

03;05;12

## О возможности магнитного упорядочения в коллоидных системах однодоменных частиц

© Ю.И. Диканский, Д.В. Гладких, С.А. Куникин, А.А. Золотухин

Ставропольский государственный университет,  
355009 Ставрополь, Россия  
email: GladkikhDV@mail.ru

(Поступило в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Представлены результаты наблюдений, подтверждающие возможность возникновения в магнитных коллоидах магнитного упорядочения. Проведен анализ условий возникновения намагниченных структурных образований в таких системах, приведены результаты исследования исходных образцов, в которых их можно создать, а также коллоидов с хорошо развитой системой намагниченных агрегатов.

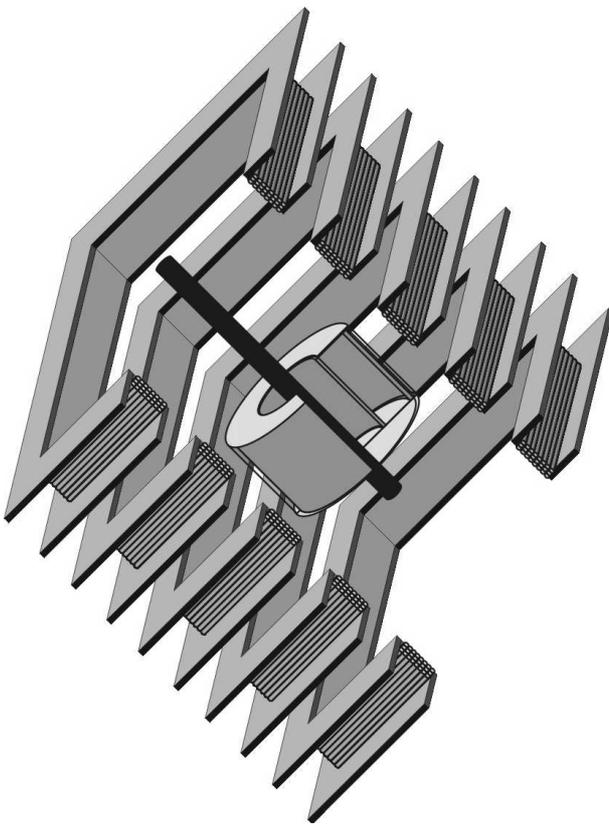
### Введение

Возможность возникновения дальнего магнитного порядка в системе коллоидных однодоменных частиц ранее рассматривалась в ряде работ [1–8], однако к настоящему времени этот вопрос еще остается недостаточно ясным. Согласно выводам теоретической работы [9], в ансамбле частиц, претерпевающих только магнитодипольные взаимодействия, реализация такого порядка не представляется осуществимой. Напротив, согласно результатам численного моделирования дипольных систем, осуществленного авторами [1,2], дипольные взаимодействия способны привести к формированию <ферромагнитной> фазы в виде доменной структуры с неоднородной намагниченностью. Аналогичные результаты получены аналитически в работах [3,4], а в [5] сообщается об обнаружении в магнитном коллоиде с частицами нитрида железа <ферромагнитных флуктуаций>. Вместе с тем авторами [6,7], на основе анализа известных и полученных ими результатов магнитных измерений различного типа ферроколлоидов, сделан вывод об отсутствии оснований для предположения о возможности спонтанного перехода в таких системах в магнитоупорядоченное состояние. Следует, однако, заметить, что магнитные коллоиды в отличие от идеализированного ансамбля дипольных частиц, являются более сложным объектом с полидисперсными частицами, способными под воздействием поля или других факторов, связанных с их коллоидным состоянием, образовывать сложные магнитоструктурные связи, оказывающие существенное влияние на процессы намагничивания таких систем. Это дает возможность допустить, что в структурных образованиях из коллоидных частиц может сохраняться намагничение, возникающее за счет взаимодействия частиц или действия внешних полей. Ранее в [8] нами сообщалось об обнаружении хорошо развитой системы намагниченных агрегатов, возникшей в магнитной жидкости (МЖ) на основе керосина при длительном ее хранении, в работе [10] приведена методика и определены условия их получения. В настоящей работе приводятся некоторые результаты исследования таких агрегатов, а также исходных магнитных жидкостей, в которых они возникают.

