в эксперименте этот результат подтверждается нулевой скоростью седиментации).

Также исходя из расчетов при значении $C=0,23$ должны создаваться условия для покрытия наночастиц магнетита одним слоем стабилизатора, в связи, с чем должна уменьшаться скорость седиментации. На практике при значении $C=0,23$ скорость седиментации действительно уменьшится, но жидкость не ставится стабильной. По-видимому, препятствие для оседания создает либо один слой стабилизатора на всех наночастицах, который недостаточен для получения стабильной жидкости, либо покрытие только части частиц более чем одним слоем. Это состояние можно охарактеризовать как неустойчивое равновесие. Далее до значения $C=0,40$ происходит увеличение скорости седиментации, это связано с продолжением адсорбции олеата натрия на покрытые одним слоем стабилизатора наночастицы. Это приводит к последующему связыванию через «мостик» стабилизатора наночастиц, покрытых одним слоем, и наночастиц без стабилизатора, что вызывает оседание наночастиц и их конгломератов. При значении $C \geq 0,40$ скорость седиментации вновь уменьшается, вследствие достижения такой концентрации стабилизатора в растворе, при которой создаются благоприятные условия для образования на поверхности всех наночастиц в магнитной жидкости двойного слоя стабилизатора. При повышении концентрации адсорбция увеличивается, и уже поверхность наночастиц насыщается стабилизатором, покрывая полностью все наночастицы двойным слоем при $C \approx 0,70$. Магнитная жидкость при этом становится стабильной. Стоит

отметить, что повышение концентрации олеата натрия вызывает увеличение вязкости раствора, которое также препятствует оседанию.

На основании результатов можно заключить, что на разработанной установке может реализоваться предложенный метод для оценки скорости оседания ферромагнитных наночастиц в растворах. Контроль суспензий и магнитных жидкостей позволяет выявлять седиментационную устойчивость, которая важна при применении, например в медицине [34]. Кроме того, использованный метод контроля может применяться для определения механизма стабилизации и подбора оптимальной концентрации стабилизатора, при которой намагниченность во времени не меняется.

Суспензия на основе $Fe_3O_4-ZrO_2$

Частицы $Fe_3O_4-ZrO_2$ были приготовлены по методике, описанной в [119]. Данные частицы синтезируются в ФГБУ "Северо-Западный федеральный медицинский исследовательский центр им. В.А. Алмазова" для применения в качестве носителей лекарственных препаратов в живом организме. Транспортировка частиц и прикрепленных к ним лекарств под действием внешнего магнитного поля является актуальной задачей, т.к. локальное воздействие препаратов на организм оказывает меньший негативный эффект на здоровые области, нежели на организм в целом. Введенные в организм нестабилизированные частицы могут со временем оседать и образовывать конгломераты, поэтому необходим метод контролирующей данные процессы.

Для эксперимента были использованы водные суспензии на основе частиц, указанного состава [80]. Перед экспериментом осуществлялось различное перемешивание образцов: ультразвуком, взбалтыванием и механической мешалкой. Измерения производились во внешнем магнитном поле с напряженностью $H_0=470$ А/м. Результаты зависимостей $M(t)$ представлены на рисунке 27.

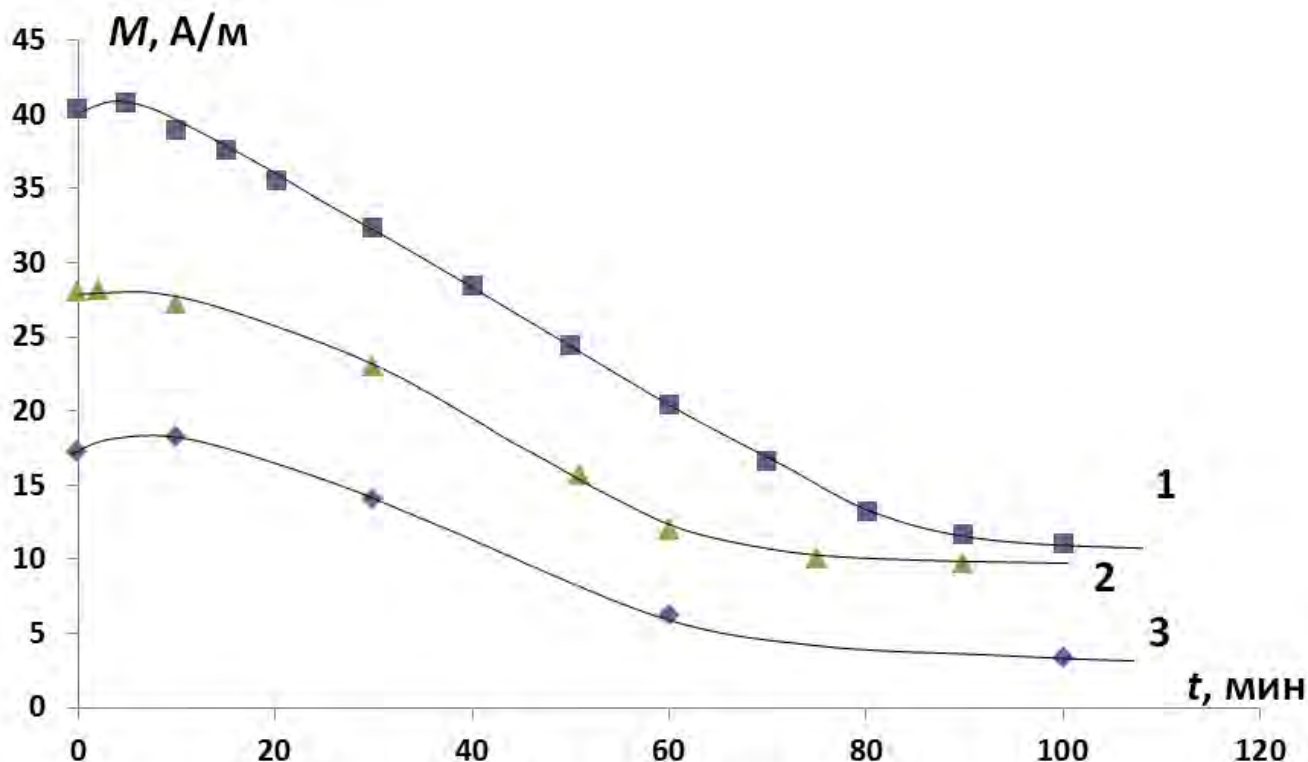


Рисунок 27 – Зависимость намагниченности суспензии M от времени t . Кривая 1 – взбалтывание, кривая 2 – механическое перемешивание, кривая 3 – ультразвук.

При рассмотрении полученных результатов можно сделать следующие выводы. 1) Начальная намагниченность M_0 (при $t=0$) зависит от способа перемешивания раствора: взбалтывание – $M_0=40,3$ А/м; механическое перемешивание – $M_0=28,0$ А/м; ультразвук $M_0=17,2$ А/м. Это можно объяснить разной эффективностью перемешивания, приводящего к переходу в раствор разного количества наночастиц из осадка. В ходе эксперимента установлено, что наибольшая намагниченность M_0 получается при взбалтывании ампулы в течение 40 секунд. При механическом перемешивании M_0 меньше на 30%, при перемешивании ультразвуком M_0 меньше на 58%.

2) От способа перемешивания зависит время полуоседания η процесса седиментации (время полуоседания – время, при котором намагниченность суспензии становится равной значению среднего арифметического между начальной и конечной намагниченностью в данном измерении). Взбалтывание $\eta=46$ мин; механическое перемешивание – $\eta=43$ мин; ультразвук $\eta=47$ мин. Влияние способа перемешивания на η можно объяснить зависимостью от

перемешивания количества присутствующих в растворе крупных агрегатов наночастиц. Чем больше в растворе крупных агрегатов, тем меньше η . Таким образом, если при перемешивании жидкости наночастицы переходят в раствор в виде крупных конгломератов, то увеличение M_0 сопровождается уменьшением η . Если при перемешивании в раствор переходит такое же количество наночастиц в виде мелких агрегатов и отдельных частиц, или крупные конгломераты в результате перемешивания разбиваются, то такое же большое значение M_0 будет при большем значении η .

Из рисунка 27 следует, что максимальное значение времени полуоседания получается при перемешивании ультразвуком. При этом значение M_0 невелико. Это значит, что ультразвук переводит в раствор только отдельные наночастицы и мелкие конгломераты. При взбалтывании значение M_0 максимально, а η немного меньше, чем при ультразвуке. Значит, в раствор переходят все частицы, включая большие конгломераты, которые разбиваются, тем самым увеличивая η . При механическом перемешивании в раствор переходят только отдельные частицы и часть крупных конгломератов, которые не разбиваются. Поэтому величина M_0 и η меньше, чем при взбалтывании.

Таким образом, измерения M_0 и η дают информацию об эффективности процесса перемешивания раствора. Из способов перемешивания, представленных на рисунке 27, наиболее эффективным для увеличения M_0 и η является взбалтывание. Исследованная суспензия наночастиц предназначена для медицинского применения. В этом случае кроме устойчивости (большого значения η) важным является отсутствие агрегатов наночастиц способных произвести закупорку сосуда. Для увеличения η в результате удаления из раствора агрегатов наночастиц приемлемым является перемешивание ультразвуком.

Заключение

На основе проведенных экспериментов и полученных результатов можно заключить, что разработанный метод оценки скорости седиментации может применяться для магнитных жидкостей и суспензий ферромагнитных наночастиц.

Собранная экспериментальная установка имеет объективные преимущества по сравнению с другими установками для оценки скорости седиментации суспензий и магнитных жидкостей. Основным преимуществом является проведение измерений в постоянном и однородном магнитном поле, т.е. в стационарных условиях. Т.к. именно при этих условиях возможно проведение измерений намагниченности во времени и не происходит движения образца, что недопустимо при измерении скорости седиментации.

Предложенный способ может применяться для определения реального количества вводимого стабилизатора и подбора его оптимальной концентрации в магнитных жидкостях, определения скорости седиментации и времени полуоседания, механизма стабилизации наночастиц в растворе, а также влияние диспергирования на скорость осаждения. Метод может применяться для ферромагнитных наночастиц любых цветов и размеров с концентрацией от 5 кг/м^3 при магнитном моменте частиц $10^{-19} \text{ А}\cdot\text{м}^2$.

3.3 Исследование зависимости намагниченности магнитной жидкости от температуры

3.3.1 Проверка выполнения и отклонения от закона Кюри

Теория и предпосылки эксперимента

В разделе 2.6.1 было доказано, что экспериментальная кривая намагничивания магнитной жидкости описывается уравнением Ланжевена формулой (4): следовательно, можно утверждать, что на начальном участке кривой намагничивания должен выполняться закон Кюри:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (13)$$

Т.к. этот закон является следствием из формулы Ланжевена:

$$\text{при } \xi \ll 1, L_a(\xi) = \frac{\xi}{3}, \text{ отсюда } M = M_{\text{нас}} \frac{PB}{3kT}.$$

Подставив $M_{\text{нас}} = nP$, можно записать:

$$\frac{M}{B} = \frac{nP^2}{3kT} \text{ или } \chi = \frac{C}{T},$$

где χ - магнитная восприимчивость равная:

$$\chi = \frac{M}{\mu_0 B} \quad (14)$$

C - константа Кюри равная:

$$C = \frac{nP^2 \mu_0}{3k},$$

зависящая от концентрации n и магнитного момента P парамагнитных частиц и не зависящая от температуры T . Выполнение закона Кюри позволяет использовать магнитные жидкости в термометрии. (Подробное исследование возможности применения магнитных жидкостей в термометрии изложено в разделе 3.3.2 и 3.3.3).

Несмотря на логичность теоретических выкладок, которые следуют из основного уравнения намагничивания парамагнетиков, а в частности и намагничивания магнитной жидкости, ряд ученых в своих исследованиях зависимости изменения магнитных свойств от температуры показал, что в магнитной жидкости выполняется не закон Кюри, а закон Кюри-Вейсса, который свойственен для ферромагнетиков. (Стоит отметить, что исследования проводились на установках отличных от метода ЯМР). Данные исследования приведены в работах [107, 120-125] (все приведенные работы относятся к 80-м годам прошлого века, т.к. именно тогда было экспериментально доказано, что в магнитных жидкостях выполняется закон Кюри-Вейсса, поэтому позднее подобные исследования не проводились.) Графики зависимости $1/\chi(T)$ для различных магнитных жидкостей с объемной концентрацией $\theta > 5\%$, представлены на рисунках 28 и 29. На основании представленных экспериментальных результатов, можно сделать вывод, что в магнитных жидкостях магнитная восприимчивость на начальном участке кривой намагничивания зависит от температуры по закону Кюри-Вейсса: $\chi = C/(T - T_{к-в})$ с непредсказуемой температурой Кюри-Вейсса $T_{к-в}$. Причем как следует из рисунков при $T=0$, $1/\chi = -1$.

Причиной невыполнения закона Кюри в магнитных жидкостях считается влияние межчастичных взаимодействий, вызванных большими магнитными моментами наночастиц [113,114,126]. Поэтому невыполнение закона Кюри признаётся естественным и неизбежным для всех парамагнетиков с большими магнитными моментами частиц, что делает применение магнитных жидкостей в термометрии нереальным. Истинной причиной же является нахождение магнитной восприимчивости на начальных участках кривой намагничивания по общепринятой формуле, которая приведена во всех монографиях и статьях, посвященных исследованию магнитной жидкости:

$$\chi = \frac{M}{H_0} \quad (15)$$

где M – намагниченность, H_0 – напряженность магнитного поля, в которое помещается образец магнитной жидкости.

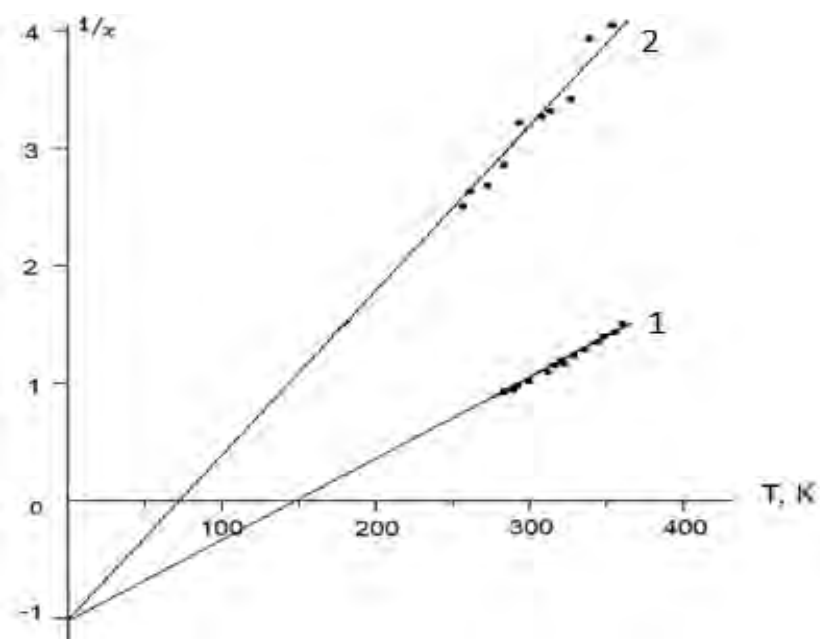


Рисунок 28 – Экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости магнитной жидкости от термодинамической температуры T , полученные в работах [120] (кривая 1) и [121] (кривая 2).

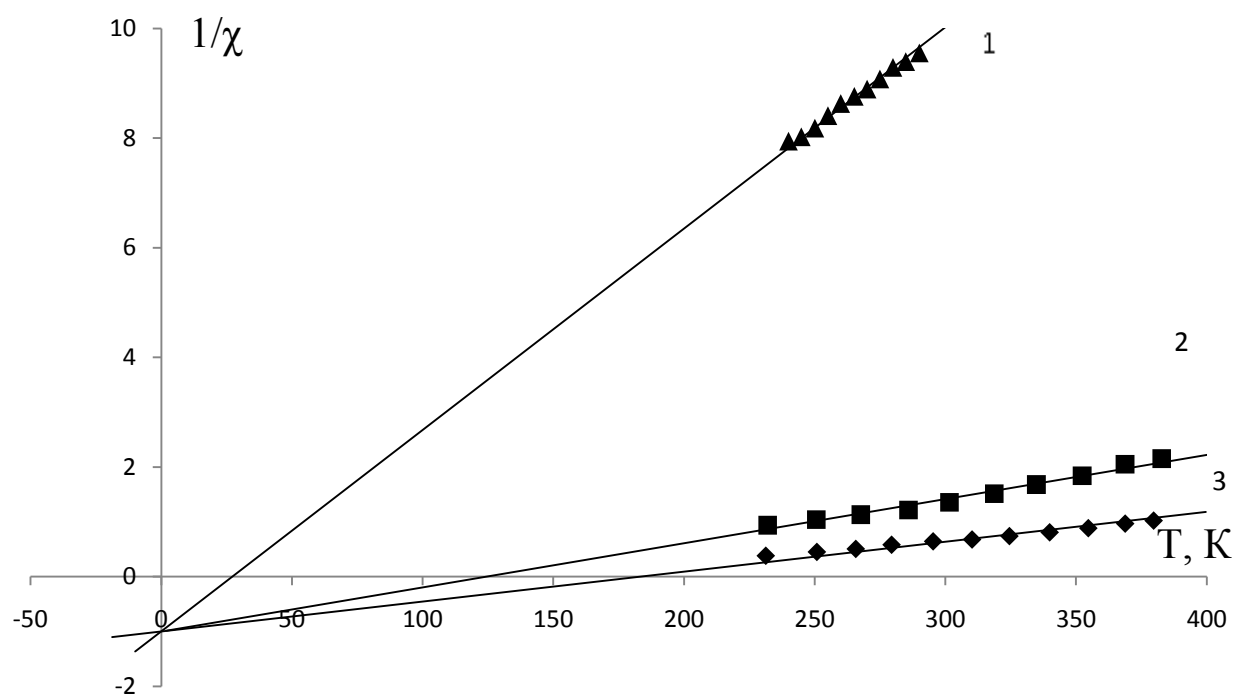


Рисунок 29 – Экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости от температуры концентрированных образцов магнитных жидкостей с различной концентрацией наночастиц ($\theta \geq 5\%$), взятые из работ [122] (кривая 1) [123] (кривые 2,3).

