

## Литература

1. Murav'ev V. V., Volkova L. V., Gromov V. E., Glezer A. M. Estimation of the Residual Stresses in Rails Using Electromagnetic-Acoustic Introduction-Reception of Waves // Russian Metallurgy (Metally). V. 2016. No. 10. P. 1002—1005.
2. Murav'ev V. V., Volkova L. V., Platunov A. V., Kulikov V. A. An Electromagnetic-Acoustic Method for Studying Stress-Strain States of Rails // Russian Journal of Nondestructive Testing. 2016. V. 52. No. 7. P. 370—376.
3. Куликов В. А. Технические средства оценки давности наступления смерти человека тепловым методом: монография. Ижевск: ИЖГТУ, 2012.

4. Куликов В. А., Никитин К. А. Моделирование ПИД-регулятора температуры для источника теплового потока // Вестник Ижевского государственного технического университета имени М. Т. Калашникова. 2013. № 2 (58). С. 98—102.

5. Куликов В. А., Никитин К. А., Рогожников М. А. Сравнение П, PI и PID регуляторов температуры лабораторного источника теплового потока // Инф. технологии в науке, промышленности и образовании: Сб. тр. регион. науч.-техн. очн.-заочн. конф. 18 мая 2013 г. Ижевск: ИЖГТУ, 2013. С. 210—215.

6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013617930 от 08.07.2013 / Программа построения электротепловых моделей осесимметричных объектов / А. А. Филиппов, К. А. Никитин, В. А. Куликов.

Дата принятия: 05.09.2016.

**ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ**

53.082.79

## Измерение магнитной восприимчивости и константы Кюри коллоидных растворов в феррофлюидных ячейках методом ядерного магнитного резонанса

В. В. ДАВЫДОВ<sup>1, 2, 3</sup>, Н. С. МЯЗИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. профессора М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия,

<sup>3</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, р.п. Большие Вязёмы, Московская обл., Россия, e-mail: davydov\_vadim66@mail.ru

Предложен новый метод определения магнитной восприимчивости и константы Кюри различных коллоидных растворов в герметичных стеклянных объемах (феррофлюидных ячейках) с погрешностью не более 1,0 % даже при малой толщине слоя раствора. Показано, что для исключения изменения константы Кюри при увеличении температуры ячейки необходимо интенсивное перемешивание раствора.

**Ключевые слова:** магнитная восприимчивость, константа Кюри, ядерный магнитный резонанс, коллоидный раствор, магнитное поле, линия нутации.

*New method of determining the magnetic susceptibility and the Curie constant with error of no more than 1,0 % for various colloidal solutions in sealed glass volumes (ferrofluid cell) is considered. It is shown that to exclude changes in the Curie constant as the temperature increases, the cells need intensive stirring the solution.*

**Key words:** magnetic susceptibility, Curie constant, nuclear magnetic resonance, colloidal solution, magnetic field, nutation line.

В настоящее время магнитные жидкости широко применяются в различных областях науки и техники. При использовании магнитных жидкостей, например, в датчиках угла наклона, акселерометрах, термомагнитных системах охлаждения термоядерных реакторов и других приборах требуется информация о намагниченности насыщения, магнитной восприимчивости  $\chi$  и константе Кюри  $C$  этих жидкостей. Для измерения значений  $C$ ,  $\chi$  с погрешностью не более 1 % раз-

работано множество методов [1—6]. Однако, если магнитная жидкость изготовлена на основе коллоидного раствора и находится в герметичном стеклянном объеме (феррофлюидной ячейке), возникают трудности с определением указанных величин, особенно для объема в виде прямоугольного параллелепипеда. Получить погрешность измерений не более 1 % достаточно сложно, так как данные о применяемых комбинационных коллоидных растворах могут быть со-

временем утрачены, что может привести к некорректным результатам расчёта  $C$ ,  $\chi_k$ . При разработке, например, оптических модуляторов на основе феррофлюидных ячеек не обойтись без данных о зависимости восприимчивости  $\chi_k$  от температуры  $T$ . По этим зависимостям определяются оптимальные значения амплитуды и периода модуляции магнитного поля, действующего на феррофлюидную ячейку. Указанные данные также требуются при исследовании пространственной структуры магнитных полей томографов и спектрометров с использованием регистрации дифракционных изображений лазерного излучения, прошедшего через размещённую в магнитном поле этих приборов ячейку или отражённого от неё.