### Методика и техника экспериментальных исследований

Изучение структурных образований осуществлялось с помощью наблюдений в оптический микроскоп, снабженный катушками Гельмгольца для создания магнитного поля. Полученное изображение сканировалось на монитор компьютера для последующей обработки. Исследование намагниченности осуществлялось с помощью вибрационного магнетометра фонеровского типа, подробно описанного ранее в [11]. Начальный участок кривых намагничивания получали с помощью баллистического метода, при этом использовался вариант „включения-выключения“ поля в присутствии образца МЖ в измерительном контуре. Для этого измерительная ячейка помещалась в намагничивающую систему (рис. 1), создающую однородное магнитное поле. Она представляла собой кубическую катушку с пятисекционной обмоткой [12], с отношением числа витков  $19 : 4 : 10 : 4 : 19$ . Неоднородность поля в месте расположения витков измерительной ячейки не превышала 0.3%.

Измерительная ячейка представляла собой две катушки, вставленные одна в другую, с обмотками, соединенными навстречу друг другу. Длина катушек составляла 7 см, обмотка первой из них (большого диаметра) содержала 1177, а второй — 8030 витков медного провода диаметром 0.2 mm. При этом соблюдалось соотношение  $S_1 n_1 = S_2 n_2$ , где  $S_1, n_1, S_2, n_2$  — поперечное сечение и число витков первой и второй катушек соответственно. Измерительные катушки соосно надевались на кварцевую трубку с отводами для прокачивания воды для термостатирования. В кварцевую трубку вставлялся соосно контейнер с исследуемой магнитной жидкостью (длина контейнера 40 см, внутренний диаметр 0.69 см). Контроль температуры осуществлялся с помощью медь константановой термопары. Установка позволяла проводить исследование в интервале температур от 273 до 365 К, и в полях напряженностью от 10 А/м до 10 кА/м. Питание намагничивающей катушки осуществлялось с помощью источника постоянного тока GPR-7550D. Намагничивающая система устанавливалась вдоль земного



**Рис. 1.** Схематическое изображение намагничивающей системы для изучения начального участка кривой намагничивания.

меридиана с целью компенсации магнитного поля Земли, которая достигалась пропусканием через намагничивающую систему постоянного тока, создающего магнитный поток, равный и обратный по направлению земному. Изменение магнитного потока, пронизывающего витки измерительных катушек при выключении магнитного поля, определялось с помощью микровеберметра типа Ф199 (погрешность на самом чувствительном пределе не превышает 2.5%). Определение намагниченности данным методом производится по формуле

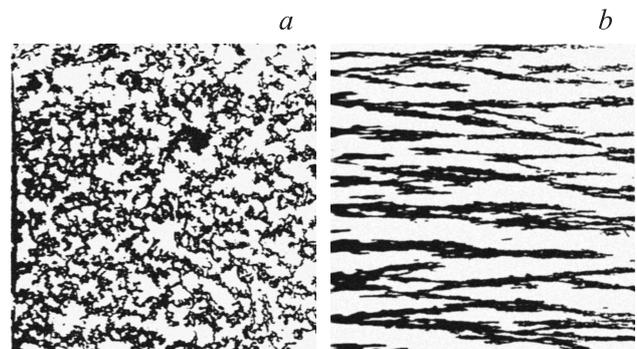
$$M = \frac{\Delta\Phi}{\mu_0 S_0 \Delta n},$$

где  $\Delta\Phi$  — изменение магнитного потока, пронизывающего измерительные катушки, при выключении поля,  $S_0$  — площадь поперечного сечения образца МЖ в контейнере,  $\Delta n = n_2 - n_1$ . Для измерения магнитной восприимчивости использовался мостовой метод [13].