Проанализируем причины невыполнения закона Кюри при использовании уравнения (15). В работах [120-123], по установившейся традиции намагниченность магнитной жидкости определяется по формуле $M=(B-B_0)/\mu_0$, где B_0 и B магнитная индукция внешнего магнитного поля до и после помещения в него ампулы с образцом, магнитную восприимчивость по формуле $\chi_{\text{изм}}=M/H_0$, где $H_0=B_0/\mu_0$ – напряженность внешнего магнитного поля, в которое помещается образец магнитной жидкости. Подставив в (15) $B_0=B-\mu_0M=B(1-M\mu_0/B)$ и $(M\mu_0/B)=C/T$, получаем выражение:

$$\chi = \frac{C}{T - C} \quad (16)$$

похожее на закон Кюри-Вейсса с эффективной температурой Кюри-Вейсса $T_{\text{к-в}}=C$. Можно убедиться, что полученные в данных работах экспериментальные зависимости $1/\chi$ от T удовлетворяют формуле (16), а при $T=0$ $\chi=-1$. Это подтверждает высказанное выше предположение, что наблюдаемое в работах [119-122] невыполнение закона Кюри в магнитной жидкости вызвано нахождением магнитной восприимчивости по традиционно принятой формуле $\chi=M/H_0$.

Кроме того, различие формул (1) и (2) приводит к тому, что намагниченность M , найденная в работах [120-123] по формуле (2), получается меньше, чем намагниченность M , найденная в работах [54,63] по формуле (1), на величину $\Delta M=H_0-H$. В рамках модели среднего действующего поля $H_0-H=(N-\lambda)M$, где N – размагничивающий фактор образца, λ – константа эффективного поля [113,114]. Подставив $M-\Delta M$ в выражение (14), при использовании которого выполняется закон Кюри, и обозначив получаемую при этом магнитную восприимчивость χ_1 , находим $\chi_1=(M-\Delta M)\mu_0/B=(M\mu_0/B)-(N-\lambda)M\mu_0/B=\chi(1-N+\lambda)$. Так как параметры N и λ от температуры не зависят, применение для нахождения M формулы (2) вместо (1) может привести только к получению $\chi_1<\chi$ (при $N>\lambda$) или $\chi_1>\chi$ (при $N<\lambda$), но не может вызывать нарушения закона Кюри.

Также стоит отметить, что по классической теории Ланжевена намагниченность M является функцией магнитной индукции B , которая вызывает

ориентацию магнитных моментов частиц по направлению магнитного поля, а напряженность H на магнитные моменты частиц не действует. Это же указано и в современной фундаментальной литературе [56]: «намагниченность M зависит от магнитной индукции B в данной точке вещества, однако M принято связывать не с B , а с вектором H ». В связи с этим обстоятельством для поиска истинной зависимости, и вопреки традициям, была высказана простая гипотеза, что магнитную восприимчивость необходимо находить не по формуле: $\chi = M/H_0$, а по $\chi = M\mu_0/B$, где B – индукции магнитного поля внутри образца магнитной жидкости, которую можно измерить на представленной экспериментальной установке. Замену в выражении для магнитной восприимчивости H_0 на B/μ_0 , в принципе, можно назвать учётом влияния межчастичных взаимодействий, так как разница $(B/\mu_0) - H_0$ при отсутствии размагничивающего поля равна средней напряженности локального магнитного поля, создаваемого в парамагнетике магнитными моментами всех частиц.

Все вышеприведенные аргументы послужили предпосылками для проведения ряда экспериментов для проверки гипотезы на имеющейся экспериментальной установке, с целью выявления подтверждения выполнения закона Кюри и условий отклонения от него в магнитных жидкостях.

Эксперимент №1

Для проведения эксперимента использовалась водная магнитная жидкость на основе магнетита с объемной концентрацией твердой фазы $\theta = 2\%$, полученная на кафедре коллоидной химии СПбГТИ. Эксперимент проводился на модернизированной установке, основанной на методе нутации. Отличие от стандартной установки, является изменение конструкции чувствительного элемента (дополнительно использовались термостат и термометр). Модуль, в котором расположены ампулы с образцом магнитной жидкости, помещался в емкость с водой комнатной температуры. МЖ заполняли в две цилиндрические ампулы, устанавливали в модуль и проводили постепенное нагревание при постоянном внешнем магнитном поле с напряженностью $H_0 = 485$ А/м на

начальном участке кривой намагничивания. Измерение температуры осуществлялось с помощью высокоточного ртутного термометра расширения, помещенного в емкость с водой в непосредственной близости от образцов магнитной жидкости. Интервал температур измерения, К: 295, 303, 314, 323, 333, 343, 354, 363. Время термостатирования каждой экспериментальной точки температуры составило 15-20 минут, после чего осуществлялось измерение B и H [63]. По результатам измерений определялась намагниченность при данной температуре. Магнитная восприимчивость находилась по формуле $\chi = M\mu_0/B$. На основании результатов измерений была построена зависимость $1/\chi(T)$, представленная на рисунке 30 кривая 1. На этом же рисунке для сравнения изображена кривая 2, для построения которой магнитная восприимчивость χ находилась по формуле $\chi = M/H_0$.

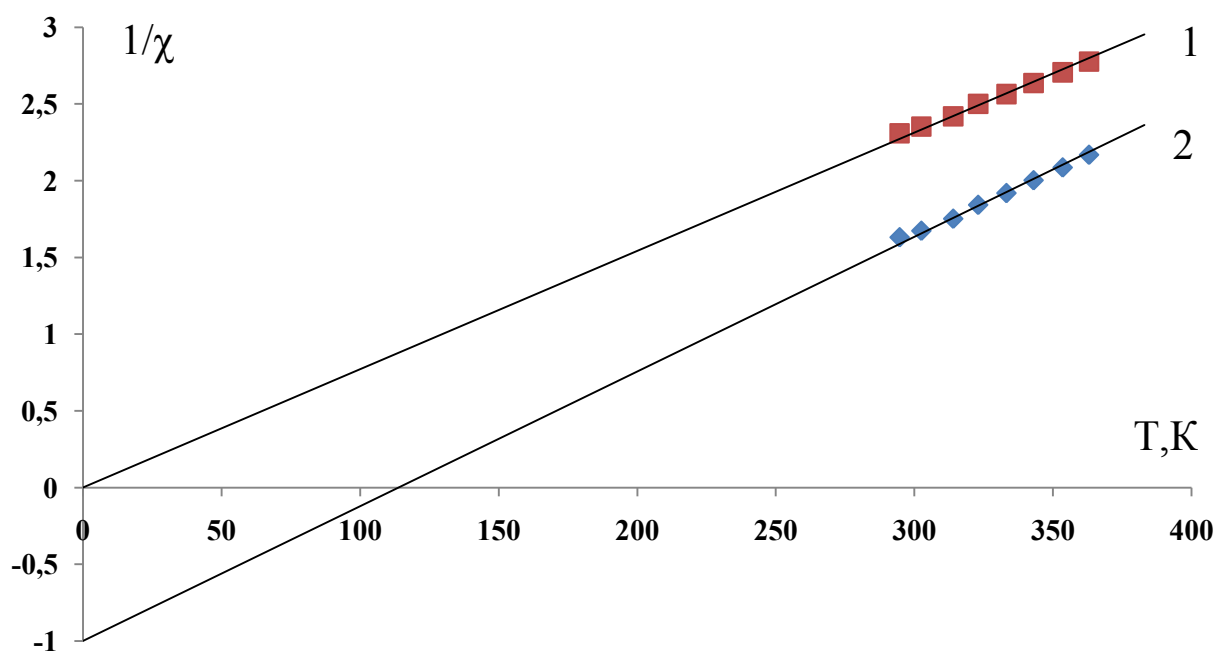


Рисунок 30 – Экспериментальные зависимости обратной магнитной восприимчивости магнитной жидкости от термодинамической температуры. Кривая 1 – значения χ найдены по формуле $\chi = M\mu_0/B$, кривая 2 – значения χ найдены по формуле $\chi = M/H_0$.

Проанализировав рисунок можно убедиться, что закон Кюри выполняется в случае использования формулы $\chi = M\mu_0/B$ (кривая 1), при $T=0$ $1/\chi=0$. Если

магнитную восприимчивость χ определять по тем же экспериментальным значениям намагниченности M с использованием, как в работах [120-123], формулу $\chi = M/H_0$ (кривая 2), вместо закона Кюри выполняется закон Кюри-Вейсса, при $T=0$ $1/\chi=-1$.

Эксперимент №2

Аналогичный эксперимент был проведен для магнитной жидкости и с большей концентрацией магнетита $\theta=2,7\%$, полученной также на кафедре коллоидной химии СПбГТИ. Использовались идентичные эксперименту №1 алгоритм действия и методика нахождения магнитной восприимчивости. Для данной магнитной жидкости было обнаружено выполнение закона Кюри. Результат эксперимента приведен в работе [58]. Дополнительно для данной МЖ было проведено исследование зависимости константы Кюри от индукции магнитного поля при комнатной температуре [59]. Это исследование необходимо для практического применения магнитных жидкостей в термометрии, чтобы определить в каком диапазоне индукций магнитного поля B выполняется закон Кюри, т.е. C не зависит от B . Теоретически закон Кюри следует из закона Ланжевена (формула (4)), откуда можно выразить C :

$$C = M\mu_0 T/B = C_0 3\text{La}(\xi)/\xi, \quad (17)$$

где C_0 есть значение C при $\xi \ll 1$

$$C_0 = M_{\text{нас}} P\mu_0 / (3k) \quad (18)$$

Теоретическая зависимость C/C_0 от ξ , построенная по формуле (17), приведена на рисунке 31 кривой 1.

В таблице №4 приведены полученные экспериментально значения константы Кюри C при нескольких индукциях магнитного поля B . Значение $C=C_0$ найдено усреднением 7 значений C , полученных при $B/\mu_0 < 800$ А/м. Для сравнения экспериментальных результатов, приведенных в таблице № 4, с теоретической кривой 1 на рисунке 31, нужно связать значения индукций B со значениями параметра Ланжевена ξ . Для этого необходимо определить значение магнитного

момента частиц P . Магнитный момент P можно найти из формулы (18), подставив в нее экспериментальное значение $C_0=171,6\text{К}$ из таблицы № 4 и намагниченность насыщения $M_{нас} = 8100 \text{ А/м}$. В результате получается $P=7\cdot 10^{-19} \text{ А}\cdot\text{м}^2$. При таком значении магнитного момента для каждой экспериментальной точки, приведенной в таблице № 4, находим параметры Ланжевена ξ . Используя значения ξ и C получаем экспериментальные точки, отмеченные в виде квадратов на рисунке 31.

Таблица № 4 – Экспериментальное определение константы Кюри

$C, \text{К}$	171,5	169,1	166,7	162,5	157,3
C/C_0	1	0,986	0,972	0,948	0,917
$B/\mu_0, \text{А/м}$	0	1480	2200	3050	3710
$\xi, \xi_{\text{ср}}$	0	0,32	0,49	0,66	0,81

$\xi_{\text{ср}}$ – усредненное значение параметра Ланжевена.

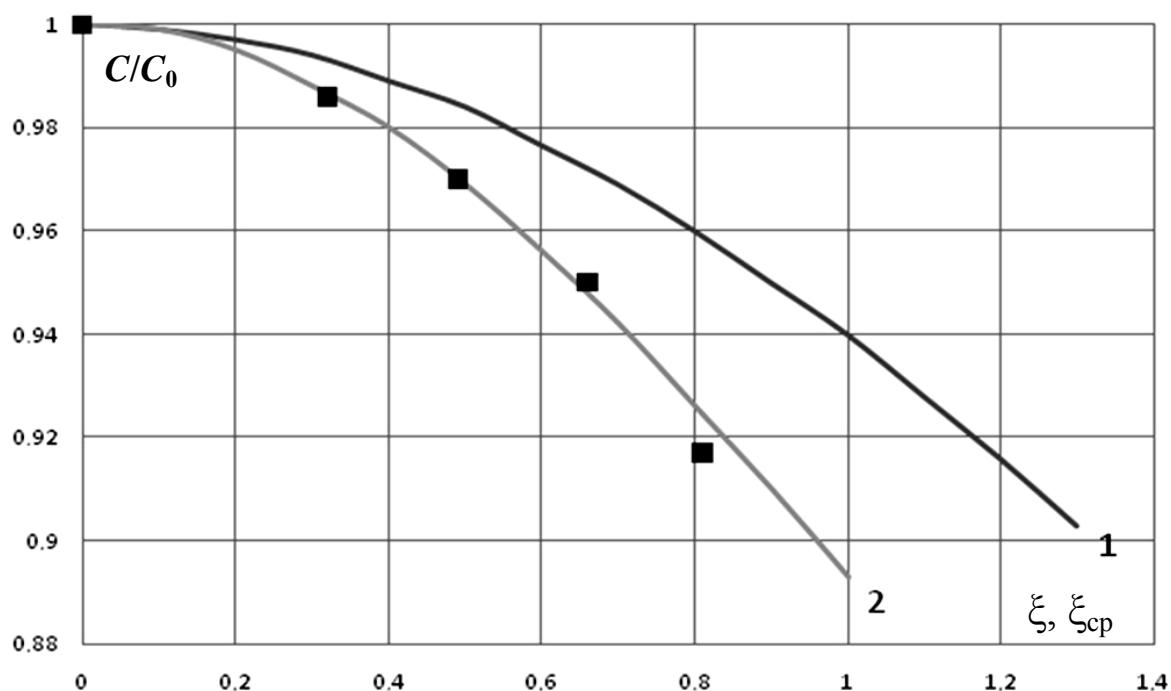


Рисунок 31 – Теоретические и экспериментальная зависимости константы Кюри C магнитной жидкости от магнитной индукции. 1 – теоретическая зависимость C от ξ без учета полидисперсности наночастиц; 2 – теоретическая зависимость C от усредненных значений $\xi_{\text{ср}}$ с учетом полидисперсности наночастиц.

Экспериментальная зависимость представлена экспериментальными точками.

Из рисунка 29 следует, что экспериментальные точки не совпадают с теоретической кривой 1. Причина может быть в распределении частиц по размерам, приводящим к различию их магнитных моментов. Приняв эту гипотезу, введем функцию распределения наночастиц по параметрам Ланжевена $\xi - f(\xi)$, и напишем выражение для намагниченности магнитной жидкости с учетом этого распределения:

$$M = M_{\text{нас}} \int_0^{\infty} La(\xi) f(\xi) d\xi$$

Для оценки константы Кюри C примем распределение наночастиц по значениям их магнитных моментов равномерным от 0 до максимального значения P_m . При этом среднее значение магнитного момента наночастицы $P_{\text{ср}} = 0,5P_m$, распределение наночастиц по параметрам ξ равномерно от $\xi = 0$ до максимального значения $\xi_m = P_m B / (kT) = 2P_{\text{ср}} B / (kT)$ и функция распределения $f(\xi) = 1/\xi_m$. Произведя интегрирование, получаем:

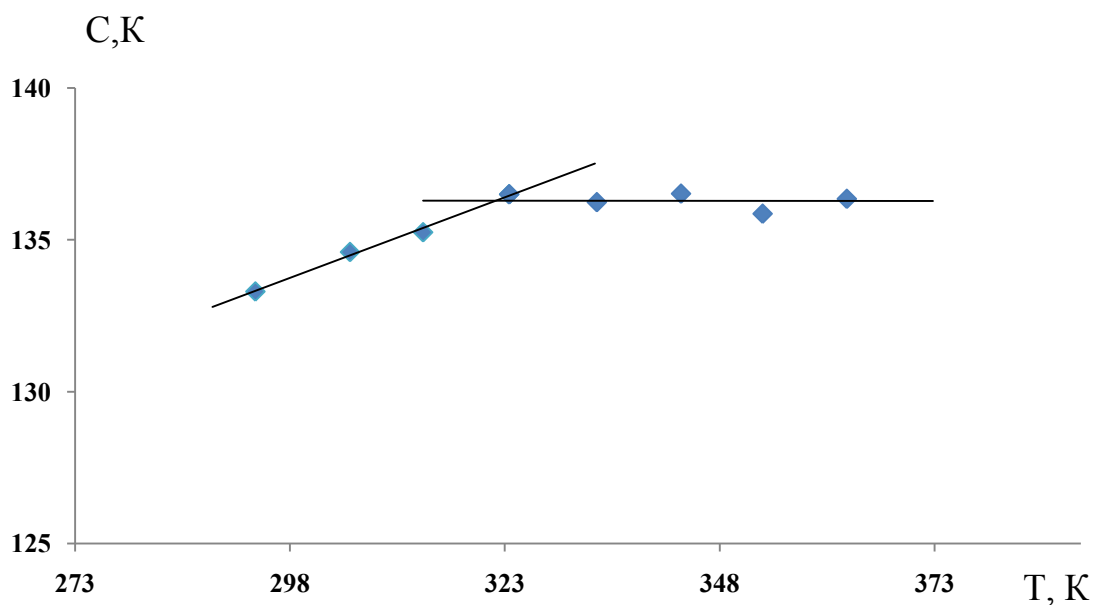
$$C = \left(\frac{M_{\text{нас}} \mu_0 T}{B \xi_m} \right) \ln \left(\frac{Sh(\xi_m)}{\xi_m} \right) = \frac{6C_0}{\xi_m^2} \ln \left(\frac{Sh(\xi_m)}{\xi_m} \right) \quad (19)$$

где $C_0 = M_{\text{нас}} \mu_0 P_m / (6k) = M_{\text{нас}} \mu_0 P_{\text{ср}} / (3k)$, что с учетом равенства $P = P_{\text{ср}}$ совпадает с формулой (18). Теоретическая зависимость C/C_0 от усредненного параметра Ланжевена $\xi_{\text{ср}} = P_{\text{ср}} B / (kT) = \xi_m / 2$, построенная по выражению (19), приведена на рисунке 31 кривой 2. Можно убедиться, что приведенные на рисунке экспериментальные точки совпадают с кривой 2, построенной с учетом полидисперсности наночастиц, из чего можно сделать вывод, что скорость уменьшения константы Кюри с ростом B зависит от полидисперсности наночастиц. Это можно использовать для оценки полидисперсности магнитных наночастиц.