Широкое распространение феррофлюидных ячеек с коллоидными растворами обуславливает большой диапазон вариаций их геометрических размеров. Для ячеек цилиндрической формы высота  $h_u$  может изменяться от 4 до 20 мм, а диаметр основания — от 20 до 200 мм. Для ячеек в форме прямоугольного параллелепипеда размеры основания изменяются в пределах 3—120 мм, а высота  $h_n = 10 \dots 100$  мм. Это значительно ограничивает области применения большинства методов с использованием индукционных катушек, так как для каждой ячейки требуются «индуктор» и расчёт коэффициента его заполнения и т. д. Трудности возникают при измерении зависимости  $\chi_k(T)$  в диапазоне 303—323 К, когда феррофлюидная ячейка имеет вид прямоугольного параллелепипеда с большим основанием и малой высотой. В исключительных случаях при контроле качества изготовления магнитных систем различных спектрометров и релаксометров, например, на основе ядерно-магнитного резонанса

(ЯМР), в которых используется специализированный блок для разогрева исследуемых сред до 500 К, необходимо определять зависимость  $\chi_k(T)$  при температуре 323—363 К с погрешностью не более 1 %. При таких температурах процесс измерения  $\chi_k$  значительно усложняется. Таким образом, актуальной является разработка надёжного метода измерений магнитной восприимчивости  $\chi_k$  при  $T = 283 \dots 363$  К и константы Кюри коллоидных растворов в феррофлюидных ячейках различных конфигурации и размеров. Одним из возможных вариантов может быть разработанный метод на основе ЯМР в текущей жидкости.

**Экспериментальная установка и метод измерения.** На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки для измерения значения  $\chi_k$  коллоидного раствора в феррофлюидной ячейке нутационным методом [7, 8]. Намагниченная жидкость из магнита-поляризатора 3 по соединительному участку трубопровода поступает в катушку нутации 8. Внешний диаметр соединительного трубопровода  $d_t = 3$  мм (внутренний 1,5 мм). Катушка нутации 8 размещается в электромагните 6, индукция  $B_0$  которого изменяется в диапазоне  $0,0081 \dots 1,4072$  Тл с неоднородностью не более  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  при расстоянии между полюсами  $r = 40$  мм (диаметр полюсов  $d_n = 150$  мм). Расстояние между полюсами используемого электромагнита можно варьировать от 4 до 160 мм. Для изменения неоднородности магнитного поля между полюсами применяются регулировочные винты 5 и корректирующие катушки 22. С помощью электромагнита устанавливается значение индукции  $B_0$  поля в коллоидном растворе, принадлежащее участку кривой намагниченности с максимальной крутизной склона. Кроме того, при изменении температуры раствора не должно происходить его насыщения в магнитном поле с индукцией  $B_0$  [4, 6].

В катушке нутации 8 под действием напряжённости  $H_1$  изменяется ориентация вектора  $\mathbf{M}$  намагниченности ядерных моментов текущей жидкости относительно направления постоянного магнитного поля напряжённостью  $H_n$ , т. е. достигается инверсия намагниченности [1, 4, 7—9]. Это изменение ориентации вектора  $\mathbf{M}$  после прохождения жидкостью соединительного участка 10 трубопровода фиксируется катушкой 11 регистрации ЯМР-сигнала по модуляционной методике [7, 10, 11]. Амплитуда  $U_c$  регистрируемого инвертируемого ЯМР-сигнала достигает максимального значения, когда частота  $f_n$  радиополя  $H_1$  (нутации) совпадает с частотой  $f_0$  магнитного поля с индукцией  $B_0$ , в котором находится катушка нутации [1, 4, 7—9, 11]:

$$f_n = \gamma B_0 / (2\pi),$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение ядер.