## 1. Результаты и их обсуждение

Условия агрегирования в магнитных коллоидах определяются соотношением сил отталкивания и притяжения коллоидных частиц. Стабилизация наиболее распространенных коллоидов на основе керосина осуществляется за счет отталкивания сорбционно-соляватных оболочек, образованных длинноцепочечными молекулами

олеиновой кислоты. Притяжение частиц обусловлено магнитодипольными силами и силами Ван-дер-Ваальса. Если последние имеют изотропный характер, то эффективность магнитодипольного взаимодействия зависит от взаимного расположения моментов частиц. При этом оно характеризуется как непосредственно силами, так и их вращательными моментами. Изменение направления дипольного момента однодоменной частицы может быть реализовано за счет тепловых флуктуаций направления магнитного момента внутри частицы или поворота вследствие вращательной диффузии ее самой. Очевидно, преобладание той или иной ситуации должно оказывать влияние на процессы структурообразования, однако, обычно при теоретическом обосновании процессов агрегирования в магнитных коллоидах это не учитывается. Реальные магнитные коллоиды полидисперсны, они могут содержать как мелкие частицы, для которых характерен первый механизм релаксации (неелевский), так и более крупные частицы, магнитный момент которых можно считать при комнатных температурах жестко связанным с твердой матрицей. Благодаря стремлению создания устойчивых магнитных коллоидов в настоящее время разработаны технологии, позволяющие синтезировать такие системы с предельно малым размером частиц (меньше 8–9 nm), в которых направление магнитных моментов изменяется за счет тепловых флуктуаций. В случае коллоида с более крупными частицами (со средним диаметром более 10 nm) большая их часть может представлять собой жесткие магнитные диполи. Согласно результатам наших исследований, именно в таких коллоидах могут при определенных условиях возникать агрегаты, сохраняющие магнитный момент. Как правило, такие агрегаты обладают хорошо выраженной анизотропией формы, достаточно быстро реагируют на включение внешнего магнитного поля, а при его отсутствии ориентируются вдоль силовых линий магнитного поля Земли. В некоторых случаях такие агрегаты имеют нитевидную форму, при этом минимум магнитной энергии при отсутствии магнитного поля осуществляется за счет разветвления и переплетения агрегатов. Возникновение намагниченных агрегатов возможно при длительном (до нескольких десятков



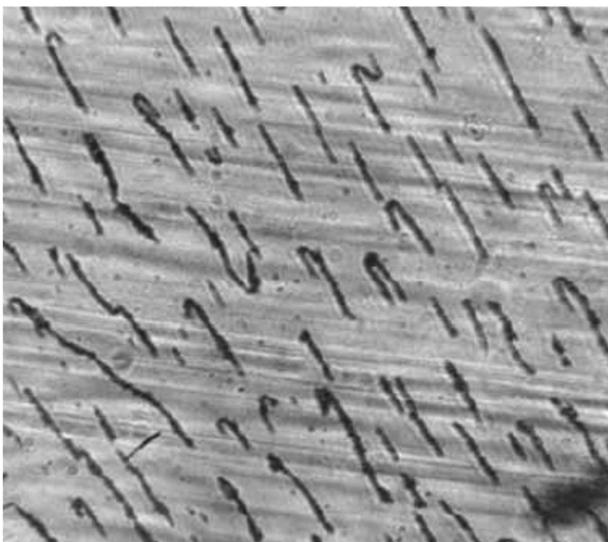
**Рис. 2.** Намагниченные агрегаты без (a) и при включении (b) магнитного поля, сформировавшиеся в магнитном коллоиде при его длительном хранении.