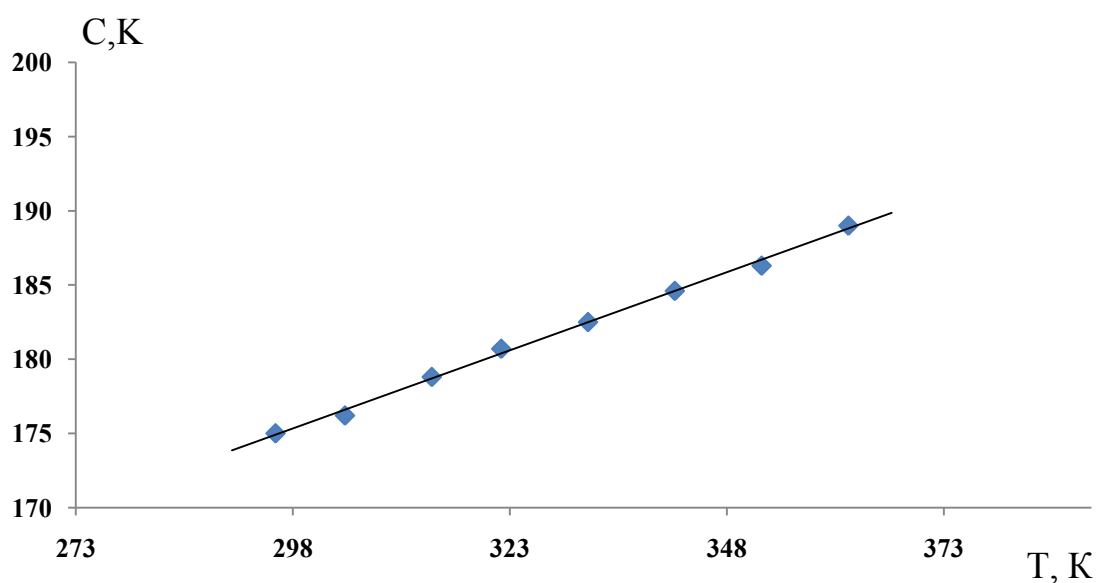
Эксперимент №3

Для проведения эксперимента использовалась водная магнитная жидкость на основе магнетита с объемной концентрацией твердой фазы $\theta=2,7\%$, полученная на кафедре коллоидной химии СПбГТИ, двух видов: отстоявшееся 100 суток после приготовления и эта же магнитная жидкость после механического перемешивания. (Свежеприготовленная магнитная жидкость использовалась в эксперименте №2, на основании которого можно заключить, что зависимость $1/\chi(T)$ для данного образца адекватна закону Кюри). Использовались идентичные эксперименту №1 алгоритм действия и методика нахождения магнитной восприимчивости, а также напряженность внешнего магнитного поля и интервал температур измерения [54].

На основании результатов эксперимента построены зависимости, представленные на рисунках 32 а,б для двух магнитных жидкостей. На рисунке 32а приведена полученная для отстоявшегося раствора наночастиц экспериментальная зависимость константы Кюри $C=\chi/T$ от T . Увеличение T от 294 К до 323 К привело к увеличению C на 3,3% от 133,2 К до 136,5 К. При этом $(\Delta C/\Delta T)\approx 0,26(C_{cp}/T_{cp})$. В то же время при дальнейшем увеличении T от 323 К до 364 К значение C практически не изменилось. На рисунке 30б представлена экспериментальная зависимость C от T , полученная для этой же жидкости после её перемешивания. В этом случае увеличение T от 296 К до 362 К привело к увеличению C на 7,7%, от 175 К до 189 К и к росту скорости увеличения C до $(\Delta C/\Delta T)\approx 0,35(C_{cp}/T_{cp})$, кроме того, увеличение C стало происходить во всём исследованном диапазоне температур.



а)



б)

Рисунок 32 – Экспериментальная зависимость константы Кюри от температуры: а) в отстоявшемся растворе наночастиц, б) в перемешанном растворе наночастиц.

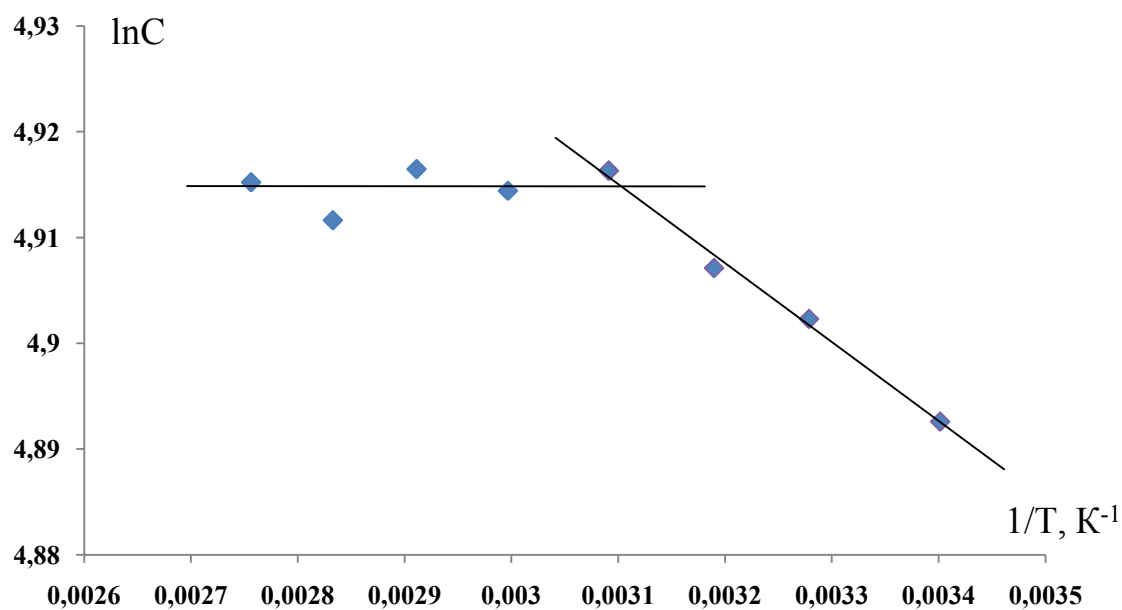
Проанализировав оба рисунка можно дать следующее объяснение поведению отстоявшейся и перемешанной магнитных жидкостей. Известно, что теоретическую зависимость C от T можно получить из формулы Ланжевена при условии $\xi \ll 1$, разложив функцию Ланжевена в ряд Тейлора по степеням ξ . В результате, ограничившись членом, содержащим ξ^3 , получаем $C = C_{\max} \{1 - (\xi^2/15)\}$.

Согласно этой зависимости, при $\xi \ll 1$ константа Кюри имеет максимальное значение $C_{\max} = \mu_0 M_{\text{нас}} P / 3k$, а при увеличении ξ уменьшается. Относительное увеличение температуры равное $\Delta T / T_{cp}$ должно привести к относительному увеличению константы Кюри на $(\Delta C / C_{cp}) = (2\xi^2 / 15)(\Delta T / T_{cp})$, откуда:

$$\Delta C / \Delta T = (2\xi^2 / 15)(C_{cp} / T_{cp}) \quad (20)$$

Сравним экспериментальную зависимость, приведённую на рисунке 3а, с теоретической зависимостью (20). Для этого оценим параметр Ланжевена ξ , подставив в него магнитный момент наночастиц $P = 7 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ и намагниченность насыщения $M_{\text{нас}} = 8100 \text{ А/м}$, а также экспериментальные значения $T_{cp} = 309 \text{ К}$ и $B = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ Тл}$. В результате получаем $\xi = 0,13$. Подставив в (20) полученное значение ξ и взятые из рисунка 3а значения $C_{cp} = 135 \text{ К}$ и $T_{cp} = 309 \text{ К}$, находим теоретическую зависимость: $(\Delta C / \Delta T) = 0,0022(C_{cp} / T_{cp})$, в которой отношение $\Delta C / \Delta T$ в 118 раз меньше, чем в экспериментальной зависимости. Увеличение константы Кюри при увеличении температуры на 2 порядка большее, чем должно быть по теории Ланжевена, и зависимость этого эффекта от перемешивания раствора можно объяснить при помощи следующей гипотезы. Известно, что в коллоидных растворах ферромагнитных наночастиц при определенных условиях могут присутствовать конгломераты, имеющие связи наночастиц с противоположно направленными магнитными моментами [127]. Наличие таких связей приводит к уменьшению M и, как следствие, к уменьшению C . Повышение температуры вызывает разрушение этих связей, что увеличивает M и приводит к увеличению C . Если построить зависимость $\ln C$ от $1/T$, представленную на рисунке 33а, по экспериментальным результатам рисунка 32а, то по наклону этой зависимости можно определить энергию связи E в не перемешанной жидкости: $E = \Delta(\ln C) / \Delta(1/kT)$. В диапазоне температур 294–323К получено значение $E = 0,0078 \text{ эВ}$. При верхней граничной температуре этого диапазона $T_{cp} = 323 \text{ К}$ энергия теплового движения молекул $kT_{cp} = 0,028 \text{ эВ} = 3,6E$. При $T > T_{cp}$ $\ln C$ от $1/T$ практически не зависит, т.е. при $kT > 3,6E$ связи наночастиц с антипараллельными магнитными моментами, по-видимому, разрушены. Аналогичную зависимость

$\ln C$ от $1/T$, представленную на рисунке 33б, построили и для перемешанной жидкости по рисунку 32б, по наклону этой зависимости во всём диапазоне температур получено $E=0,011\text{eV}$. При максимальной температуре $T_{\text{макс}}=362\text{K}$ энергия $kT_{\text{макс}}=0,031\text{eV} = 2,8E$, т.е. $T_{\text{макс}} < T_{\text{гр}}$, поэтому во всём диапазоне изменения T связи наночастиц с антипараллельными магнитными моментами полностью не разрушаются тепловым движением, в результате, константа Кюри зависит от температуры. В отстоявшейся жидкости малую энергию связи $E = 0,0078\text{eV}$ при температуре меньшей 323K и независимость C от T при температуре большей 323K можно объяснить присутствием в растворе не оседающих небольших агрегатов, которые полностью разрушаются при $T > 323\text{K}$. Большее значение $E = 0,011\text{eV}$ во всём диапазоне T перемешанной жидкости можно объяснить присутствием в растворе поднятых из осадка более крупных агрегатов, которые не разрушаются при температуре $T_{\text{макс}}$ исследуемого диапазона, т.к. $kT_{\text{макс}} < 3,6E$.



а)

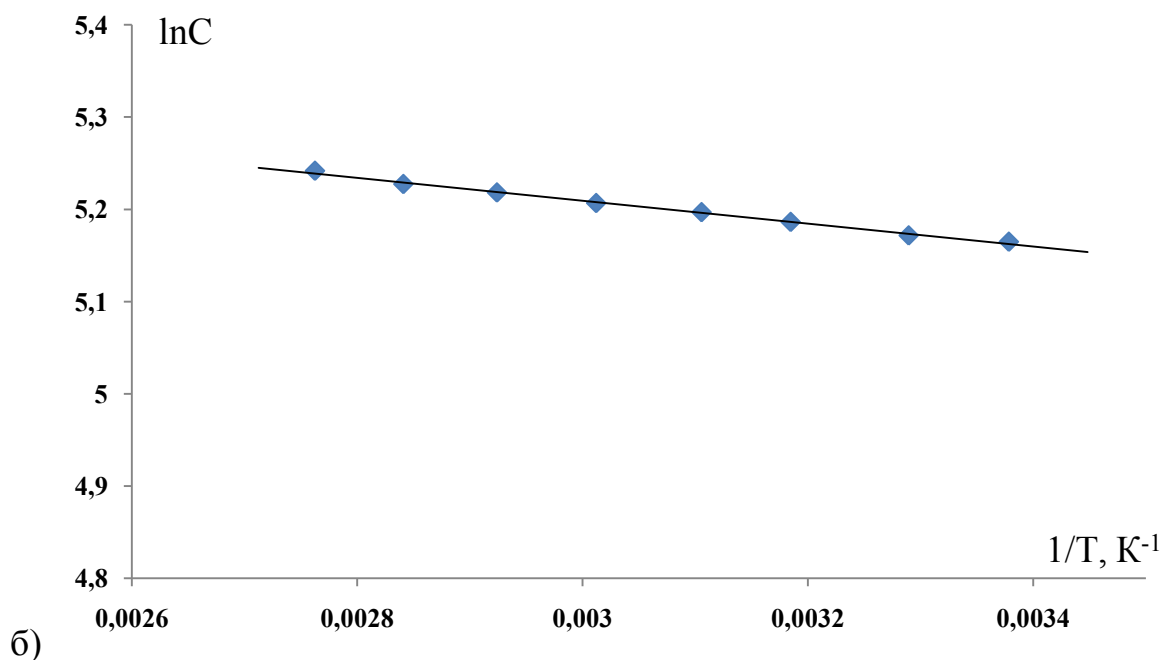


Рисунок 33 – Логарифмическая зависимость константы Кюри от температуры:
 а) для отстоявшегося раствора наночастиц, б) для перемешанного раствора наночастиц.

Заключение

На основании проделанных экспериментов и полученных результатов можно сделать следующее заключение.

1. Для выполнения закона Кюри в парамагнетиках с большим магнитным моментом, в частности в коллоидных растворах ферромагнитных наночастиц – магнитных жидкостях, магнитную восприимчивость нужно находить не по традиционной формуле для молекулярных парамагнетиков $\chi = M/H_0$, которая не учитывает межчастичное взаимодействие, а по формуле $\chi = M\mu_0/B$, где B – измеряемая экспериментальная магнитная индукция в образце парамагнетика;
2. Физически обоснованный вывод уравнения из формулы Ланжевена для магнитной восприимчивости и константы Кюри у исследователей экспериментально расходился с полученными результатами, т.к. не было адекватного соответствия кривой намагничивания магнитной жидкости формуле

Ланжевена, в силу большого межчастичного взаимодействия, которые они не учитывали;

3. Влияние межчастичного взаимодействия учитывается в магнитных жидкостях любой концентрации, т.к. в работах [120-123] при использовании формулы (14) экспериментальные данные удовлетворяют закону Кюри, что свидетельствует об истинности физического смысла.

4. Применение приборов контроля магнитной жидкости отличных от метода нутации (наиболее распространенные приборы, основанные на эффекте ЭДС индукции Фарадея) является нецелесообразным для температурных исследований, т.к. не имеют возможности измерения B и H внутри образца в статическом режиме. (Стоит отметить, что в работе [128] другим исследовательским коллективом, использующим схожую установку, основанную на методе нутации, было подтверждено, что в магнитных жидкостях выполняется именно закон Кюри);

5. Для уменьшения зависимости константы Кюри от магнитной индукции нужно применять магнитную жидкость с близкими размерами ферромагнитных наночастиц;

6. По зависимости константы Кюри от магнитной индукции можно оценивать функцию распределения наночастиц в магнитной жидкости по размерам;

7. При увеличении температуры константа Кюри либо не меняется, либо увеличивается. Наблюдаемое увеличение константы Кюри можно объяснить присутствием в растворе конгломератов с антипараллельными магнитными моментами наночастиц, в которых энергия связи сравнима с kT . При увеличении T эти конгломераты разрушаются тепловым движением молекул, что увеличивает C ;

8. Для постоянства константы Кюри в диапазоне температур с минимальной температурой $T_{мин}$ в магнитной жидкости, применяемой в качестве термометрического вещества, не должны присутствовать немагнитные конгломераты с энергией связи $E > 3,6kT_{мин}$;

9. Верность гипотезы об использовании формулы $\chi = M\mu_0/B$, даёт основу для применения магнитных жидкостей в качестве термометрических веществ для измерения термодинамической температуры с использованием закона Кюри [81,83,129].