Точность измерения частоты  $f_n$  зависит от отношения сигнал—шум регистрируемого ЯМР-сигнала и шири-

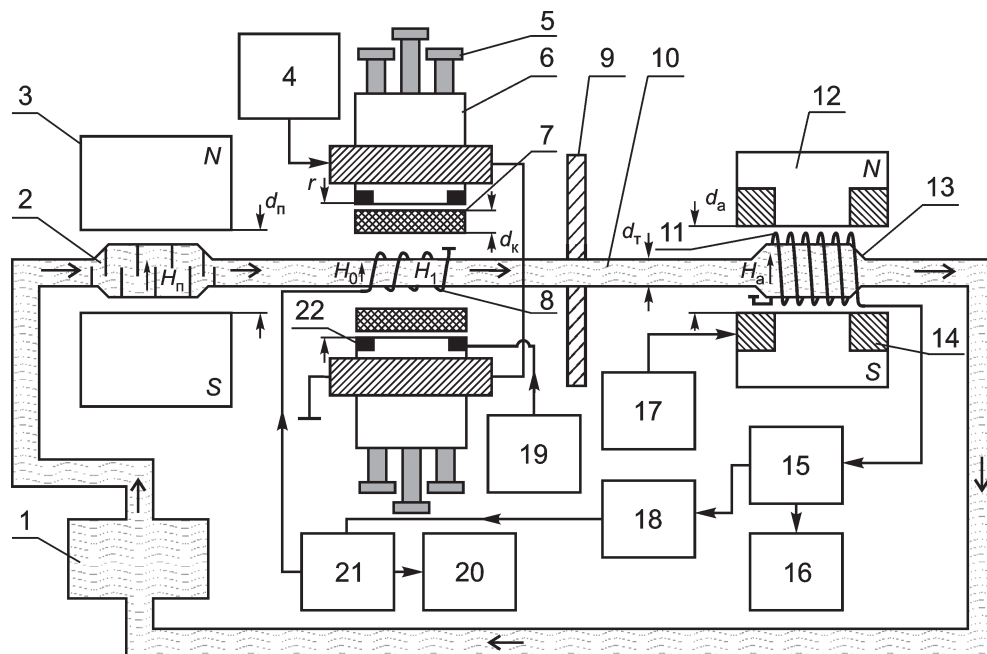


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной установки:

1 — помпа; 2, 3 — сосуд-поляризатор и магнит-поляризатор; 4 — источник питания электромагнита 6 с катушками индуктивности; 5 — регулировочные винты; 7 — ячейка с коллоидным раствором; 8 — катушка нутации; 9 — магнитный экран; 10 — соединительный участок трубопровода; 11 — катушка регистрации; 12, 13 — магнит-анализатор и сосуд-анализатор; 14 — катушки модуляции поля магнита-анализатора; 15 — устройство регистрации ЯМР-сигнала; 16 — осциллограф; 17, 21 — радиочастотные генераторы; 18 — устройство управления и обработки ЯМР-сигнала; 19 — источник питания корректирующих катушек 22; 20 — частотомер