лет) хранения магнитных коллоидов с относительно большим значением среднего размера частиц, когда реализуется броуновский механизм магнитной релаксации. Кроме того, такие образования могут быть получены путем искусственного нарушения агрегативной устойчивости такого, первоначально однородного коллоида при добавлении коагуляторов (например, избытка олеиновой кислоты).

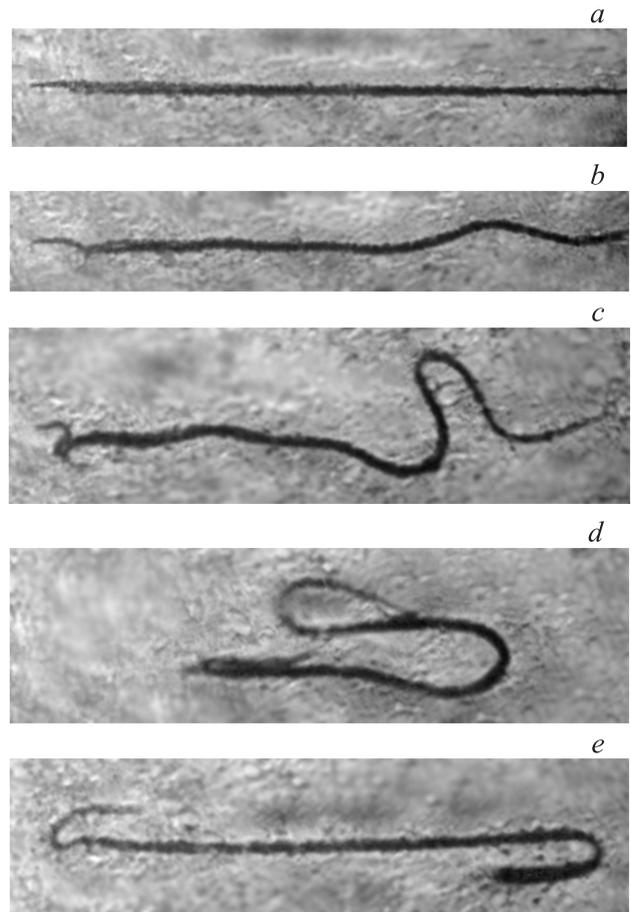
На рис. 2 показаны намагниченные агрегаты без (а) и при включении (b) магнитного поля, сформировавшиеся в магнитном коллоиде при его длительном хранении; на рис. 3 аналогичные агрегаты, полученные путем добавления в первоначально однородную МЖ, средний размер дисперсных частиц которой составлял 14 нм, избытка олеиновой кислоты.

Следует заметить, что отличительной особенностью намагниченных агрегатов является образование ими при воздействии внешнего магнитного поля достаточно длинных нитевидных структур. В некоторых случаях они могут обладать гибкостью, что приводит к интересным особенностям их движения при изменении направлении поля. В качестве примера на рис. 4 проиллюстрировано поведение червеобразного намагниченного агрегата при изменении направления внешнего магнитного поля (а - поле направлено справа-налево вдоль плоскости рисунка, b-e — положения агрегата через некоторые равные промежутки времени (около 1 с) после изменения направления поля на противоположное. Как можно видеть из рисунка, такой агрегат при изменении направления магнитного поля ведет себя подобно жидкому намагниченному объекту.