3.3.2 Метод измерения термодинамической температуры с использованием реперных точек

Предпосылки

В настоящее время для измерения термодинамической температуры в качестве термометрических веществ применяются идеальные газы, объём и давление которых связаны с термодинамической температурой уравнением Менделеева-Клапейрона, и абсолютно чёрное тело, у которого характеристики теплового излучения связаны с термодинамической температурой законами Стефана-Больцмана и Вина [130].

В качестве термометрического вещества может быть и парамагнетик, у которого магнитная восприимчивость χ связана с термодинамической температурой T законом Кюри: $\chi=C/T$. Однозначная связь магнитной восприимчивости с температурой позволяет применять закон Кюри для термометрии. Например, были созданы термометры на основе зависимости от температуры ядерной магнитной восприимчивости металлов: платины, алюминия и меди, а также электронной магнитной восприимчивости парамагнитных солей: марганцево-аммониевого сульфата, молибдената гадолиния, цериево-магниевого нитрата [131]. Однако, вследствие малого магнитного момента частиц у использованных в вышеупомянутых термометрах парамагнетиков, они применяются только для оценки сверхнизких температур, так как при более высоких температурах их магнитная восприимчивость слишком мала для надёжного измерения. Например, термометры на основе цериево-магниевого нитрата рекомендованы для реализации Международной практической температурной шкалы в диапазоне температур 4,2–13,81 К, а термометры на основе измерения ядерной магнитной восприимчивости применяются в диапазоне температур 0,05–1 К.

Для создания на основе закона Кюри прибора для надёжного измерения абсолютной термодинамической температуры можно использовать в качестве

термометрического вещества магнитную жидкость – коллоидный раствор однодоменных ферромагнитных наночастиц, имеющих магнитные моменты: $P \approx 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, что в 10^4 раз больше магнитных моментов электронов и в 10^6 раз больше магнитных моментов ядер, поэтому их можно определять с высокой точностью [60,64,69].

Перспектива применения магнитных жидкостей в качестве термометрических веществ для измерения термодинамической температуры до настоящего времени не рассматривалась, т.к. доказательство выполнения закона Кюри в подобных системах [54,58,59,63,128], которое приводится в разделе 3.4.1, осуществилось только после применения метода ЯМР, который, как известно, является единственным неотносительным методом измерения параметров магнитного поля, поэтому на нем основан эталон Тесла. Разработка метода и прибора для измерения термодинамической температуры, в котором в качестве термометрического вещества используется магнитная жидкость, является одним из уникальных и основополагающих направлений исследования, т.к. этот метод составит сильную конкуренцию существующим методам измерения термодинамической температуры – газовому, оптическому, звуковому и прочим.

Суть метода

Для измерения термодинамической температуры (T) в диапазоне 253-353К (в зависимости от физико-химических свойств) по закону Кюри, подходящим термометрическим веществом является магнитная жидкость. Для измерения T нужно привести в равновесие с этой температурой образец термометрического вещества, помещённый в заданное магнитном поле, измерить его намагниченность M и индукцию поля B . Магнитная восприимчивость образца $\chi = M\mu_0/B = C/T$, откуда $T = CB/\mu_0 M$. Значения B и M можно измерять с высокой точностью на представленной экспериментальной установке, поэтому для определения T достаточно знать константу Кюри образца. Так как у используемого образца термометрического вещества константа Кюри C зависит только от концентрации и магнитного момента ферромагнитных частиц, её

значение можно определить при градуировке, приведя образец в равновесие с реперной температурой тройной точки воды T_p и измерив при этой температуре намагниченность M_p и индукцию магнитного поля B_p . По этим результатам можно определить константу Кюри $C = \mu_0 M_p T_p / B_p$, а затем и температуру в термодинамической шкале. Тем самым имеем конечную формулу для T :

$$T = \frac{CB}{\mu_0 M} = \frac{\mu_0 M_p T_p B}{\mu_0 M B_p} = \frac{\chi_p}{\chi} T_p \quad (21)$$

Уравнение (21) можно записать в частотном виде, заменив измеряемые на разработанной установке величины соответствующими измеряемыми частотами, которые, как известно, могут измеряться с самой высокой точностью:

$$T = \frac{f_1(f_1 - f_2)_p T_p}{f_{1p}(f_1 - f_2)}$$

Ключевым моментом для измерения термодинамической температуры с использованием закона Кюри является обеспечение в пределах исследуемого диапазона температур постоянства константы Кюри. Чтобы ее относительное изменение не превышало требуемой относительной погрешности измерения температуры. Для создания термометрического вещества с достаточно малой зависимостью константы Кюри от температуры, нужно знать причины нестабильности константы Кюри и методы их устранения (некоторые возможные причины и методы указаны в разделе 3.4.1). В настоящее время существует целый ряд факторов, влияющих на проведение эксперимента. Они обусловлены как внешними условиями (величина внешнего МП), так и внутренними характеристиками магнитной жидкости (природа и размер наночастиц, концентрация, седиментационная и агрегативная устойчивость раствора). Поэтому приготовление магнитной жидкости отвечающей всем требованиям для температурных измерений с учетом уже известных возможных проблем является одним из основных залогов осуществления метода. Стоит отметить, что на предложенный магнитный метод измерения термодинамической температуры получен патент [81,129].

3.3.3 Метод измерения термодинамической температуры без использования реперных точек

Как отмечалось в разделе 3.3.2, для измерения термодинамической температуры в диапазоне 253–353К по закону Кюри, подходящим термометрическим веществом является магнитная жидкость. В данном разделе будет приведен метод измерения температуры, в котором не используются реперные точки. Это обстоятельство делает метод независимым, а в его основе лежит только фундаментальный закон – закон Кюри: $\chi = M_{\text{нас}} \mu_0 P / 3kT = C/T$.

Предлагаемый в настоящем разделе метод измерения температуры основан на том, что в магнитной жидкости связь намагниченности M и температуры раствора T определяется зависимостью:

$$T = \frac{PB M_{\text{нас}}}{3M} \quad (22)$$

где B – магнитная индукция внутри раствора, $M_{\text{нас}}$ – намагниченность насыщения. Выводится данная зависимость, как приводилось ранее, из формулы Ланжевена.

Исходя из уравнения (22) для нахождения T необходимо определить 4 неизвестных. B и M можно определить на имеющейся экспериментальной установке. Также на ней и определить намагниченность насыщения $M_{\text{нас}}$. Изменяя напряженность внешнего магнитного поля H_0 , строим кривую намагничивания, откуда ее обратная зависимость имеет вид M от $1/B$. Из нее при $(1/B)=0$ экстраполяцией находим независящую от T намагниченность насыщения $M_{\text{нас}}$, при которой функция $L_a(\xi)=1$.

Для нахождения магнитного момента P выдвинута следующая идея: чтобы определить средний магнитный момент наночастиц в магнитной жидкости необходимо создать условия магнитного резонанса наночастиц: $2PB = hF_{\text{рез}}$ (h – постоянная Планка). Для этого на магнитную жидкость нужно подействовать электромагнитным полем с частотой F . Настроив при индукции внутреннего поля равной B резонансную частоту F на значение $F = F_{\text{рез}}$, находим магнитный момент

наночастицы: $P = hF_{рез}/2B$. Подставив данное уравнение в (22), получаем выражение для определения температуры в Джоулях:

$$T = \frac{hF_{рез}M_{нас}}{6M}$$

Для воздействия электромагнитным полем на образец магнитной жидкости необходимо провести реконструкцию экспериментальной установки, а именно включить в схему источник излучения. В качестве источника можно использовать СО₂ лазер, СВЧ-генератор или ИК-спектрометр с параметрами, отвечающими условию $2PB = hF_{рез}$. При воздействии излучения на образец магнитной жидкости, часть магнитных моментов частиц, направленных вдоль внешнего магнитного поля, изменят свою ориентацию и будет происходить уменьшение намагниченности M . Это явление можно фиксировать на описанной экспериментальной установке, установив вблизи ампулы или кюветы с образцом датчик. Блок-схема взаимодействия термометрического образца с излучением и способ фиксации намагниченности показаны на рисунке 34.

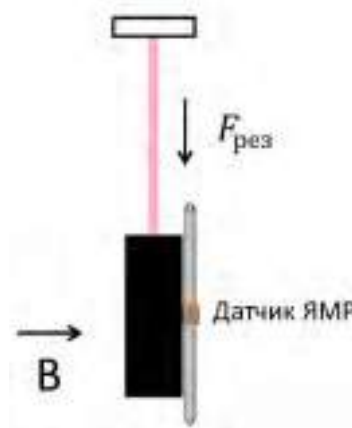


Рисунок 34 – Блок-схема прибора для определения магнитного момента.

Определив все параметры, можно записать конечное уравнение для измерения температуры в энергетических единицах, подставив в уравнение (22) экспериментально найденные величины:

$$T = \frac{PBM_{нас}}{6M} = \frac{hF_{рез}(f_2 - f_1)_{нас}}{6(f_2 - f_1)} \quad (23)$$

Исходя из уравнения (23) можно заключить, что все искомые величины являются частотными характеристиками, которые могут измеряться с самой высокой точностью. Описанный метод может заменить используемые в настоящее время в метрологии всех рангов методы. Его перспективное применение подкрепляется точными измерениями всех необходимых величин, что позволяет определять температуру в энергетических единицах с высокой точностью. Стоит отметить, что данный метод был представлен в качестве доклада на международной конференции «Температура 2015», где был отмечен, как альтернативный и перспективный способ измерения температуры, составив конкуренцию другим методам [83].

3.4 Исследование магнитных свойств порошков ферромагнитных наночастиц

3.4.1 Исследование магнитных свойств MgFe_2O_4

Исследовались магнитные свойства порошка наночастиц магний-железистой шпинели, которая была синтезирована на кафедре физической химии СПбГТИ(ТУ) методом глицин-нитратного горения, в соответствии с методикой, описанной в [65]. (Подробное описание метода синтеза и рентгенофазового анализа (РФА) изложены в приложении Б).

Исследование магнитных свойств порошка наночастиц проводилось на установке по методике идентичной для исследования магнитной жидкости. Объёмная намагниченность $M_{\text{п}}$ порошка наночастиц MgFe_2O_4 определялась по классической формуле: $M_{\text{п}}=(B/\mu_0)-H$, где B и H – индукция и напряженность магнитного поля внутри образца. Кривая намагничивания образца шпинели, полученная при комнатной температуре, представлена на рисунке 35. Из неё следует, что для данного порошка в единицах системы СИ намагниченность насыщения порошка $M_{\text{нас.п}}=5500\text{А/м}$, остаточная намагниченность $M_{\text{ост п}}=1800\text{А/м}$, коэрцитивная сила $H_{\text{к}}=4600\text{А/м}$. Зная насыпную плотность порошка в образце $\rho_{\text{п}}=314\text{ кг/м}^3$, находим значения удельной намагниченности вещества магниево-железистой шпинели $M_{\text{уд}}=M_{\text{п}}/\rho_{\text{п}}$.

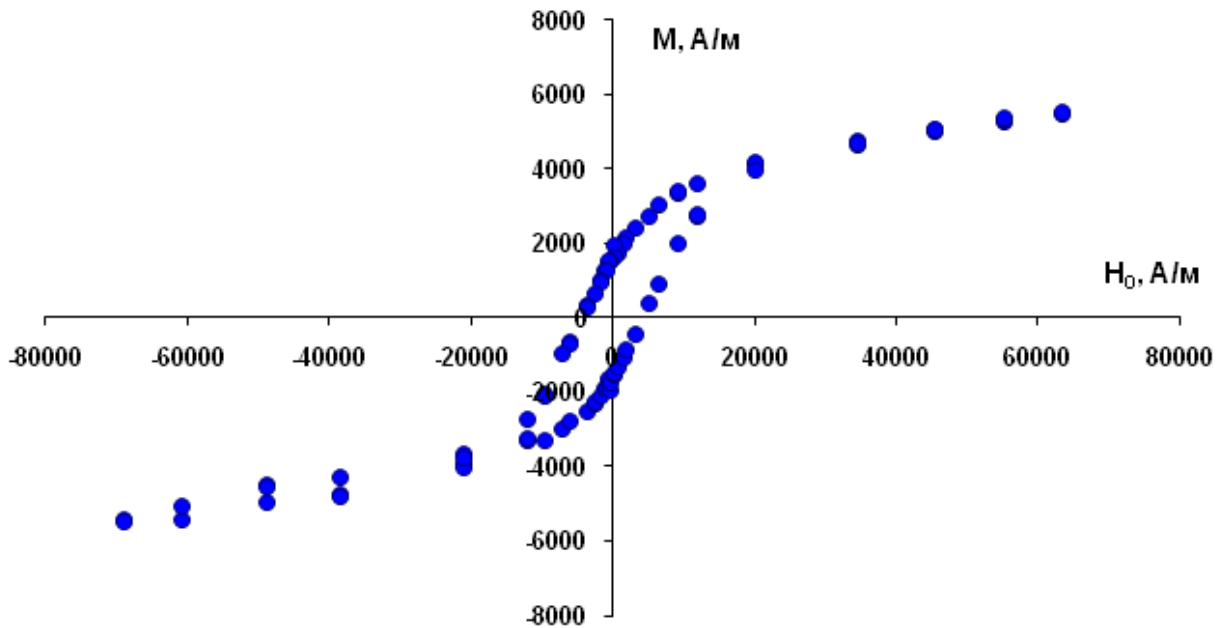


Рисунок 35 - Кривая намагничивания порошка наночастиц MgFe_2O_4 .

В единицах системы СИ: $M_{\text{уд.нас}} = M_{\text{нас}} / \rho_{\text{п}} = 5500 / 314 = 17,52 \text{ А} \cdot \text{м}^2 / \text{кг}$,
 $M_{\text{уд.ост}} = M_{\text{ост.п}} / \rho_{\text{п}} = 5,73 \text{ А} \cdot \text{м}^2 / \text{кг}$. Или в системе СГС: $M_{\text{уд.нас}} = 17,52 \text{ emu/g}$,
 $M_{\text{уд.ост}} = 5,73 \text{ emu/g}$. Численно характеристики в обеих системах равны. (Далее все значения будут указываться только в системе СИ).

Исходя, из полученных магнитных характеристик порошка MgFe_2O_4 , можно определить характеристики вещества MgFe_2O_4 . Объемная намагниченность вещества $M = M_{\text{уд}} \cdot \rho$, где $\rho = 4600 \text{ кг/м}^3$ – плотность магниево-железистой шпинели. Отсюда намагниченность насыщения $M_{\text{нас}} = M_{\text{уд.нас}} \cdot \rho = 17,52 \cdot 4600 = 80600 \text{ А/м}$, остаточная намагниченность $M_{\text{ост}} = M_{\text{уд.ост}} \cdot \rho = 26360 \text{ А/м}$.

Используя найденное значение области когерентного рассеяния (ОКР) из РФА, равное 45 нм, можно определить средний магнитный момент наночастиц. Для этого представив наночастицу шаром с диаметром 45 нм, находим её средний объем $V = \pi d^3 / 6 = (45)^3 \cdot \pi \cdot 10^{-27} / 6 = 4,6 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$. Умножив намагниченность вещества на объем наночастицы, находим её средний магнитный момент $P = M \cdot V$. В нулевом внешнем поле, когда $M = M_{\text{ост}}$, получаем $P_{\text{ост}} = M_{\text{ост}} \cdot V = 26360 \cdot 4,6 \cdot 10^{-23} =$

$121,2 \cdot 10^{-20} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, в состоянии насыщения, когда $M=M_{\text{нас}}$, получаем $P_{\text{нас}}=M_{\text{нас}} \cdot V=371 \cdot 10^{-20} \text{ А} \cdot \text{м}^2$. По результатам исследования можно сделать вывод, что при комнатной температуре исследуемое вещество не является суперпарамагнетиком и что наночастицы неоднородные, т.к. при $H_0=0$ $P_{\text{ост}} \neq 0$.

Сравним полученные результаты с магнитными характеристиками магнево-железистой шпинели, приведёнными в других работах, где для исследования магнитных свойств наночастиц применялся вибрационный магнетометр. В работе [132] для порошка наночастиц феррита магния, синтезированных методом цитратного горения, имеющих размер $d=270$ нм, были получены следующие магнитные характеристики, измеренные при 300 К: удельная намагниченность насыщения $M_{\text{уд нас}} = 24,3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, удельная остаточная намагниченность $M_{\text{уд.ост}} = 3,5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, коэрцитивная сила $H_K=38 \text{ Э} = 3025 \text{ А/м}$. Зная плотность вещества наночастицы $\rho=4600 \text{ кг/м}^3$, находим объёмные намагниченности вещества $M_{\text{нас}} = 111780 \text{ А/м}$, $M_{\text{ост}} = 16100 \text{ А/м}$. Приняв наночастицу шаром, получаем её объём $V=1,03 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3$, и находим магнитные моменты $P_{\text{ост}} = 1,66 \cdot 10^{-16} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, $P_{\text{нас}}=11,5 \cdot 10^{-16} \text{ А} \cdot \text{м}^2$.