ны линии нутации  $\Delta f_H$  — неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации [7—9, 12]. Длина и диаметр катушки нутации составляют 3 и 6 мм, соответственно. Для размещения между полюсами электромагнита феррофлюидных ячеек 7 — контейнеров с коллоидным раствором, предварительно разогретых в термостате до  $T \leq 363$  К, была разработана конструкция из немагнитного материала с низкой теплопроводностью. Между ячейками и корпусом конструкции установлены специализированные прокладки из высокотемпературных керамических волокон толщиной 3 мм [13]. При таком размещении предварительно разогретых ячеек между полюсами электромагнита удалось минимизировать влияние температуры ячеек на температуры катушки нутации и полюсов магнита при измерении магнитной восприимчивости  $\chi_k$  коллоидного раствора. Для ячеек цилиндрической формы с диаметром основания  $d_u = 150$  мм, высотой  $h_u = 30$  мм и толщиной стенок 1 мм (при температурах окружающей среды  $T_{окр} = 298$  К и разогрева ячеек  $T = 363$  К) изменение температуры между полюсами магнита в зоне размещения катушки нутации составило  $\Delta T_H = 1,6$  К. Уменьшение размеров ячеек и температуры их разогрева приводит к уменьшению  $\Delta T_H$  в зоне размещения катушки нутации.

В разработанной конструкции основания феррофлюидных ячеек располагаются параллельно полюсам электромагнита и оси катушки нутации, по которой направлено поле  $H_1$ . Центры полюсов магнита, оснований ячеек и катушки нутации находятся на одной прямой. При размещении ячеек с коллоидным раствором в воздушном зазоре электромагнита магнитное поле в зоне расположения катушки нутации изменяется на некоторое значение  $\delta H_k$ , зависящее и от толщины  $d_k$  слоя раствора, и от восприимчивости  $\chi_k$ . Регулируемыми винтами и корректирующими катушками неоднородность магнитного поля в этой зоне подстраивается по минимуму ширины линии нутации  $\Delta f_H = f_2 - f_1$ . На рис. 2 в качестве примера представлены линии нутации (зависимости амплитуды  $U_c$  регистрируемого ЯМР-сигнала от частоты  $f_H$ ) при размещении между полюсами электромагнита ячеек с коллоидным раствором с различной толщиной слоя. В эксперименте используется коллоидный раствор в воде однодоменных наночастиц магнетита с концентрацией 0,027 об. %, в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) применяется олеиновая кислота. Ячейка имеет вид цилиндра ( $d_u = 150$  мм,  $h_u = 10$  мм, толщина стенок 1 мм).

По измеренным резонансным частотам  $f_0$ ,  $f_k$  магнитного поля в зоне размещения катушки нутации можно найти значение  $\delta H_k$ . Индукцию магнитного поля в зазоре между полюсами магнитной системы можно рассчитать по методике определения проводимости П-образных односвязных магнитных систем [14—16]. При размещении феррофлюидных ячеек в воздушном зазоре электромагнита изменяются его проводимость, а также проводимости рассеяния арматуры и всей магнитной системы. Эти изменения зависят от значений  $\chi_k$  и  $d_k$ , конфигурации и геометрических размеров основания ячейки. Для феррофлюидной ячейки в виде цилиндра с указанными выше размерами по методикам из [14—16] получили зависимости  $\delta H_k(\chi_k, d_k)$  в зоне размещения катушки нутации, затем по этим зависимостям определили магнитную восприимчивость коллоидного раствора:

$$\chi_k = (f_k - f_0) / [f_0 - f_k (1 - 2d_k / r)].$$

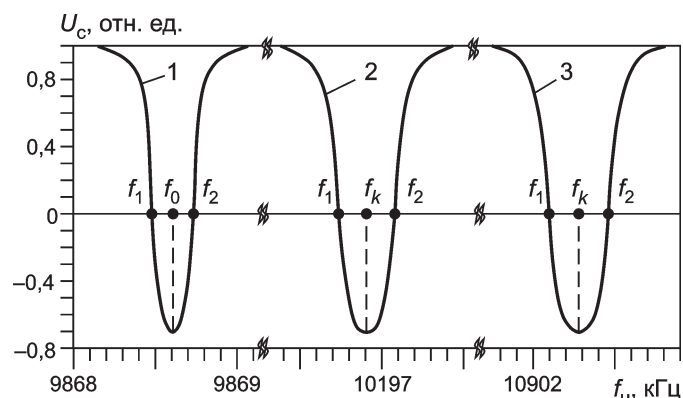


Рис. 2. Линии нутации регистрируемого ЯМР-сигнала при размещении между полюсами электромагнита двух ячеек коллоидного раствора в воде однодоменных наночастиц магнетита концентрацией 0,027 об. % с ПАВ — олеиновой кислотой при  $T = 293$  К,  $H_1 = 13,54$  А/м для слоя раствора толщиной 0; 2; 6 мм — линии 1—3, соответственно