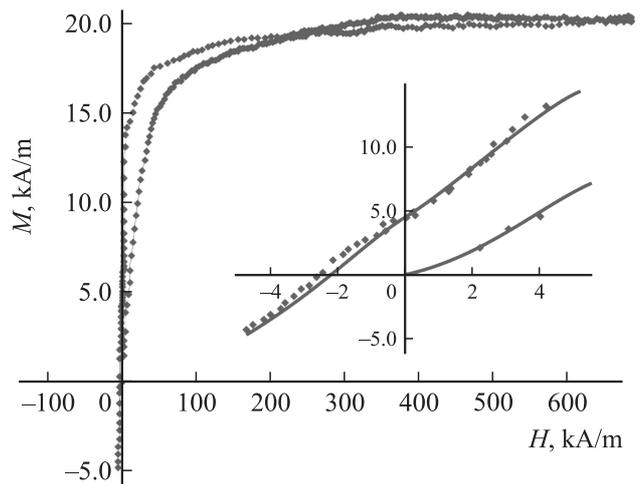
Исследование магнитных свойств образцов, использованных для получения намагниченных агрегатов, позволило сделать заключение, что составляющие их однодоменные дисперсные частицы являются магнитожесткими. Перевод их в пастообразное состояние за счет по-



**Рис. 3.** Агрегаты с отличным от нуля магнитным моментом в магнитном нанокolloиде при воздействии внешнего магнитного поля.

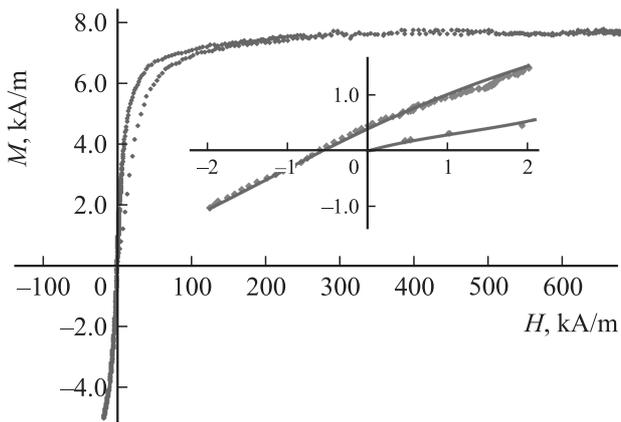


**Рис. 4.** Поворот намагниченного агрегата при изменении направления внешнего магнитного поля (пояснения в тексте).

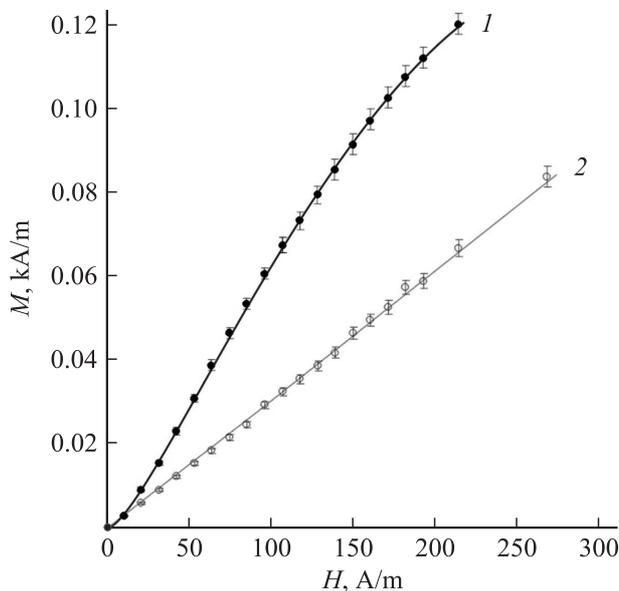


**Рис. 5.** Кривая намагничивания исходного образца (в котором впоследствии были получены намагниченные агрегаты) и увеличенное изображение начального участка.

вышения концентрации или введения полимеризующих добавок приводит к появлению петли гистерезиса на их кривых намагничивания (рис. 5).



**Рис. 6.** Кривая намагничивания образца с намагниченными агрегатами и увеличенное изображение начального участка.



**Рис. 7.** Начальный участок кривой намагничивания: 1 — МЖ с намагниченными агрегатами, 2 — МЖ на основе керосина с такой же объемной концентрацией.

