УДК 537.312.8

О.А. ДОЦЕНКО, А.А. ПАВЛОВА, В.С. ДОЦЕНКО

# ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МНОГОФАЗНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ\*

В настоящее время магнитные жидкости (МЖ) применяются в различных областях науки и техники: космосе, медицине, геологии, биологии, автомобилестроении и др. Для изучения возможности использования МЖ в датчиках магнитного поля проведено исследование влияния внешнего магнитного поля на диэлектрическую проницаемость (ДП) образцов МЖ, состоящих из порошка наноразмерного магнетита, многостенных углеродных нанотрубок, глицерина и дистиллированной воды. Действительная часть ДП изменилась на 3.7 %, а мнимая часть ДП — на 0.5 % при приложении магнитного поля в случае  $H \parallel E$ . Полученные результаты показали, что исследуемую МЖ можно использовать в качестве индикатора магнитного поля или при разработке переменных конденсаторов.

Ключевые слова: магнитная жидкость, диэлектрическая проницаемость, магнитное поле.

#### Введение

Одной из первых обзорных работ о магнитных жидкостях является доклад для NASA [1], опубликованный в конце 60-х годов прошлого века, в котором были описаны способы получения МЖ на основе железа, а также их магнитные, электрические и физико-механические характеристики. С тех пор МЖ изучаются очень активно [2–10]. Причем в качестве наполнителей при изготовлении МЖ используют как порошки железа, так и других ферромагнитных веществ. Отличительным свойством магнитных жидкостей, по сравнению с другими известными магнитными системами, является свобода поступательного движения частиц магнитного наполнителя, которая может стать причиной структурных превращений, связанных с одновременным изменением характера магнитного упорядочения и пространственного расположения частиц в несущей жидкости. Наблюдаемые в МЖ магнитомеханические, магнитооптические и электрофизические явления во многом определяются свойствами малых частиц наполнителя, их взаимодействием во внешних полях и структурным состоянием системы. Связь макроскопических свойств вещества с его микроскопическими характеристиками является одним из основных вопросов физики жидких дисперсных систем.

Магнитные жидкости представляют собой устойчивые многофазные коллоидные системы стабилизированных высокодисперсных частиц магнитного материала (наполнителя) в жидкой среде-носителе. Свойства МЖ определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов (твердой фазы, жидкости-носителя и стабилизатора), варьируя которыми, можно в довольно широких пределах модифицировать физико-химические параметры МЖ для решения множества научных и технических задач. Диапазон применения МЖ очень широк. Они используются в разных областях науки и техники: в космосе и медицине, для сепарации руд, в методах неразрушающего контроля, в магнитожидкостных уплотнителях, для получения магнитных сорбентов и т.п. [6–10].

На начальных этапах развития науки о МЖ ожидалось, что данные вещества окажутся средой, электрическими и магнитными свойствами которой можно будет управлять с помощью внешних электромагнитных полей. На данный момент времени получено довольно успешное управление магнитными свойствами МЖ [11], а изменение электрических свойств при внешнем воздействии не является достаточно заметным. Для возможности управления электрическими свойствами МЖ на её основе можно изготовить композиционную среду, электрическими свойствами которой можно будет управлять. Так, в работе [12] рассматривается влияние внешнего магнитного поля на МЖ с графитовым наполнителем. Показано, что при воздействии внешнего магнитного поля происходит изменение емкости и проводимости измерительной ячейки.

<sup>\*</sup> Исследование проведено в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

В связи с этим целью данного исследования было изучение влияния внешнего магнитного поля на электрофизические характеристики магнитной жидкости, в которую добавлены углеродные нанотрубки, а именно исследование возможности управления диэлектрической проницаемостью данных веществ внешним магнитным полем.

#### Основная часть

Получение МЖ до сих пор является трудной задачей, так как при производстве необходимо подобрать такое сочетание размера/массы частиц наполнителя и вязкости несущей жидкости, чтобы не происходила седиментация магнитных частиц. Добавление многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в небольших количествах позволяет увеличить вязкость МЖ.