В таблице приведены используемые для нахождения значений  $\chi_k$  измеренные значения  $\Delta f_H$ , при которых измеряются резонансные частоты  $f_0$  (в таблице не указаны),  $f_k$  для растворов с различной толщиной  $d_k$  слоя при  $T = 293$  К,  $B_0 = 0,2318$  Тл,  $H_1 = 13,54$  А/м,  $f_0 = 9869114$  Гц. Нарушение симметричности расположения ячеек по отношению к полюсам электромагнита и оси поля  $H_1$  катушки нутации приводит к изменению частоты  $f_k$  и уширению линии нутации, что увеличивает погрешность измерения частоты  $f_k$ . В случае смещения центров оснований контейнеров с прямой, проходящей через центры полюсов магнита перпендикулярно их плоскостям, также изменяются значения  $f_k$ ,  $\Delta f_H$  (увеличивается ширина линии нутации). Основная проблема в данной ситуации связана с тем, что рассчитать напряжённость  $H_k$  магнитного поля в зоне размещения катушки нутации можно только при большом числе приближений. При этом погрешность определения магнитной восприимчивости  $\chi_k$  будет более 5 % (в зависимости от смещения). Поэтому не рекомендуется проводить исследования предлагаемым методом без использования жёсткой конструкции для размещения феррофлюидных ячеек, чтобы получить погрешность измерения  $\chi_k$  не более 1 %.

**Измеренные резонансные частоты  $f_k$  при ширине линии нутации  $\Delta f_H$  и толщине  $d_k$  слоя коллоидного раствора в воде однодоменных наночастиц магнетита концентрацией 0,027 об. % с ПАВ — олеиновой кислотой**

| $d_k$ , мм | $\Delta f_H$ , Гц | $f_k$ , Гц |
|------------|-------------------|------------|
| 0          | 286               | 9869114    |
| 0,5        | 301               | 9947467    |
| 1,0        | 316               | 10027554   |
| 2,0        | 328               | 10196912   |
| 3,0        | 337               | 10365403   |
| 4,0        | 347               | 10534922   |
| 6,0        | 362               | 10902273   |

**Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.** На рис. 3, а в качестве примера представлены экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_k$  от температуры  $T$  двух коллоидных растворов. Ячейки с растворами перед измерением хранились в неподвижном состоянии более 10 сут (такое длительное предварительное хранение характерно для феррофлюидных ячеек). В процессе измерений частот  $f_0, f_k$  соблюдалась  $T_{окр} = 283...303$  К; при  $T = 293$  К по измеренному значению  $\chi_k$  была определена константа Кюри  $C = 135$  К. Сравнение рассчитанных термодинамических температур  $T$  с использованием закона Кюри [4—6, 17] по измеренным значениям  $\chi_k$  с температурой  $T_{окр}$  подтвердили достоверность полученных результатов, а также корректность предложенного метода определения магнитной восприимчивости.