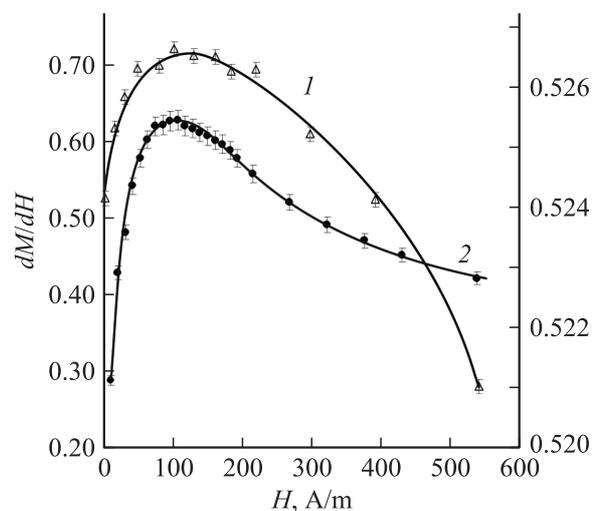
Кривые намагничивания образцов с хорошо развитой системой намагниченных агрегатов, также могут иметь гистерезисный характер (рис. 6).

Установлено, что начальный участок кривых намагничивания образцов с намагниченными агрегатами имеет перегиб в области небольших значений напряженности поля (рис. 7, кривая 1), чего никогда не наблюдалось ранее для однородных магнитных жидкостей (не имеющих агрегатов).

При этом он имеет большую крутизну, чем начальный участок кривой намагничивания магнитной жидкости с таким же содержанием магнитной фазы, но однородной по составу (рис. 7, кривая 2). Наличие перегиба на кривой намагничивания указывает на то, что зависимость средней магнитной восприимчивости (определенной как  $\chi = M/H$ ) от напряженности магнитного поля имеет

максимум в области перегиба. Такой же характер, как показали измерения в переменных полях при дополнительном воздействии постоянным полем, имеет и полевая зависимость действительной части магнитной восприимчивости, которая может быть идентифицирована как дифференциальная восприимчивость. На рис. 8 приведены зависимости дифференциальной (кривая 1) и средней магнитной восприимчивостей (кривая 2) от напряженности постоянного магнитного поля. Как видно из рисунка, наблюдается совпадение значений напряженности максимумов, при этом для дифференциальной магнитной восприимчивости, как и следовало ожидать, он более выраженный. Исследование зависимости дифференциальной восприимчивости от напряженности постоянного поля при различных значениях частоты измерительного поля показало независимость напряженности поля, соответствующей максимуму от частоты.

Очевидно, что перегиб кривой намагниченности и, как следствие, наличие максимумов полевых зависимостей восприимчивости обусловлены вкладом ориентационного вращения намагниченных агрегатов в общую намагниченность исследуемых сред. Действительно, как уже указывалось выше, под воздействием поля агрегаты начинают ориентироваться вдоль направления поля даже при небольших значениях его напряженности и объединяются в нитевидные структуры при дальнейшем его увеличении. Эти процессы и приводят к первоначальному увеличению магнитной восприимчивости. При достаточно сильных полях, когда все вытянутые агрегаты выстроятся вдоль поля, увеличение намагниченности системы обеспечивается за счет ориентации дисперсных частиц, составляющих агрегаты и находящиеся в омывающей их слабоконцентрированной фазе. В этом диапазоне напряженности поля магнитная восприимчивость, вследствие начавшегося насыщения намагниченности системы начинает уменьшаться. Как следует из выше приведенного объяснения причин максимумов зависимостей  $\chi(H)$ , предполагается, что исследуемые агрегаты



**Рис. 8.** Зависимости дифференциальной (1) и средней магнитной восприимчивости (2) от напряженности постоянного магнитного поля.