## Описание исходных компонентов и установок

В данной работе рассматривается многокомпонентная композиционная среда, состоящая из порошка тонера HP-1010 (Hewlett-Packard Company, Тайвань), многостенных углеродных нанотрубок МУНТ-2 (Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск), глицерина («Галенофарм», г. Санкт-Петербург) и дистиллированной воды (НПО «Микроген», г. Томск).

Для изготовления образцов МЖ в качестве магнитного наполнителя был взят тонер для лазерных принтеров марки HP-1010. По данным дифракционной рентгеноскопии (рис. 1), интенсив-

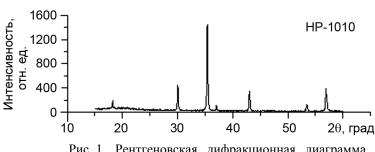


Рис. 1. Рентгеновская дифракционная диаграмма порошка тонера HP-1010

ность пика отражения максимальна для угла  $2\theta = 35.38^\circ$ . Это соответствует составу  $Fe_3O_4$ . То есть тонер представляет собой порошок магнетита  $Fe_3O_4$ , покрытый слоем аморфного углерода (дополнительные пики малой интенсивности на рис. 1). Размер частиц магнетита 200 нм. Наличие слоя углерода на поверхности не позволяет частицам магнетита агрегатировать при производстве МЖ в лабораторных условиях.

Измерение начальной кривой удельной намагниченности порошка наполнителя показало, что данный материал имеет намагниченность насыщения  $42.45~\Gamma c \cdot cm^3/\Gamma$  и остаточную намагниченность  $2.08~\Gamma c \cdot cm^3/\Gamma$ .

МУНТ с диаметром  $d \approx 9.4$  нм получены газофазным осаждением этилена в присутствии  $FeCo/Al_2O_3$  катализатора в Институте катализа CO PAH [13].

Рентгеноструктурный анализ состава магнитного наполнителя проводился на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD 6000.

Для измерения спектров диэлектрической проницаемости мостовым методом в диапазоне частот  $20~\mathrm{k\Gamma ц}-2~\mathrm{M\Gamma ц}$  использовался универсальный измеритель LCR Agilent E4980A. Измерительной ячейкой являлся дисковый конденсатор с медными электродами. Диаметр конденсатора равен  $15~\mathrm{mm}$ , расстояние между пластинами  $1.9~\mathrm{mm}$ . Пересчет измеренных значений ёмкости и сопротивления в диэлектрическую проницаемость проводился по формулам

$$\varepsilon' = C/C_0$$
,  $\varepsilon'' = 1/\omega C_0 R$ ,

где  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  — действительная часть диэлектрической проницаемости;  $C_0$  — емкость пустого конденсатора; C — емкость заполненного конденсатора; R — сопротивление образца.

### Изготовление образцов

Главным требованием было получение устойчивого образца магнитной жидкости. Для проведения измерений требовалось получить раствор МЖ, который бы сохранял коллоидные свойства по крайней мере 1 ч, так как для проведения измерений электромагнитных параметров требуется от 5 до 10 мин, а для подготовки образца к измерениям — около 20 мин. Жидкость-носитель, поверхностно-активное вещество (ПАВ) и магнитный наполнитель взвешивались на весах Shimadzu AUX — 320 с точностью  $\pm 5$  мг. После этого наполнитель соединялся с ПАВ и тщательно перемешивался. Полученная взвесь разбавлялась жидкостью-носителем (дистиллированной водой) и ме-

ханически размешивалась до получения коллоидного раствора. Массовое процентное содержание смеси глицерина с водой и тонера составляло 70: 30 соответственно. Массовое соотношение глицерина и воды было 50: 50. МУНТ добавлялись в приготовленный образец магнитной жидкости. Содержание МУНТ не превышало 1 вес. %. Добавление трубок позволяет увеличить вязкость МЖ. Полученный образец устойчив в течение 5 ч, что дает возможность провести целый ряд измерений, лишь механически перемешивая его перед использованием.