В работе [133] для порошка наночастиц феррита магния, синтезированных гидротермальным методом при той же температуре, имеющих размер $d=100$ нм, были получены значения удельных намагниченностей вещества наночастиц $M_{\text{уд нас}}= 6,8 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, $M_{\text{уд.ост}} = 2,67 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, $H_K= 110 \text{ Э} = 8756 \text{ А/м}$. Зная плотность вещества наночастицы $\rho=4600 \text{ кг/м}^3$, находим объёмные намагниченности $M_{\text{нас}}=31280 \text{ А/м}$, $M_{\text{ост}}=12282 \text{ А/м}$. Приняв наночастицу шаром, получаем её объём $V=5 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3$, находим магнитные моменты $P_{\text{нас}}=15 \cdot 10^{-18} \text{ А/м}$, $P_{\text{ост}}=6,1 \cdot 10^{-18} \text{ А/м}$.

Полученные в этих работах различия значений магнитных моментов наночастиц можно объяснить различием размеров наночастиц, связанным с методом синтеза. Различие магнитных моментов в слабом и сильном магнитных полях свидетельствует о многодоменном строении наночастиц. Для удобства сравнения магнитные свойства и размеры наночастиц, полученные разными методами, сведены в таблицу 5. Из нее следует корреляция магнитных моментов с размером наночастиц и их зависимость от метода синтеза.

Таблица № 5 – Магнитные характеристики и размеры наночастиц, полученные различными методами

d , нм	$M_{\text{ост}}$, А/м	$P_{\text{ост}}$, А·м ²	$M_{\text{нас}}$, А/м	$P_{\text{нас}}$, А·м ²	$H_{\text{к}}$, А/м	Метод синтеза*
45	26360	$121 \cdot 10^{-20}$	80600	$371 \cdot 10^{-20}$	4600	1
100	12282	$610 \cdot 10^{-20}$	31280	$1500 \cdot 10^{-20}$	8756	2
270	16100	$16600 \cdot 10^{-20}$	111780	$115000 \cdot 10^{-20}$	3025	3

* 1 – глицин-нитратное горение, 2 – гидротермальный метод, 3 – цитратное горение.

В результате проделанного исследования можно заключить, что представленная экспериментальная установка может применяться и для изучения магнитных свойств порошков наночастиц и давать адекватные результаты наряду с другими исследованиям, где применялся вибрационный магнетометр. На основании полученных результатов, может проводиться контроль магнитных характеристик веществ и производиться заключение о последующем применении. Так в частности используя таблицу № 5, можно заключить, что в зависимости от метода приготовления магниево-железистой шпинели можно получать наночастицы с требуемыми магнитными характеристиками, необходимыми для определенного назначения. Применение магнитных наночастиц в качестве носителей лекарственных препаратов требует большого значения магнитного момента, поэтому для приготовления таких частиц оптимальным является метод цитратного горения. Применение магнитных наночастиц для гипертермии опухолей требует большой коэрцитивной силы, поэтому для изготовления таких наночастиц оптимальным является гидротермальный метод. Для изготовления магнитных жидкостей, работающих в слабых магнитных полях, оптимальными являются наночастицы с большой остаточной намагниченностью. Такие наночастицы могут применяться в приборах на основе магнитных жидкостей: датчики угла наклона, акселерометры, печатающие устройства и др., их получают

при использовании метода глицин-нитратного горения. Для изготовления магнитных жидкостей, работающих в сильных магнитных полях (сепараторы немагнитных материалов, герметизаторы, уплотнители и др.), оптимальными являются наночастицы с большой намагниченностью насыщения. Такие наночастицы получают методом цитратного горения.

3.4.2 Исследование магнитных свойств ферритов переходных металлов типа MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Zn$)

Исследовались магнитные свойства порошков ферритов переходных металлов типа MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Zn$), полученных методом глицин-нитратного горения [55] на кафедре физической химии СПбГТИ (подробное описание метода синтеза и физико-химического анализа изложены в приложении В). Магнитные свойства образцов ферритов исследовались на экспериментальной установке по методике аналогичной при исследовании феррита магния. В результате исследования были определены значения объемной намагниченности насыщения $M_{нас}$, остаточной намагниченности $M_{ост}$ и коэрцитивной силы H_k для образцов ферритов (таблица №6). Проведено сравнение значений магнитных характеристик порошков ферритов с порошками зарубежных производителей и с монокристаллами этих же ферритов.

Исходя из полученных магнитных характеристик, можно рассчитать средний магнитный момент частиц, величина которого первостепенна при применении магнитных наночастиц. Представив частицу феррита в виде шара, рассчитаем ее объем, приняв за диаметр средний размер ОКР, и магнитные моменты частиц в состоянии остаточной намагниченности и намагниченности насыщения. Результаты приведены в таблице № 7.

Магнитные свойства полученных образцов сопоставимы со среднестатистическими магнитными свойствами ферритов данного типа. Намагниченность насыщения наночастиц порошка и их монокристаллов различна, что говорит о многодоменной структуре полученных веществ. На основании измеренных магнитных характеристик ферритов кобальта, никеля и цинка можно заключить, что их применение может быть как схоже, так отлично друг от друга. Так, в частности, феррит кобальта выгодно использовать в области, где необходима теплопередача, например, в гипертермии, за счет высокого значения коэрцитивной силы, а ферриты никеля и цинка за счет низкого значения коэрцитивной силы, наоборот, можно использовать в областях, где исключается

или необходим низкий теплообмен. Феррит кобальта может применяться для создания носителей информации за счет «жесткой» петли гистерезиса, а феррит цинка в отраслях, где необходимо быстрое перемагничивание за счет «мягкой» петли гистерезиса. За счет большего значения магнитного момента наночастиц ферриты никеля могут применяться для транспортировки других веществ в роли ядра или оболочки. Все ферриты могут использоваться для приготовления магнитной жидкости, которая применяется в датчиках и приборах на ее основе, в силу умеренного значения намагниченности насыщения (примерно половина намагниченности насыщения магнетита, наиболее распространенного материала для синтеза магнитной жидкости). При сравнении магнитных свойств полученных порошков феррошпинелей с продуктами серийного производства следует отметить, что их значения не уступают зарубежным аналогам в зависимости от области применения.

Таблица № 6 – Размер и магнитные свойства ферритов кобальта, никеля и цинка

Образцы	Глицин-нитратный синтез				Зарубежные производители*				Монокристалл**
	Размер, нм	$M_{уд.ост},$ $A \cdot M^2/KГ$	$M_{уд.нас},$ $A \cdot M^2/KГ$	$H_k,$ A/M	Размер, нм	$M_{уд.ост},$ $A \cdot M^2/KГ$	$M_{уд.нас},$ $A \cdot M^2/KГ$	$H_k,$ A/M	$M_{уд.нас}, A \cdot M^2/KГ$
CoFe ₂ O ₄	28±2	14,1	20,1	31800	10-30	17,3	46,8	72000	80
NiFe ₂ O ₄	32±2	4,4	23,1	6550	10-30	5,3	37,7	5200	50
ZnFe ₂ O ₄	26±2	5,1	18,3	3200	10-30	0,6	4,0	6720	-

* - сведения о магнитных свойствах ферритов, полученные фирмой US Research Nanomaterials; ** - сведения о магнитных свойствах ферритов из [134].

Таблица №7 – Объем и магнитные моменты частиц ферритов кобальта, никеля и цинка

Образцы	$V_{ч} \cdot 10^{24}, M^3$	$P_{ост} \cdot 10^{-19}, A \cdot M^2$	$P_{нас} \cdot 10^{-19}, A \cdot M^2$
CoFe ₂ O ₄	11,5	8,6	12,2
NiFe ₂ O ₄	17,2	4,1	21,3
ZnFe ₂ O ₄	9,2	2,4	8,6

3.4.3 Исследование магнитных свойств композитов типа $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$

Исследовались магнитные свойства композитов типа $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, которые были приготовлены с целью изучения влияния добавок ферромагнитных наночастиц на электрические свойства сегнетоэлектриков [68,85] (подробное описание метода синтеза и физико-химического анализа изложены в приложении Г).

Магнитные свойства композитов изучались на экспериментальной установке по стандартной методике, приведенной в главе 2. На рисунке 36 приведена кривая намагничивания для наполнителя с массовым содержанием CoFe_2O_4 27%. Кривая имеет форму петли гистерезиса, что является типичным свойством для феррита кобальта, т.к. он является магнитожестким материалом.

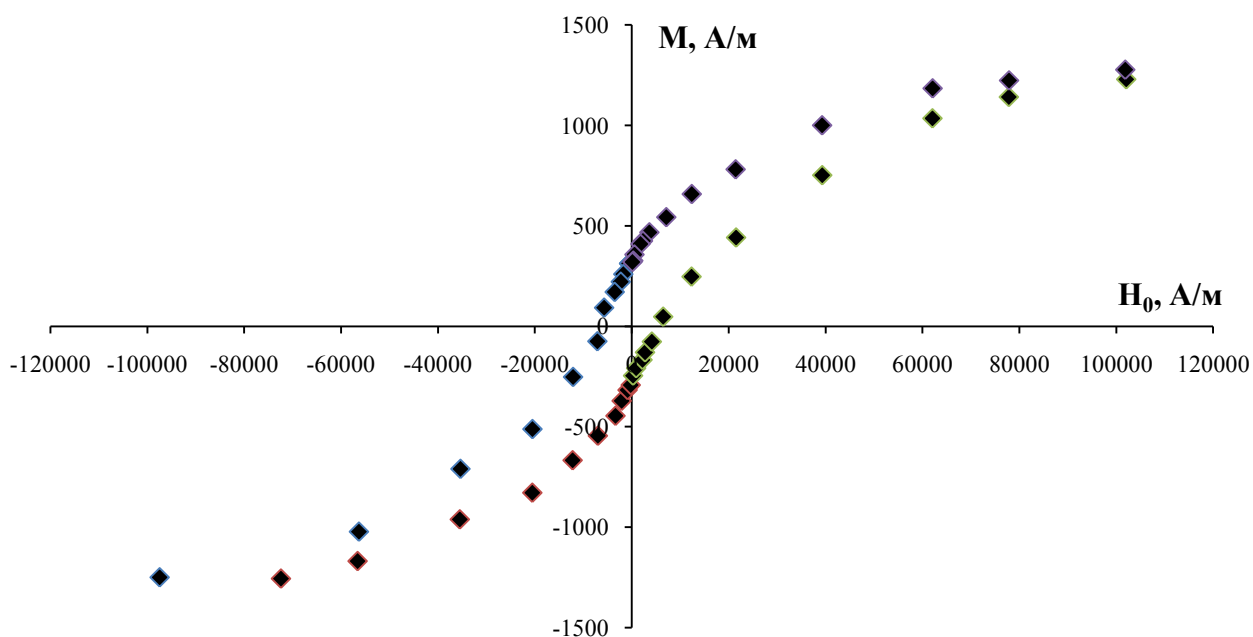


Рисунок 36 – Кривая намагничивания порошка BaTiO_3 , в оболочке состава $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$.

Величина объемной намагниченности насыщения для данного образца достигает $M_{\text{нас}}=1200$ А/м. Данное значение более чем на два порядка меньше намагниченности насыщения для порошка чистого CoFe_2O_4 , так как исследуемый образец представлял собой систему $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

Для изучения электрических свойств композитов из них были изготовлены пленки толщиной 200–300 мкм, где в качестве полимерной матрицы использовался цианэтиловый эфир поливинилового спирта (ЦЭПС). Пленки изготавливались при воздействии и отсутствии внешнего магнитного поля. Исследования электрических свойств проводились на измерителе иммитанса Е7-20. Результаты измерений диэлектрических характеристик при $f = 1000$ Гц в зависимости от условий получения композитов представлены в таблице № 8.

Таблица № 8 – Диэлектрическая проницаемость образцов ЦЭПС – $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ при $f = 1000$ Гц

Объемное содержание CoFe_2O_4 в композите, %	Без воздействия магнитного поля	Поле перпендикулярно плоскости образца
0	141,5	
14,2	112,2	142,9
18,4	174,0	278,1
20,3	104,0	460,3

Данные показывают, что воздействие магнитным полем на структуру образцов приводит к значительному изменению их характеристик, а именно увеличению диэлектрической проницаемости образца. Для выяснения причин этого явления, рассмотрим кривую намагничивания, представленную на рисунке 34, образца $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ с концентрацией CoFe_2O_4 27%. (В таблице данному образцу соответствует концентрация 14,2%, т.к. при создании полимерной пленки концентрация CoFe_2O_4 понизилась).

Т.к. при формировании композита образец находился в магнитном поле с напряженностью около 240 кА/м, а как следует из рисунка 34, при такой напряженности намагниченность близка к намагниченности насыщения $M_{\text{нас}}$, то это означает, что магнитные моменты всех наночастиц ориентированы параллельно индукции внешнего магнитного поля. Разделив намагниченность насыщения $M_{\text{нас}}=1200$ А/м на концентрацию частиц титаната бария $n = 10^{19}$ м⁻³,

оценённую по весовым соотношениям компонент при получении композита, находим магнитный момент магнитной оболочки одной частицы:

$$P = \frac{M_{\text{нас}}}{n} = \frac{1200}{10^{19}} = 1,2 \cdot 10^{-16} \text{ А} \cdot \text{м}^2$$

Зная размер частицы титаната бария R , можно оценить сжимающую и разжимающую силы, действующие со стороны оболочки на частицу сегнетоэлектрика в магнитном поле, по формуле:

$$F = \frac{3\mu_0 P^2}{4\pi^2 R^4} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ Н}$$

Разделив силу на площадь сечения частицы, находим давление $p \approx 10 \text{ Па}$. Искажением кристаллической решетки титаната бария под действием этого давления можно объяснить увеличение его диэлектрической проницаемости в магнитном поле. Данный эффект объясняет увеличение диэлектрической проницаемости композитов при введении магнитной составляющей даже без воздействия на них внешним магнитным полем. Следует отметить, что тангенс диэлектрических потерь при $f \geq 1 \text{ кГц}$ увеличивается незначительно и составляет примерно 0,2, что является необходимым условием для качественной и долгосрочной работы электронных приборов.

На основании результатов исследования установлено, что создание на поверхности наполнителя оболочки с магнитными свойствами приводит к увеличению диэлектрической проницаемости, а воздействие магнитным полем, направленным перпендикулярно плоскости образца, способно значительно увеличивать диэлектрическую проницаемость материала, за счет изменения структуры композита. В целом данный подход управления целевыми свойствами диэлектрических композиционных материалов, в том числе через контроль магнитных свойств методом ЯМР, перспективен для создания материала с высокими диэлектрическими показателями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена задача разработки метода, создания и применения экспериментальной установки для измерения намагниченности коллоидных растворов и порошков ферромагнитных наночастиц в стационарных условиях. Стационарные условия измерений обеспечиваются применением метода ЯМР. Тем самым работа является актуальной и представляет интерес для фундаментальной науки и отраслей промышленности, специализирующихся на изготовлении и выпуске приборов для магнитных измерений, а также магнитных материалов и изделий, т.к. в настоящее время отсутствуют приборы для измерения намагниченности в стационарных условиях.

По итогам проведенных исследований были получены следующие результаты работы и сформулированы основные выводы:

1. Реализован метод и применена экспериментальная установка для измерения намагниченности магнитных жидкостей, суспензий и порошков наночастиц с использованием метода ЯМР. На основе апробации метода и сравнении полученных результатов измерений установлено соответствие с теорией Ланжевена и практическими результатами электромагнитного метода;
2. Разработаны методы определения магнитных моментов ферромагнитных наночастиц в магнитных жидкостях, позволяющие проводить экспресс-анализ магнитной жидкости без снятия кривой намагничивания, а также определять кроме средней величины магнитного момента еще и его дисперсию;
3. Разработан метод контроля седиментационной устойчивости коллоидных растворов ферромагнитных наночастиц, имеющий большой потенциал использования для направленного транспорта в живом организме;
4. Разработан метод контроля агрегативной устойчивости магнитной жидкости по оценке величины размагничивающего фактора. Данный метод может быть реализован на производстве магнитных жидкостей;
5. Показано выполнение закона Кюри в магнитной жидкости и предложено применение таких растворов в качестве термометрических веществ для измерения

термодинамической температуры, имеющее потенциал использования в метрологии.