намагничены не до насыщения. Это было подтверждено измерениями магнитных моментов намагниченных агрегатов, с последующим определением намагниченности внутри агрегата. Оказалось, что определенная по магнитному моменту агрегата его намагниченность ниже, чем намагниченность насыщения исходной магнитной жидкости. Очевидно, этим объясняется и сравнительно небольшая остаточная намагниченность магнитной жидкости, содержащей такие агрегаты (рис. 6).

## 2. Заключение

Таким образом, можно заключить, что в магнитных коллоидах, представляющих полидисперсную систему стабилизированных дипольных коллоидных частиц, возможно образование агрегатов, имеющих отличный от нуля магнитный момент. Возникновение таких агрегатов в магнитной жидкости в течение длительного времени ее хранения может быть объяснено с позиций теории медленной коагуляции, при которой происходит ближняя фиксация дисперсных частиц на расстояниях, обеспечивающих эффективную корреляцию их моментов. Повидимому, это происходит при сближении частиц до расстояния, соответствующего первому минимуму энергии взаимодействия. При этом, как показали расчеты, процесс сближения, сопровождающийся перекрытием сольватных слоев, может длиться в течение времени, достаточном для осуществления корреляции моментов частиц, т.е. соизмеримым с характерным временем поворота одной дипольной частицы в магнитном поле другой. В результате этого, в такой магнитной жидкости развивается процесс медленной коагуляции с образованием коротких цепочечных структур из более или менее жестко связанных между собой дипольных частиц. Можно заключить, что необходимым условием образования таких агрегатов (имеющих отличный от нуля магнитный момент), является наличие жесткой связи магнитного момента дисперсной частицы с ее матрицей, в пользу чего можно отнести и тот факт, что образование таких агрегатов наблюдается в МЖ с относительно большим размером частиц. При достаточно высокой концентрации намагниченных агрегатов, они оказывают существенное влияние на магнитные свойства коллоидов. Отметим также, что большая величина магнитной восприимчивости коллоидов с крупными дисперсными частицами, возможно, обусловлена не только их размерами [7], но и образованием в них намагниченных агрегатов.

Как оказалось, МЖ, содержащие намагниченные агрегаты, могут успешно выступать в роли магниточувствительных сред для визуализации магнитной записи, полей магнитных головок и в дефектоскопии [14]. Так, например, с помощью таких МЖ удастся визуализировать запись на магнитных дисках, что дает возможность оценить ее качество с помощью последующих наблюдений в микроскоп или по исследованию дифракционной картины, возникающей при отражении лазерного луча от поверхности диска.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-90019-Бел\_а).

## Список литературы

- [1] *Wei D., Patey G.N.* // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 2043.
- [2] *Levesqye D., Weis J.J.* // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 49. P. 5131.
- [3] *Groh B., Dietrich S.* // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 57. P. 4535.
- [4] *Groh B., Dietrich S.* // Phys. Rev. E. 1996. Vol. 53. P. 2509.
- [5] *Mamiya H., Nakatani I., Furubayshy T.* // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. P. 6106.
- [6] *Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V.* // J. Magn. Magn. Mater. 1996. Vol. 161. P. 94.
- [7] *Пишеничников А.Ф., Лебедев А. В.* // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 2. С. 218–230.
- [8] *Диканский Ю.И., Балабанов К.А., Борисенко О.В., Киселев В.В.* // Магнитная гидродинамика. 1997. Т. 33. № 2. С. 243–245.
- [9] *Белобров П.И., Гехт Р.С., Игнатченко В.А.* // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 3. С. 1097–1108.
- [10] *Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закирян Р.Г., Нечаева О.А., Гладких Д.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 2. С. 161–166.
- [11] *Чечерников В.И.* Магнитные измерения. М.: МГУ. 1969. 388 с.
- [12] *Кифер И.И.* Испытания ферромагнитных материалов. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1962. 544 с.
- [13] *Куникин С.А., Гладких Д.В., Диканский Ю.И.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 41–44.
- [14] *Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Беджанян М.А.* Патент РФ №2375706. 2009.