## Результаты и их обсуждение

Было проведено исследование влияния внешнего магнитного поля на ёмкость измерительного конденсатора с образцом магнитной жидкости (рис. 2). Оказалось, что зависимость имеет нелинейный характер как при параллельном, так и при перпендикулярном расположении линий напряженности внешнего магнитного поля и электрического поля внутри конденсатора. Причем при значении  $H=0.9~{\rm k}$  и выше ёмкость не изменяется – происходит её насыщение. Это вызвано тем, что в отсутствии магнитного поля частицы внутри образца расположены хаотически, а при приложении поля  $H \parallel E$  выстраиваются от одного электрода к другому вдоль силовых линий магнитного поля, образуя цепочки, которые «замыкают» электроды между собой и в измерительной ячейке появляются так называемые «мостики проводимости». Как только все частицы порошка приходят в такое состояние, происходит насыщение значения ёмкости. Данное объяснение согласуется с результатами работы [14]. При приложении поля  $H \perp E$  магнитные частицы располагаются параллельно электродам, образуя «параллельно включенные» конденсаторы, что в конечном итоге уменьшает значение ёмкости. Также необходимо учесть, что при приложении внешнего поля изменяется вязкость МЖ в направлении, перпендикулярном приложенному полю.

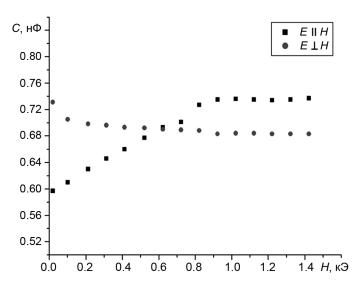


Рис. 2. Зависимость емкости измерительного конденсатора от величины магнитного поля

Введение в состав магнитной жидкости МУНТ до 1 вес. % приводит к росту диэлектрической проницаемости (ДП) практически по линейному закону. Это увеличение ДП качественно соответствует результатам, полученным на твердых композитах из полимеров и МУНТ, и вызвано образованием проводящих каналов, соединяющих пластины конденсатора. При дальнейшем увеличении концентрации МУНТ происходит сильное увеличение вязкости, и образец уже нельзя отнести к жидкости.

Было проведено исследование влияния магнитного поля на электрофизические характеристики МЖ с углеродными нанотрубками. Величина приложенного магнитного поля составляла 1 кЭ. На рис. 3 приведены результаты исследования частотной зависимости комплексной ДП мостовым методом. После каждого изменения направления магнитного поля выдерживалось время 15 мин для уменьшения влияния переходных процессов на полученный результат.

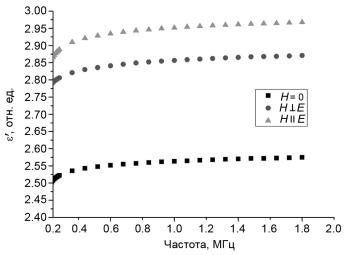


Рис. 3. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости МЖ

При данном содержании углеродных нанотрубок большее увеличение диэлектрической проницаемости произошло при  $H \parallel E$ , что объясняется тем, что нитевидные образования из магнитных частиц, выстраиваясь перпендикулярно пластинам, заставляют МУНТ ориентироваться преимущественно в этом же направлении. Когда силовые линии магнитного и электрического полей параллельны, то вероятность образования проводящих каналов возрастает, что приводит к возрастанию значений величины ДП. Видно также, что ДП при наложении магнитного поля в обоих направлениях растет. Но в случае, если силовые линии магнитного поля параллельны электрическим силовым линиям, величина действительной составляющей становится больше, чем при перпендикулярном. Этот эффект превосходит погрешность измерения ДП, которая составляет величину порядка 2 %.

В случае  $H \perp E$  МУНТ образуют упорядоченную структуру, параллельную пластинам конденсатора, и вероятность образования проводящих каналов от пластины к пластине уменьшается. Различие между значениями  $\varepsilon'$  не очень большое, что говорит о неполном упорядочении расположения МУНТ в МЖ, а лишь о появлении преимущественного направления. Проводящие каналы образуются в обоих случаях, но вероятность их появления при параллельности силовых линий возрастает. На этот результат оказывает влияние и разная вязкость МЖ относительно силовых линий, и инерционность МУНТ.

Для большей наглядности полученных результатов и оценки эффективности воздействия магнитного поля построены зависимости относительных изменений мнимой и действительной составляющих ДП. На рис. 4 № 1 обозначен образец МЖ без добавления углеродных нанотрубок, № 2 — образец МЖ с добавлением углеродных нанотрубок.