Дальнейшее направление развития научно-исследовательской работы лежит в разработке и конструировании портативного прибора для измерения намагниченности веществ, в основу которого будет положена действующая экспериментальная установка, последующая автоматизация прибора и внедрение на предприятиях РФ [86]. Кроме того, будет продолжаться разработка и совершенствование методов измерения термодинамической температуры с использованием в качестве термометрического вещества магнитной жидкости. А также поиск альтернативных методов определения магнитных моментов наночастиц путем наблюдения магнитного резонанса в магнитной жидкости.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Жерновому А.И. и всему коллективу кафедры общей физики. Благодарит за первые шаги в науке, которые заложили фундамент научной деятельности, коллектив кафедры технологии электрохимических производств, особенно Шошину И.А. и Александрову Г.С.; коллектив кафедры физической химии, особенно Черепкову И.А.. Благодарит Васёшенкову М., Мартинсона К., Осипову О., Кондрашкову И. за помощь, подготовку и проведение экспериментальных работ. Благодарит за совместные работы и использование оборудования кафедру коллоидной химии в лице Наумова В.Н., кафедру теоретических основ материаловедения, ФТИ РАН, ИЭЭ РАН, ИХС РАН. Отдельную благодарность выражает своей семье и общежитию №5 СПбГТИ(ТУ) за понимание и терпение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин [и др.] // Успехи химии – 2005. – №74(6), с. 539-574.
2. Kopcansky, P. Magnetic nanoparticles in magnetic fluids / P. Kopcansky et. al // Acta Electrotechnica et Informatica, Vol. 10, No. 3, 2010, PP. 10–13.
3. Papell S.S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles, US Patent, №3215572, 1965.
4. Глебов, А.Н. Магнетохимия: Магнитные свойства и строение веществ / А.Н. Глебов, А.Р. Буданов // Соросовский образовательный журнал – 1997. – №7. – с.44-51.
5. Charles, S.W. Magnetic fluids (Ferrofluids) / S.W. Charles - Elsevier Science Publishers. 1992. PP.267-276
6. Berger, P. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid / P. Berger et. al // Journal of Chemical Education. vol.76. No.7. July 1999. PP.943-948.
7. Горбик, П.П. Магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 , полученных жидко- и твердофазным синтезом / П.П. Горбик [и др.] // Поверхность. – 2009. – Вып.1(16).
8. Kurland, H.D Magnetic iron oxide nanopowders produced by CO_2 laser evaporation / H.D. Kurland et al. // JMMM. 2007. Vol. 311. P. 73–77.
9. Старостин, В.В. Материалы и методы нанотехнологии / В.В. Старостин – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 431 с.
10. Fannin, P.C. A susceptibility measurements in the investigation of aggregation in magnetic fluids / P.C. Fannin, S.W. Charles // Acta Physica Polonica A, 2000. vol. 97, №3. PP. 591-594
11. Pileni, M.-P. Magnetic Fluids: Fabrication, Magnetic Properties, and Organization of Nanocrystals / M.-P. Pileni // Adv. Funct. Mater. 2001, 11, №5, October. PP. 323-336.

12. Катасонов, П.А. Термический анализ дисперсного магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе / П.А. Катасонов, Р.А. Гарифуллин // Письма о материалах. 2013. – Т.3. – с. 322-325.
13. Rinaldi, C. Magnetic fluid rheology and flows / C. Rinaldi et. al // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 10 (2005). PP. 141 – 157
14. Белов, К.П. Загадки магнетита / К.П. Белов // Соросовский образовательный журнал – 2000. – Т.6, №4. – с.71-76.
15. Ho Chang, Kuan-lin Tsai, Tsing-Tshih Tsung A study on dynamic stability of the Fe_3O_4 magnetorheological fluid // Materials Science Forum. Vols. 561-565 (2007). PP. 2175-2178.
16. Ladislau, V. Ferrofluids and Magnetorheological Fluids / V. Ladislau // Advances in Science and Technology. Vol. 54 (2008). PP. 127-136.
17. Райхер Ю.Л., Пшеничников А.Ф. Динамическая восприимчивость концентрированных магнитных жидкостей // Письма в ЖЭТФ. 1985. Том 41. Вып.3. С.109-111.
18. Пшеничников А.Ф., Мехоношин В.В. Магнитные свойства отвержденных ферроколлоидов // Физика твердого тела. 1998. Том 40. №6. С. 1062-1067.
19. Бержанский, В.Н. Магнитостатические свойства феррожидкостей / В.Н. Бержанский [и др.] // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Серия «Физика». Том 15-16. (54-55). 2003 г. №1. С.29-34.
20. Бажанова, А.Г. Электрохимический способ получения наночастиц магнетита из железосодержащих отходов / А.Г. Бажанова [и др.] // Экология и промышленность России. – 2009. – №9. – С. 16-17.
21. Крутикова, Е.В. Структурный фактор рассеивания полидисперсных магнитных жидкостей / Е.В. Крутикова, Е.А. Елфимова // Письма в ЭЧАЯ. А. 2011. Т.8, №10. С.29-32.
22. Борисенко, Н.В. Синтез и свойства магниточувствительных нанокомпозитов на основе оксидов железа и кремния / Н.В. Борисенко [и др.] // Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур – К.: Наук. думка, 2007. – Т. 1. – с. 394–406.

23. Горбик П.П., Дубровин И.В., Филоненко М.Н / Криосинтез однодоменных частиц магнетита // Тр. XII Национ. Конф. по росту кристаллов. – Москва. – 2006. – с. 412.
24. Бриков, Е.С. Формирование наночастиц магнетита в водной ионообменной реакции с избытком щелочи во внешнем постоянном магнитном поле средней величины / Е.С Бриков [и др.] // Вестник ТюмГУ. 2011. №7. – с.87-93
25. Осипов, В.В. Лазерный синтез нанопорошков магнитных оксидов железа / В.В. Осипов [и др.] // ЖТФ. 2012. Т. 82, вып. 4. – с.117-123
26. Franger S. et al Electrochemical synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents // J. Solid State Electrochem (2004) 8. – p. 218–223
27. Рутберг, Ф.Г. Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью импульсных электрических разрядов в воде / Ф.Г. Рутберг [и др.] // ЖТФ. 2012, том 82, вып.12, с.33-36
28. Веролайн, Н.В. Исследование лимонной кислоты и ее солей в качестве стабилизаторов магнитной жидкости на водной основе / Н.В. Веролайн [и др.] // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2012. Выпуск 13. с.89-98.
29. Ряполов, П.А. Исследование структурных параметров нанодисперсных магнитных жидкостей / П.А. Ряполов // Научные ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика. 2011. – №11(106). Вып. 23. – с. 146-149.
30. Морозова Е.В., Дудченко Н.А., Мзоков Е.Г. Свойства магнетита в зависимости от размера кристаллов по данным метода магнитного резонанса / Минералогические перспективы: Материалы международного минералогического семинара - Сыкт.: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2011, с.114-115.
31. Бажанова, А.Г. Электрохимическое получение магнетита для синтеза магнитных жидкостей: дис. к.т.н: 05.17.03 / А.Г. Бажанова; ЯГТУ - Яр., 2011. - 150 с.
32. Мкртчян, Л.С. Электрические свойства тонкого слоя магнитной жидкости с графитовым наполнителем в магнитном поле / Л.С. Мкртчян [и др.] // Научный журнал КубГАУ, №75(01), 2012. С.1-12.

33. Орлов, Д. В. Магнитные жидкости в машиностроении / Д. В. Орлов, Ю. О. Михалёв, А. П. Сизов – М.: Машиностроение, 1993. –242 с.
34. Постнов, В.Н. Наноразмерные для доставки лекарственных препаратов / В.Н. Постнов [и др.] // Биотехносфера. 2013. №6(30). - С. 16-27.
35. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Application of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – V.36. – p. R167-R181.
36. Макаров В.М. [и др.] Исследование магнитных жидкостей, предназначенных для очистки воды от нефтепродуктов // Вестник ИГЭУ. Вып. 3. 2007. С.1-4.
37. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / С.П. Губин, Д.А. Баранов // Наносистемы. – 2009. – Т.1 № 1-2. – с. 127 – 149.
38. Rosensweig, R.E. Ferrohydrodynamics / R.E. Rosensweig– Cambridge University Press, 2005. 346 p.
39. Рутберг, Ф.Г. Импульсные электрические разряды в воде как средство получения магнитных наночастиц для транспорта микроорганизмов / Ф.Г. Рутберг [и др.] // ЖТФ. 2012, том 82, вып.12, с.52-57
40. Фертман, В. Е. Магнитные жидкости: Справ. пособие. / В. Е. Фертман – Мн.: Выш. шк., 1988 – 184 с.
41. Taketomi, S. Magnetic fluid / S. Taketomi, S. Tikadzumi – T. Fudziosi, Nikkan Kogyo Shimbun, 1988.
42. Homa D., Pickrell G. Magnetic sensing with ferrofluid and fiber optic connectors sensors 2014. 14. PP. 3891-3896.
43. Akbar, A. Magnetic nanoparticles (Fe_3O_4 & Co_3O_4) and their applications in urea biosensing / A. Akbar et al. // Russian Journal of Applied Chemistry – 2016, Vol. 89, Issue 4, pp. 517-534.
44. Korpansky, P. Magnetic fluids and their technical and biomedical applications / P. Korpansky et. al // Nonconventional Technologies Review № 3. 2008. PP. 29-36.

45. Куникин, С.А. О температурной зависимости магнитной восприимчивости магнитных дисперсных наносистем / С.А. Куникин, Ю.И. Диканский // ЖТФ, 2010, том 80, вып. 6, с. 112-116.
46. Перминов, С.М. Разработка способа, устройства и методики измерения намагниченности нанодисперсной магнитной жидкости / С.М. Перминов // Вестник ИГЭУ. – 2009. Вып.3, с.1-4.
47. Бибик, Е.Е. О взаимном соответствии основных свойств феррожидкостей / Е.Е. Бибик // Известия СПбГТИ(ТУ) – 2013. – № 22(48), с. 3–6.
48. Емельянов, С.Г. [и др.] Об оценке физических параметров магнитных наночастиц / С.Г. Емельянов [и др.] // Акустический журнал – 2010, том 56, №3. С.316-322.
49. Nizhankovskii, V.I. Vibrating sample magnetometer with a step motor / V.I. Nizhankovskii, I.V. Lugansky // Measurement Science and Technology. – 2007. №18, p.1533-1537.
50. Zieba A. and Foner S. Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers // Rev. Sci. Instrum. – 1982. – 53, p. 1344-1354.
51. Электрические измерения. Средства и методы измерений (общий курс). Учебн. пособие для втузов. Под ред. Шрамкова Е.Г. / К.П. Дьяченко [и др.] – М.: изд. «Высшая школа», 1972. – 520 с.
52. Чечерников, В.И. Магнитные измерения. Под ред. Кондорского Е.И. / В.И. Чечерников. – М.: Изд. МГУ, 1969. – 387 с.
53. Магнетохимия: учебное пособие / УГУ. Каф. аналит. химии; сост. Д.Г. Келлерман. – Екб., 2008. – 156 с.
54. Жерновой, А.И. Об измерении термодинамической температуры с использованием парамагнитного термометрического вещества / А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко // ЖТФ – 2015. – Том 85, вып.4, с.118-122.
55. Дьяченко, С.В. Размер, морфология и свойства частиц феррошпинелей переходных металлов типа MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Zn$), полученных в условиях

- глицин-нитратного горения / С.В. Дьяченко [и др.] // ЖПХ. 2016. Т.89. Вып.4., с. 417-421.
56. Иродов, И.Е. Электромагнетизм. Основные законы. 5-е изд. / И.Е. Иродов – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006 – 320 с.
57. Жерновой, А.И. Измерение намагниченности и константы эффективного поля магнитной жидкости методом ЯМР / А.И. Жерновой [и др.] // Научное приборостроение. 2008 – Т. 18, № 2. – с. 33-38.
58. Жерновой, А.И. Исследование методом ЯМР выполнения закона Кюри в золях парамагнитных наночастиц / А.И. Жерновой, Ю.Р. Рудаков, С.В. Дьяченко // Научное приборостроение, том 22, №1 с. 52-54.
59. Жерновой, А.И. Исследование зависимости константы Кюри суспензии суперпарамагнитных наночастиц от индукции магнитного поля / А.И. Жерновой, В.Н. Наумов, С.В. Дьяченко // Научное приборостроение, том 22, №3 с. 58-60.
60. Жерновой, А.И. Экспрессный метод измерения намагниченности насыщения и магнитного момента наночастиц в магнитной жидкости с помощью ядерного магнитного резонанса / А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко // Известия СПбГТИ(ТУ) – 2013. – № 20(46), с. 12–13.
61. Жерновой, А.И. Влияние структурообразования в растворе ферромагнитных наночастиц на коэффициент размагничивания образца / А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко // Научное приборостроение. - 2013 - том 23, № 3, с. 98 – 100.
62. Жерновой, А.И. Исследование методом ЯМР функции распределения ферромагнитных наночастиц в коллоидном растворе по значениям их магнитных моментов / А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко // Научное приборостроение. - 2014 - том 24, № 2, с. 16–20.
63. Жерновой, А.И. О выполнении закона Кюри в магнитных жидкостях / А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Том 58, № 1, с. 119–122.

64. Жерновой, А.И. Определение дисперсии магнитного момента наночастиц в магнитной жидкости / А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко // Научное приборостроение – 2015. – Том 25, № 1, с. 42–47.
65. Жерновой, А.И. Определение магнитных характеристик наночастиц $MgFe_2O_4$, полученных глицин-нитратным синтезом / А.И. Жерновой, А.А. Комлев, С.В. Дьяченко // ЖТФ – 2016. – Том 86, вып.2, с.146-148.
66. Рутберг, Ф.Г. [и др.] Фазовый состав и магнитные свойства наночастиц оксидов железа, полученных методом импульсного электрического разряда в воде / Ф.Г. Рутберг [и др.] //ТВТ, 2016. – том 54,вып.2, с. 180-185.
67. Жерновой, А.И. Сравнение размеров и магнитных моментов наночастиц магнетита в порошке и в коллоидном растворе, изготовленных методом химической конденсации / А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко // Научное приборостроение. 2016. Том 26, № 1, с. 54-57.
68. Sychov, M.M. Ferroelectric core/magnetic shell approach to control electric properties of composites / M.M. Sychov et al. // JJAP Conf. Proc. (2016) 011101.
69. Дьяченко, С.В. [и др.] Синтез и свойства магнитных жидкостей, полученных на основе частиц магнетита / С.В. Дьяченко [и др.] // ЖПХ. Т.89. Вып.5., с. 113-119.
70. Жерновой, А.И. Исследование инфракрасного спектра поглощения магнитной жидкости в магнитном поле / А.И. Жерновой, Ю.В. Улашкевич, С.В. Дьяченко // Научное приборостроение – 2016. – Том 26, № 2, с. 60-63.
71. Жерновой А.И., Рудаков Ю.Р., Дьяченко С.В., Филимоненко Н.М., Измерение намагниченности и константы эффективного поля магнитной суспензии методом ЯМР. 4-я Зимняя международная молодежная школа-конференция «МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ», 3-7 декабря 2007 года, материалы конференции, с.120-122.
72. Дьяченко С.В., Жерновой А.И., Рудаков Ю.Р., Филимоненко Н. М., Исследование структурообразования в дисперсии наночастиц магнетита. 5-я Зимняя международная молодежная школа-конференция «МАГНИТНЫЙ

РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ», 1-5 декабря 2008 года, материалы конференции, с. 84-86.

73. Жерновой А.И., Рудаков Ю.Р., Дьяченко С.В. Получение кривой намагничивания суспензии парамагнитных наночастиц. 6-я Зимняя международная молодежная школа-конференция «МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ», 30 ноября - 4 декабря 2009 года, материалы конференции, с.156-158.
74. Zhernovoy A.I., Rudakov Y.R., Dyachenko S.V. «Observation magnetization hysteresis sol paramagnetic nanoparticles by NMR». // 7th meeting: “NMR in Heterogeneous Systems” June 28 – July 2 2010.
75. Жерновой А.И., Рудаков Ю.Р., Дьяченко С.В. Наблюдение методом ЯМР немагнитных конгломератов в суспензии парамагнитных наночастиц. 7-я Зимняя международная молодежная школа-конференция «МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ», 28 ноября – 4 декабря 2010 года, с.72-73
76. A.I. Zhernovoy, Y.R. Rudakov, S.V. Dyachenko «NMR study of the implementation of the Curie law in sols of paramagnetic nanoparticles». // 9th meeting: “NMR in Heterogeneous Systems” July 9 – 13, 2012.
77. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. Анализ и контроль ферромагнитных наночастиц в коллоидных растворах методом ЯМР / III Международная конференция по химии и химической технологии – Ер.: Институт общей и неорганической химии РАН РА, 2013. с. 605 – 607.
78. Zhernovoy A.I., Dyachenko S.V., Vaseshenkova M.A. «Investigation of dependence the Curie constant in colloidal solution from induction of magnetic field of superparamagnetic nanoparticles», Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter: Abstracts of the International Symposium and Summer School, 10th meeting: “NMR in Life Sciences”, 2013. – p. 120.
79. Васешенкова М.А., Дьяченко С.В. Исследование дисперсных систем на основе магнетита / Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов II Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 50-летию факультета химии РГПУ им. А.И. Герцена и 100-летию

- со дня рождения профессора В.В. Перекалина – СПб: РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. с. 102.
80. Жерновой, А.И. Определение методом ЯМР скорости седиментации ферромагнитных наночастиц в коллоидном растворе / А.И. Жерновой, С.В. Дьяченко [и др.] // Материалы научной конференции, посвященной 185-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ). 27 ноября 2013г. Санкт-Петербург. – С.100-101.
81. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. Измерение термодинамической температуры с помощью парамагнитного термометрического вещества / Девятая Международная теплофизическая школа, 6-11 октября 2014 г., Таджикистан. С.623-625.
82. Дьяченко, С.В. Влияние способа получения на состав и магнитные свойства наночастиц оксидов железа / С.В. Дьяченко [и др.] // XIX Украинская конференция по неорганической химии. 7-11 сентября 2014г. Одесса. – С.160.
83. Жерновой А.И., Дьяченко С.В. Магнитный способ измерения температуры в энергетических единицах / Пятая Всероссийская и стран КОOMET конференция по проблемам термометрии «Температура-2015», 21-24 апреля 2015 г., СПб.
84. Дьяченко, С.В. Способ определения дисперсии магнитных моментов частиц в феррожидкости методом ЯМР/ С.В. Дьяченко, А.И. Жерновой // 12-я Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения». 15-21 ноября 2015 г. Санкт-Петербург.– С. 102-103.
85. Матвейчикова П.В., Васина Е.С., Лебедев Л.А., Хамова Т.В., Шилова О.А., Дьяченко С.В. Влияние модифицирования поверхности наполнителя магнитными частицами на свойства функциональных композитов / Международный симпозиум «химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, Санкт-Петербург, 24-26 ноября 2015 г., С.166-167.
86. Дьяченко, С.В. Разработка прибора для исследования и контроля магнитных характеристик веществ / С.В. Дьяченко, А.И. Жерновой // IV Научно-

- техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ – 2016», 30 марта –1 апреля 2016 г., Санкт-Петербург. – С.266.
87. Калашников, С.Г. Электричество / С.Г. Калашников – М.: Наука, 1985. 576 с.
88. Полуниин, В.М. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей / В.М. Полуниин. – М.: Физматлит, 2011. –425 с.
89. Полуниин, В.М. Релаксация намагниченности и распространение звука в магнитной жидкости / В.М. Полуниин // Акустический журнал. 1983. Т.29. №6. С 820-823.
90. Полуниин, В.М. Электромагнитные эффекты, вызванные упругой деформацией цилиндрического образца намагниченной жидкости / В.М. Полуниин // Магнитная гидродинамика. 1988. №3. С 43-50.
91. Фертман, В.Е. Магнитные жидкости – естественная конвекция и теплообмен / В.Е. Фертман – Мн.: Наука и техника, 1978. – С. 37–38.
92. Сайт компании LakeShore Cryotronics USA – Режим доступа: <http://www.lakeshore.com/products/Vibrating-Sample-Magnetometer/Pages/Model-Landing.aspx>, свободный. – Загл. с экрана.
93. Трофимова, Т.И. Курс физики: Учеб.пособие для ВУЗов / Т.И. Трофимова – М.: Высш. шк., 1990. – 478 с.
94. Жерновой, А.И. Измерение магнитных полей методом нутации. / А.И. Жерновой – Л.: Энергия, Ленингр. отд-ние, 1979. – 104 с.
95. Жерновой, А.И. Получение кривой намагничивания дисперсии парамагнитных наночастиц путем нахождения намагниченности и намагничивающего поля методом ЯМР / А.И. Жерновой, В.Н. Наумов, Ю.Р. Рудаков // Научное приборостроение. 2009 – Т. 19, № 3. – с. 57-61.
96. Давыдов, В.В. Уравнения движения вектора намагниченности в катушке нутации ядерно-магнитных измерителей с текущей жидкостью / В.В. Давыдов, В.И. Дудкин, А.Ю. Карсеев // ПЖТФ. 2014. Т. 40, вып. 19 – С.96-103.
97. Давыдов, В.В. Ядерно-резонансный магнетометр с текущей жидкостью для измерения слабых полей / В.В. Давыдов, В.И. Дудкин, А.Ю. Карсеев // ЖТФ. 2015. Т. 85, вып. 3 – С.138-142.

98. Давыдов, В.В. Формирование линии нутации в ядерно-магнитных измерителях с текущим образцом / В.В. Давыдов, В.И. Дудкин, А.Ю. Карсеев // ПЖТФ. 2015. Т. 41, вып. 7 – С.103-110.
99. Давыдов, В.В. Уравнения поведения вектора ядерной намагниченности текущей жидкости в условиях модуляции магнитного поля в катушке нутации / В.В. Давыдов, В.И. Дудкин, А.И. Елисеев // ПЖТФ. 2015. Т. 41, вып. 10 – С.15-23.
100. Давыдов, В.В. О чувствительности ядерно-резонансных магнитометров с текущей жидкостью / В.В. Давыдов, В.И. Дудкин, А.А. Петров, Н.С. Мязин // ПЖТФ. 2016. Т. 42, вып. 13 – С.64-71.
101. Бородин, П.М. Ядерный магнитный резонанс: Учеб. Пособие / Бородин П.М., Володичева М.И., Москалев В.В., Морозов А.А. и др.; Под ред. П.М. Бородина. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. 344 с.
102. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии. / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков – М.: Мир, 2009. – 683 с.
103. Жерновой, А.И. Ядерно-магнитные расходомеры / Жерновой А.И. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1985. – 136 с.
104. Elmore, W.C The magnetization of ferromagnetic colloids / W.C Elmore // Phys. Rev. 1938. V. 54. P.1092-1095.
105. Шлиомис, М.И. Магнитные жидкости / М.И. Шлиомис // Успехи физических наук. 1974. Март. Т.112, вып.3. С.427-458.
106. Розенцвейг, Р. Феррогидродинамика: Пер. с англ. / Р. Розенцвейг – М.: Мир, 1989. –356 с., ил.
107. Блум, Э.Я. Магнитные жидкости / Э.Я. Блум, М.М. Майоров, А.Б. Цербер – Рига: Зинатне, 1989. 386 с.
108. Пешехонов, А.А. Обработка и представление экспериментальных результатов: метод. указания / А.А. Пешехонов, В. В. Куркина, К.А. Жаринов; СПбГТИ(ТУ). Каф. автоматизации процессов хим.промышленности. – СПб., 2011. – 50 с.

109. Elmore, W.C. Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures / W.C. Elmore // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. P. 309-310.
110. Бибик, Е.Е. Магнитостатические свойства коллоидов магнетита / Е.Е. Бибик [и др.] // *Магнитная гидродинамика.* 1973. № 1. С. 68-72.
111. Бибик, Е.Е. Приготовление магнитной жидкости / Е.Е. Бибик // *Коллоидный журнал.* 1973, Т. 36. №6, С. 1141-1142.
112. Griбанov, N.M. Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation / N.M. Griбанov et al. // *JMMM.* 1990. V. 85. P.7-10.
113. Pshenichnikov, A.F. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids / A.F. Pshenichnikov, V.V. Mekhonoshin, A.V. Lebedev // *JMMM.* 1996. №161. PP. 94-102.
114. Иванов, А.О. Магнитогранулометрический анализ ферроколлоидов: модифицированная модель среднего поля второго порядка / А.О. Иванов, О.Б. Кузнецова // *Коллоидный журнал.* 2006. Т.68, №4. С. 472-484 .
115. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш.шк., 2004. – 445 с.
116. Кринчик, Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С. Кринчик – М.: Изд-во Моск. ун-та. 1976. 367 с.
117. Берковский, Б.М. Магнитные жидкости / Б.М. Берковский, В.Ф. Медведев, М.С. Краков – М.: Химия, 1989. – 289 с.
118. Матусевич, Н.П. Получение магнитных жидкостей на воде / Н.П. Матусевич // *Проблемы механики магнитных жидкостей.* Минск, ИТМО АН БССР, 1981. С.3-10.
119. Королев, Д.В. Обоснование использования магнитных наночастиц для направленной доставки лекарственных препаратов в ишемизированную скелетную мышцу / Д.В. Королев [и др.] // *Биотехносфера.* 2012. – №1(19). - С. 2-6.
120. Диканский Ю.И. // *Магнитная гидродинамика,* 1982. №3. – С. 33-36.

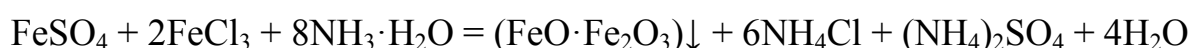
121. Варламов, Ю.Д. Теплофизические свойства индивидуальных веществ и растворов / Ю.Д. Варламов – Новосибирск, 1986. - С. 84-100.
122. O'Grady, K. Curie-Weiss behavior in ferrofluids / K. O'Grady et al. // JMMM.-1983. 31-34, PP. 958-960.
123. Holmes, M. A study of Curie-Weiss behaviour in ferrofluids / M. Holmes, K. O'Grady, J. Popplewell // JMMM.-1990.Vol.85, P. 47-50.
124. Лебедев, А.В. [и др.] Физические свойства технических магнитных жидкостей из Иваново и Николаева / 16-я международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям. Плес, Россия. 2014. с.39-44.
125. Диканский, Ю.И. О природе максимума температурной зависимости магнитной восприимчивости магнитных жидкостей / Ю.И. Диканский [и др.] // ЖТФ, 2015, том 85, вып.8., С. 100-103.
126. Pshenichnikov, A.F. and Magnetic Susceptibility of Concentrated Ferrocolloids / A.F. Pshenichnikov, A.V. Lebedev // Colloid Journal, 2005. Vol. 67, № 2, PP. 189–200.
127. Жерновой, А.И. Исследование методом ЯМР условий образования немагнитных конгломератов в золях парамагнитных наночастиц / А.И. Жерновой, В.Н. Наумов, Ю.Р. Рудаков // Научное приборостроение. 2011. Т. 21. №2. – с. 40-43.
128. Давыдов, В.В. О возможности определения температуры коллоидных растворов методом ядерного магнитного резонанса / В.В. Давыдов, В.И. Дудкин // ЖТФ, 2016, Т.86, вып.7. С. 154-158.
129. Жерновой А.И. Магнитный способ измерения термодинамической температуры. Патент РФ №2452940, Б.И. №16, 2012 г.
130. Кулаков, М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств / М.В. Кулаков – М.: ООО ИД «Альянс», 2008. 424 с.
131. Геращенко, О.А. Справочник: Температурные измерения / Геращенко О.А. – Киев: Наукова думка, 1989. 709 с.

132. Ghelev, Ch. Magnetic properties of nanosized MgFe_2O_4 powders prepared by auto-combustion / Ch. Ghelev et al. // *Journal of Physics: Conference Series* 356 (2012) 012048. IOP Publishing, P. 1-5.
133. Комлев, А.А. Магнитные характеристики MgFe_2O_4 -содержащих нанопорошков, полученных гидротермальным методом / А.А. Комлев, А.С. Семёнова // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. 3(6). С. 105-111.
134. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
135. Липсон, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл – М.: Мир, 1972, 374 с., ил.
136. Sherrer P. Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen. *Nachr. // Ges. Wiss. Gottingen, Math.-Phys. Kl.* 1918. Bd. 2. S. 98-100.
137. Shukla, P. Effect of inversion on thermoelastic and thermal transport properties of MgAl_2O_4 spinel by atomistic simulation / P. Shukla et al. // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46. – P. 55–62.
138. Ilhan, S. Synthesis and characterization of MgFe_2O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal decomposition of co-precipitated magnesium and iron hydroxides / S. Ilhan, S.G. Izotova, A.A. Komlev // *Ceramics International*. 2014. V. 41. №1. – P. 577-585.
139. Gilherme, V. Structural Investigation of MFe_2O_4 (M = Fe, Co) Magnetic Fluids / V. Gilherme, M. Jacintho, A.G. Brolo // *J. Phys. Chem.* – 2009. –V. 113. – P. 7684-7691.
140. Hajarpour, S. Characterization of nanocrystalline $\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process / S. Hajarpour, K. Gheisari, A. Honarbakhsh // *JMMM*. 2013. – V. 329. – P. 165-169.
141. Sychov, M.M. Modification of submicron barium titanate particles via sol-gel synthesis of interface layers of SiO_2 for fabrication of polymer-inorganic composites with improved dielectric properties / M.M. Sychov et al. // *Russian Journal of General Chemistry*. 2013. T. 83. № 8. p. 1594-1595.

142. Максимов, А.И. Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / А.И. Максимов [и др.] – СПб.: Изд-во Элмор, 2007. – 255 с.

Приложение А. Синтез магнитных жидкостей, на основе наночастиц Fe₃O₄

Часть исследования магнитных жидкостей на экспериментальной установке производилось с образцами, приготовленными самостоятельно в СПбГТИ(ТУ). В качестве исходного материала для приготовления магнитных жидкостей использовались частицы магнетита. Синтез частиц магнетита осуществлялся по классической методике [111] в соответствии с реакцией:



Данная реакция получения частиц относится к разновидности жидкофазных методов. Этот метод синтеза является одним из наиболее простейших, не требует специфических условий и лабораторного оборудования, поэтому получил наибольшее распространение.

В качестве прекурсоров использовались химические реактивы: FeSO₄·7H₂O марки ч. (ГОСТ 4148-78); FeCl₃·6H₂O марки ч. (ГОСТ 4147-74); 25%-ный раствор NH₃·H₂O марка 23-5 осч. (ГОСТ 24147-80); C₁₇H₃₃COOH марки Б-115 тех. (ГОСТ 29039-91), C₈H₁₈ марки ч. (ТУ 6-09-3375-78); дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72).

Необходимые количества солей железа были взяты в мольном соотношении Fe(II)/Fe(III) = 1/2, что в соответствии с множеством работ и справочным пособием [40], отвечает получению именно частиц магнетита состава (31% FeO, 69% Fe₂O₃) рекомендованного для синтеза магнитных жидкостей.

Синтез частиц проводился при различной температуре водного раствора солей, °С: 25, 40, 60, 80, с механическим перемешивания (300 об/мин) и с однократным добавлением избытка NH₃·H₂O. Измерение температуры осуществлялось с помощью термопары хромель-алюмель (ХА) и термометра расширения.

При реакции раствора солей железа с 25% водным раствором аммиака, жидкость приобретает характерный темный цвет, за счет образования в ней

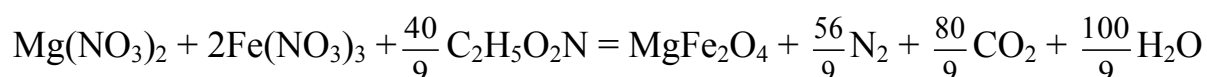
осадка из оксидов железа. Полученная дисперсия промывалась дистиллированной водой. Критерием оценки чистоты раствора являлся показатель рН 7-8.

В качестве дисперсионных сред и стабилизаторов были выбраны октан/олеиновая кислота, вода/олеат натрия. В первом случае в качестве стабилизатора использовался готовый продукт – олеиновая кислота. Второй стабилизатор – олеат натрия готовился из этой же олеиновой кислоты путем ее нейтрализации гидроксидом натрия в среде этилового спирта.

Стабилизаторы растворялись в жидкостях-носителях и добавлялись к пастообразной смеси частиц магнетита с водой в различном массовом соотношении. Процесс стабилизации проводился в течение 30 минут, при постоянном перемешивании роторной мешалкой с частотой $\omega = 500-600$ об/мин при температуре 70-80°C.

Приложение Б. Синтез и физико-химический анализ наночастиц $MgFe_2O_4$

Получение наночастиц $MgFe_2O_4$ проводился методом низкотемпературного горения с использованием в качестве топлива глицина. Расчет компонентов для синтеза осуществлялся в соответствии с реакцией:



Необходимое количества $Mg(NO_3)_2$ и $Fe(NO_3)_3$ были взяты в мольном соотношении Mg к Fe как 1:2, и растворены в 250 мл дистиллированной воды. Глицин для синтеза был взят в мольном соотношении глицина к нитратам металлов $n(Gly)/n(NO_3)=0,56$, что соответствует стехиометрическому соотношению. Полученную смесь механически перемешивали до полного растворения солей. Затем проводился нагрев раствора до его вскипания. После полного испарения жидкости происходило самовоспламенение смеси. В ходе реакции горения образовывался порошок бурого цвета, который затем механически измельчался и отправлялся на анализ.

Изучение фазового состава и определение размера наночастиц методом рентгенофазового анализа (РФА) осуществлялось путем построения дифрактограмм [135]. Съемку дифрактограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda=1,5046 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta^\circ$, равном $30\text{-}80^\circ$ с шагом сканирования $0,02^\circ$, время съемки в точке – 1.5 с. Условия съемки: ускоряющее напряжение – 35 кВ, ток – 30 мА. Обработка производилась в программном комплексе PDWin с базой данных порошковых дифрактограмм PDF 2. Расчет размера ОКР производился по величине уширения дифракционного максимума на половине высоты пика с использованием формулы Шеррера [136].

На рисунке Б.1 представлена дифрактограмма полученного образца. На ней присутствуют рефлексы характерные только для феррита магния, что свидетельствует о полном протекании реакции горения и формировании однофазного продукта. Значение размера ОКР, рассчитанное как среднее по всем имеющимся рефлексам, для полученной магний-железистой шпинели составляет $45\pm 4 \text{ nm}$. Небольшой разброс в значениях свидетельствует о формировании частиц, форма которых близка к изометрической.