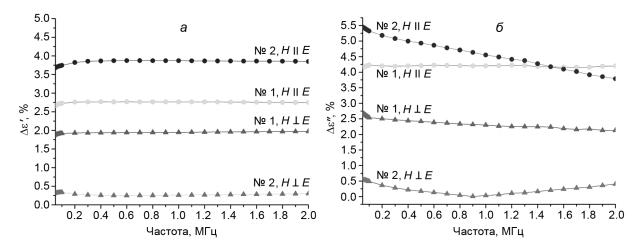


Рис. 4. Частотная зависимость относительного изменения действительной (a) и мнимой  $(\delta)$  части диэлектрической проницаемости МЖ

Видно, что действительная составляющая диэлектрической проницаемости растет при приложении магнитного поля, силовые линии которого параллельны силовым линиям электрического

Добавление нанотрубок приводит к увеличению действительной части ДП на 3.7 % при приложении магнитного поля, параллельно электрическому, и на 0.5 % – при перпендикулярном приложении магнитного поля относительно электрического. Еще больший эффект отмечается для мнимой составляющей. Наличие МУНТ приводит к появлению проводимости «металлического» типа, когда мнимая составляющая ДП уменьшается с увеличением частоты электромагнитного поля. Такое поведение мнимой составляющей подтверждает наше предположение о возрастании проводящих каналов в МЖ с МУНТ при параллельности силовых линий полей.

#### Выводы

В результате проведенного исследования были получены устойчивые образцы МЖ и измерены их электрофизические характеристики. Показано, что ёмкость конденсатора, между обкладками которого находится магнитная жидкость с углеродными нанотрубками, изменяется в зависимости от направления приложенного магнитного поля. Это объясняется ростом вероятности образования проводящих каналов между обкладками, а значит, и ростом диэлектрической проницаемости при параллельности силовых линий магнитных и электрических полей.

Авторы выражают благодарность за помощь при изготовлении измерительной ячейки доценту Евгению Юрьевичу Коровину и лаборанту Александру Анатольевичу Тарасову. Материалы для исследования были любезно предоставлены Григорием Евгеньевичем Кулешовым, директором ООО «Радиозащита Т».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kaiser R. and Rosensweig R.E. Study of Ferromagnetic Liquid. Lowell: AVCO Corp., 1969. 102 p.
- Соколов В.В., Эминов П.А., Фотов К.Н. // Изв. вузов. Физика. 2010. Т. 53. № 7. С. 68–
- 3. Goharkhah M., Salariana A., Ashjaee M., and Shahabadi M. // Powder Technol. - 2015. -V. 274. - P. 258-267.
- Felicia L.J. and Philip J. // Am. Chem. Soc. 2015. V. 31. P. 3343-3353.
- Yiwang B., Danyu J., Li T., and Jianghong G. // Key Eng. Mater. 2011. V. 492. P. 287-290.
- Фертман В. И. Магнитные жидкости. Минск: Высшая школа, 1988. 184 с.
- Mukherjee P.K. // J. Mol. Liquids. 2015. V. 206. P. 207-212.
- Zhu T., Cheng R., Liu Y., et al. // Microfluid. Nanofluid. 2014. V. 17. P. 973-982. Andreu I., Natividad E., Solozábal L., and Roubeau O. // JMMM. 2015. V. 380. -P. 341-346.
- 10. Turcu R., Craciunescu I., Gramus V.M., et al. // JMMM. 2015. V. 380. P. 307-314.
- 11. Еремин В.В., Дроздов А.А. Нанохимия и нанотехнологии: учеб. пособие. М.: Дрофа, 2009. 25 с.
- 12. Мкртчян Л.С., Закинян А.Р., Голота А.Ф., Ищенко В.М.// Научный журнал КубГАУ. 2012. № 75(01). С. 1—12.
- 13. Многослойные углеродные нанотрубки. URL: http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION ID=1513 (Дата обращения 15.05.2015).
- 14. Бхавсар Р., Вайдья Н.И., Гангули П. и др. // Нефтегазовое обозрение. 2008. Т. 20. № 1. C. 38-49.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Поступила в редакцию 14.07.17. г. Томск, Россия