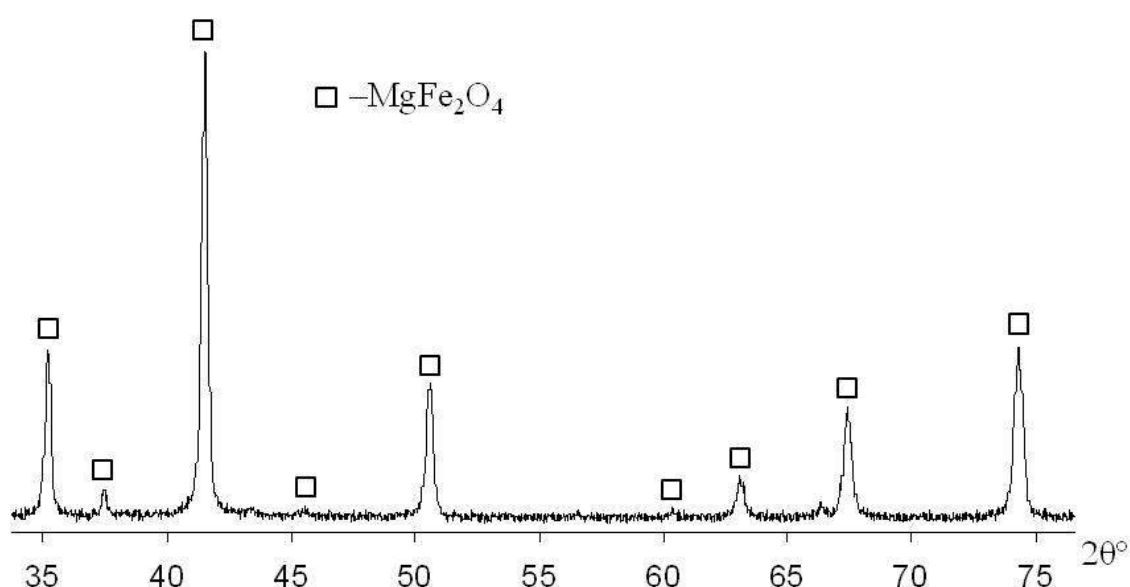


Рисунок Б.1. – Рентгеновская дифрактограмма образца MgFe_2O_4 , полученного методом глицин-нитратного горения.

Приложение В. Синтез и физико-химический анализ наночастиц MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Zn$)

Синтез ферритов осуществлялся по методу низкотемпературного горения аналогично получения феррита магния. Проводился физико-химический анализ образцов ферритов: рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ, сканирующая электронная микроскопия и ИК-спектроскопия.

Микроструктуру и элементный состав образцов, а также состав отдельных фаз определяли методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 модель FP 2012/12 со встроенной системой микрозондового анализа EDAX. На основании элементного анализа проведено сравнение экспериментальных данных с исходным молярным соотношением кобальта, никеля и цинка к железу. Результаты приведены в таблице В.1.

Таблица № В.1 – Состав полученных образцов наночастиц ферритов кобальта, никеля и цинка

Образец	Соотношение M:Fe (M = Co, Ni, Zn), % (мол)	
	В исходных компонентах	В продуктах по результатам РСМА
$CoFe_2O_4$	33,3 : 66,7	32,3 : 67,7
$NiFe_2O_4$	33,3 : 66,7	34,4 : 65,6
$ZnFe_2O_4$	33,3 : 66,7	31,8 : 69,2

Из полученных данных следует, что в условиях глицин-нитратного синтеза формируются стехиометрические шпинели [137], т.к. экспериментальные данные имеют незначительное отклонение от расчетного значения. Микрофотографии СЭМ показывают, что структура образцов кристаллическая, но с большими пустотами, которые образовались при газовыделении азота, кислорода и паров воды в ходе синтеза (рисунок В.1.). Наибольший объем пустот в частицах феррита никеля, наиболее плотные частицы в образцах феррита цинка.

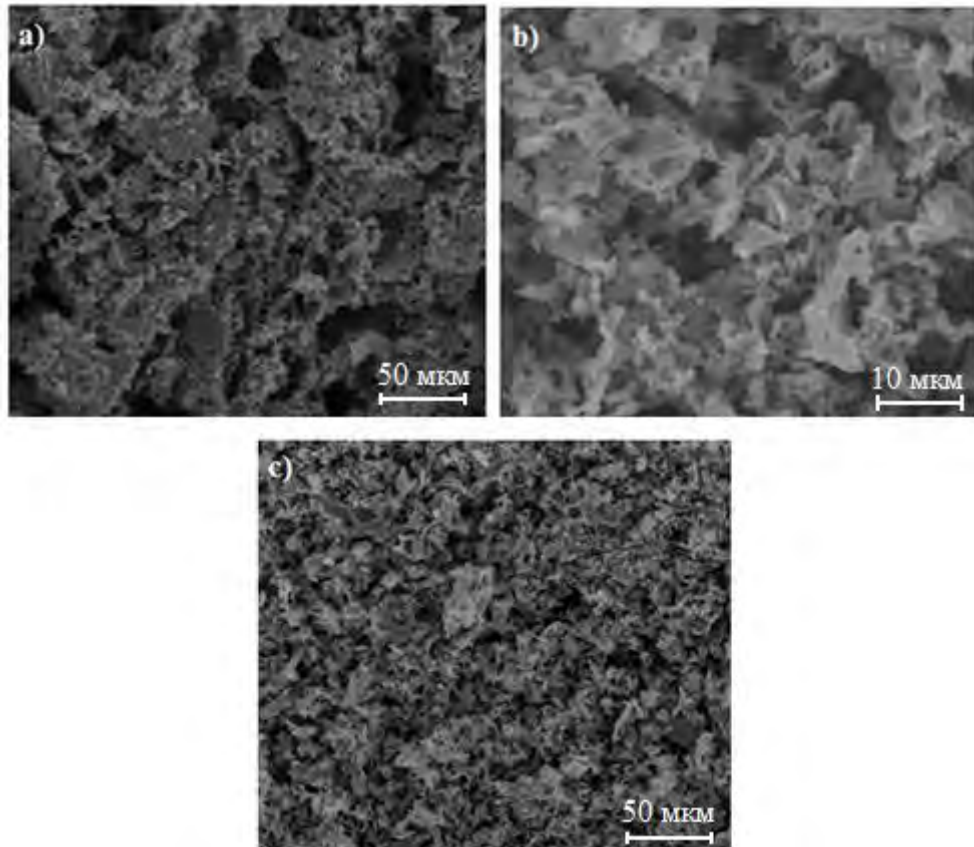


Рисунок В.1. – Результаты сканирующей электронной микроскопии: а) – феррита никеля, б) – феррита кобальта, в) – феррита цинка.

Фазовый состав полученных образцов определялся методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты РФА образцов ферритов (рисунок В.2.) подтверждают наличия у образцов структуры шпинели, что, в свою очередь свидетельствует об успешном синтезе желаемых ферритов. Высокая интенсивность и небольшая ширина пиков, позволяет сделать вывод о высокой кристаллизации всех трех образцов. По трем основным кристаллографическим направлениям $\{311\}$, $\{511\}$ и $\{440\}$ была выполнена оценка ОКР по формуле Шеррера. Полученные данные сведены в таблицу В.2.

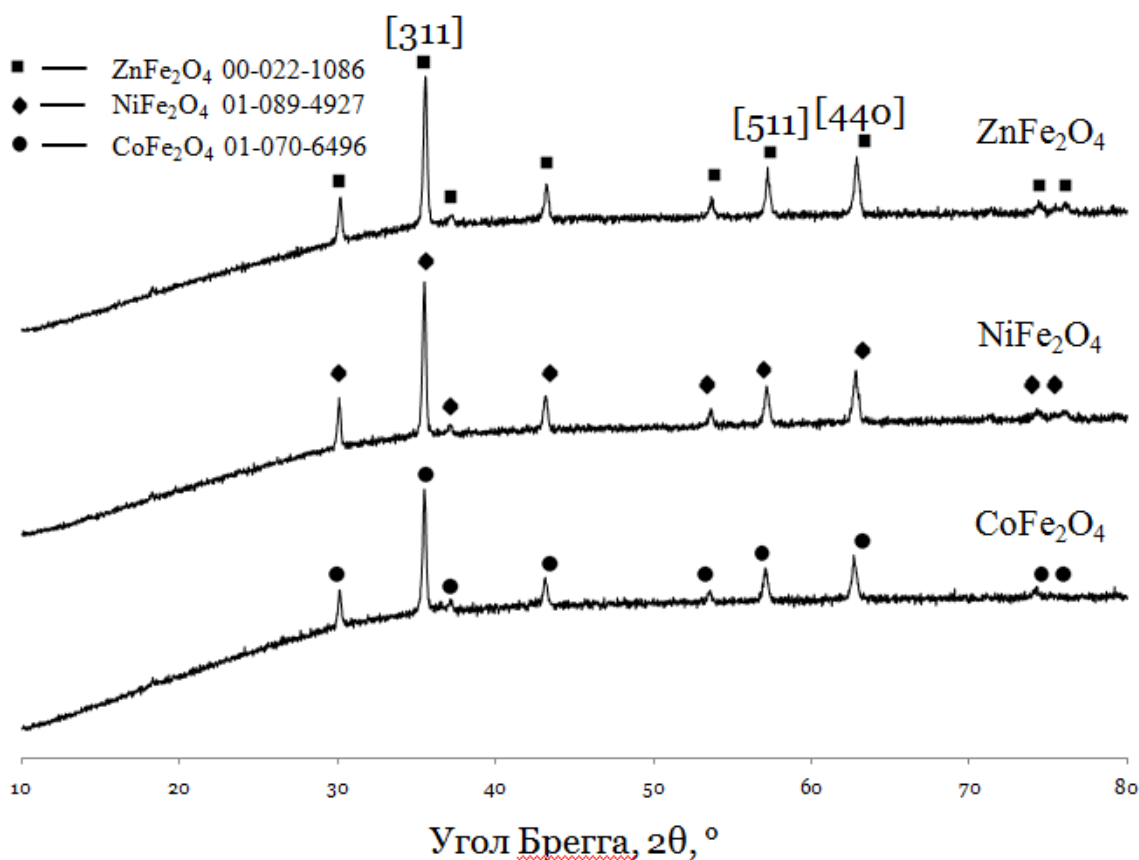


Рисунок В.2. – Результаты рентгенофазового анализа ферритов кобальта, никеля и цинка, полученных глицин-нитратным методом

Таблица № В.2 – Области когерентного рассеяния образцов наночастиц ферритов кобальта, никеля и цинка

Образец	[311] (нм)	[511] (нм)	[440] (нм)	ОКР _{ср.} (нм)
CoFe ₂ O ₄	26	31	27	28±2
NiFe ₂ O ₄	33	35	28	32±2
ZnFe ₂ O ₄	22	33	23	26±2

ИК-спектроскопия выполнялась на серийном спектрофотометре ФСМ-1202, сравнение полученных результатов производилось со стандартами в базе данных Zair. Результаты ИК-спектроскопии (рисунок В.3.) подтверждают данные рентгенофазового анализа о наличии в исследуемых образцах ферритов кобальта, никеля и цинка.

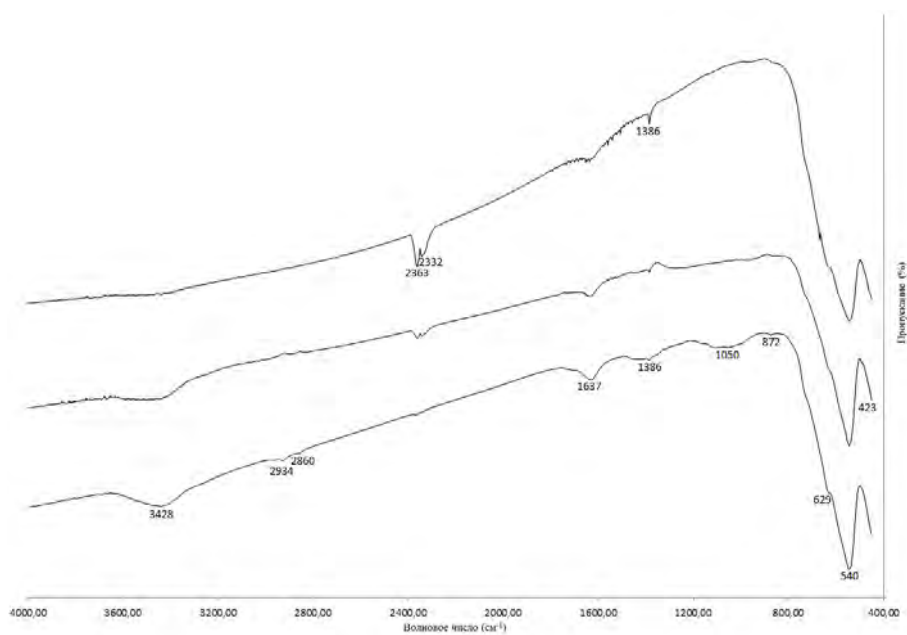


Рисунок В.3. – ИК-спектры ферритов кобальта, никеля и цинка.

Известно, что в спектрах большинства ферритов наблюдаются две полосы поглощения, обусловленные колебаниями, в области ниже 1000 см^{-1} . На полученных спектрах наблюдаются две полосы поглощения, соответствующие высокочастотным типам колебаний ν_1 и ν_2 , в областях $570\text{--}580\text{ см}^{-1}$ и $380\text{--}390\text{ см}^{-1}$, которые соответствует симметричным валентным и деформационным колебанию связи Fe–O, что характерно для всех ферритов [138] и является подтверждением получения ферритов кобальта, никеля и цинка. На спектрах наблюдаются слабые поглощения, соответствующие следам непрореагировавших нитратов металлов в ходе синтеза (1384 см^{-1} – валентные колебания в группе NO_3^{-2}) [139-140], и адсорбированной воды на образцах (3427 и 3438 см^{-1} – валентные колебания; 1637 , 1631 см^{-1} – деформационные колебания в молекулах воды).

Приложение Г. Синтез и физико-химический анализ наночастиц $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$

Для приготовления композитов использовался титанат бария марки НРВТ-1В производства Fuji Titanium (Япония) с диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 4400$. Для введения частиц CoFe_2O_4 титанат модифицировали формированием на его поверхности оболочки $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$. Слой феррита кобальтовой шпинели наносили золь-гель методом [141] посредством смешения порошка исходного титаната бария с кремнезолом, легированным CoO и Fe_2O_3 . Концентрацию легирующих компонентов выбирали из расчета получения покрытия трёх составов с массовым содержанием CoFe_2O_4 27%, 35% и 38,5%. Модифицированный наполнитель представляет собой гранулы титаната бария размером $R=300\text{-}400\text{нм}$, покрытые плёнкой кремнезоля, содержащего наночастицы феррит-кобальтовой шпинели.

Перед измерением магнитных и электрических свойств проводился комплексный физико-химический анализ образцов. Исследование фазового состава модифицированного наполнителя исследовали рентгенофазовым анализом. Анализ дифрактограммы позволяет сделать вывод о присутствии фазы CoFe_2O_4 , однако на фоне интенсивных пиков, характерных для BaTiO_3 , пики феррита кобальтовой шпинели слабые. Это может быть связано как с небольшим содержанием данной фазы в образцах, так и малым размером частиц, порядка 30-40 нм по результатам сканирующей электронной микроскопии (рисунок 2). Микрофотография феррит-кобальтовой оболочки на частице BaTiO_3 , представленная на рисунке Г.1. Из микрофотографии следует, что полученные золь-гель методом частицы феррита кобальтовой шпинели примерно одинакового размера (порядка 30 нм) и равномерно распределены в матрице SiO_2 .

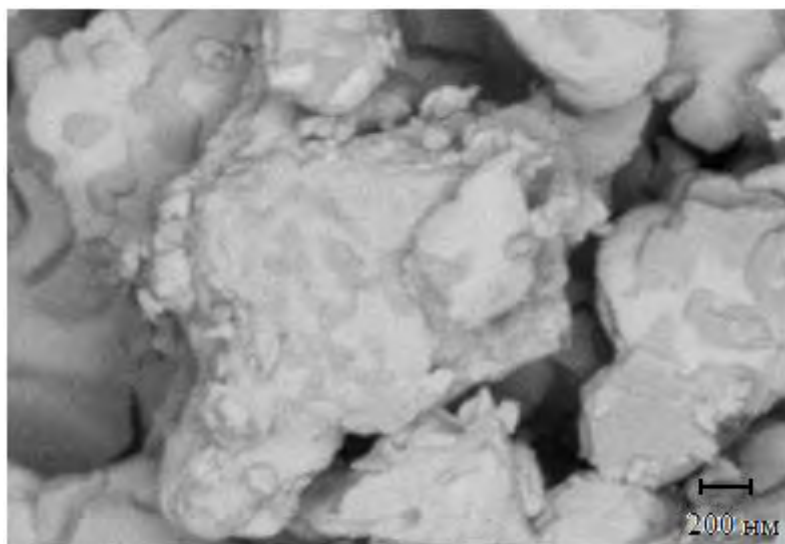


Рисунок Г.1. – Микрофотография образцов модифицированного BaTiO_3 феррит-кобальтовой шпинелью.

Для исследования электрических свойств системы $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ из нее была изготовлена композиционная пленка. Для ее создания использовали цианэтиловый эфир поливинилового спирта (ЦЭПС) в качестве полимерной матрицы вследствие высокого значения его диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 19$) [142]. Модифицированный наполнитель в расчетном количестве 1:1 диспергировали в 30%-растворе ЦЭПС 34 (Plastpolymer, Russia) в диметилформамиде, затем полученную смесь перемешивали и наносили на подложки методом литья через фильеру. Было изготовлено несколько серий образцов на основе модифицированного наполнителя, высушенного при воздействии магнитного поля (перпендикулярном плоскости образца) и в его отсутствии. В качестве образца сравнения использовали образец на основе BaTiO_3 (не модифицированный наполнитель).

Толщина слоев композитов после сушки составила около 200-300 мкм. Для измерения диэлектрических характеристик на поверхность исследуемых слоев были нанесены глицерин-натриевые контакты. По полученным значениям емкости, электропроводности и тангенса угла диэлектрических потерь на измерителе иммитанса E7-20 при температуре $T=298$ К были рассчитаны значения диэлектрической проницаемости.