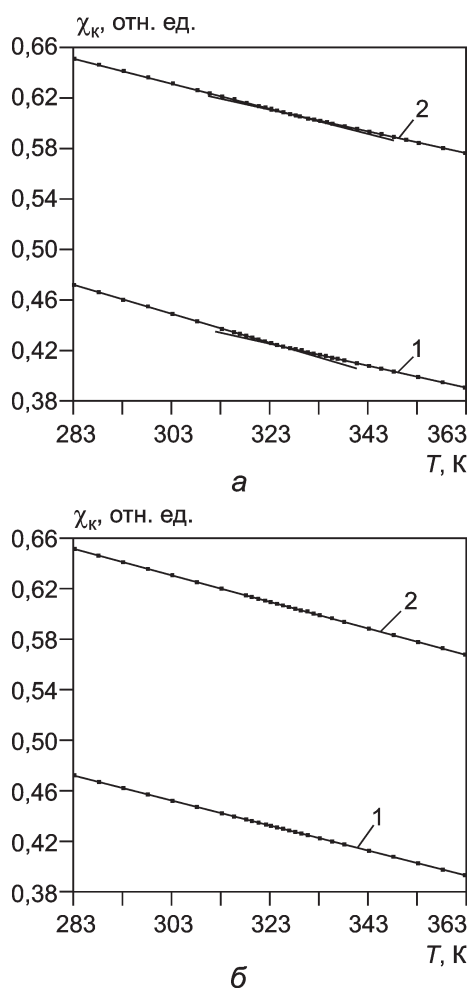


Рис. 3. Зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_k$  от температуры  $T$  коллоидного раствора при длительном хранении феррофлюидной ячейки (а) и после интенсивного перемешивания раствора (б):

1 — водный раствор однодоменных наночастиц магнетита концентрацией 0,027 об. % с ПАВ — олеиновой кислотой; 2 — органический растворитель — гематит концентрацией 0,054 об. % с ПАВ — гидроксидом тетраметиламмония

Более сложными оказались измерения магнитной восприимчивости  $\chi_k$  при разогреве в термостате коллоидного раствора от 304 до 363 К. Чтобы избежать резкого перепада градиента температур при выгрузке из термостата и размещении ячеек между полюсами электромагнита при их разогреве от 303 до 333 К, поддерживалась  $T_{окр} = 303$  К. Характер зависимости  $\chi_k(T)$  после предварительных экспериментов исследовали в двух диапазонах 303—333 К; 333—363 К. Это связано с тем, что при разогреве коллоидного раствора после длительного хранения в неподвижном состоянии в ячейке в диапазоне 323—333 К было зафиксировано изменение угла наклона  $\chi_k(T)$ . Кроме того, термодинамическая температура, рассчитанная по измеренным значениям магнитной восприимчивости с использованием определённой при 293 К константы Кюри, не совпадает (в пределах погрешности измерения) с температурой разогрева ячейки с раствором в термостате.

Время перестановки ячеек с коллоидным раствором из термостата в воздушный зазор электромагнита и регистрации ЯМР-сигнала с инверсией намагниченности составляет не более 8—10 с при условии предварительной настройки электромагнита на минимум неоднородности магнитного поля в зоне размещения катушки нутации. Так как нет ограничений по числу нагревов контейнера в термостате и перемещений его между термостатом и электромагнитом, можно добиваться минимума  $\Delta f_n$  довольно длительное время. Чем выше температура нагрева коллоидного раствора, тем дольше проводится настройка электромагнита на минимум  $\Delta f_n$ . Положение каркаса с ячейками после каждой настройки остается неизменным. Необходимо отметить, что за 8—10 с не успевает измениться температура коллоидного раствора внутри герметичной ячейки при перепаде температур разогрева контейнера и окружающей среды в 20—30 К. Поэтому изменение угла наклона зависимости  $\chi_k(T)$  следует связывать с изменением константы Кюри  $C$  в диапазоне 323—333 К. При дальнейшем нагревании коллоидного раствора от 333 до 363 К угол наклона не изменяется (см. рис. 3, а).

В случае интенсивного перемешивания коллоидного раствора в феррофлюидной ячейке перед её разогревом угол наклона  $\chi_k(T)$  в диапазоне 283—363 К не изменяется (рис. 3, б). Данное явление можно объяснить тем, что в коллоидных растворах ферромагнитных наночастиц при определённых условиях могут присутствовать конгломераты наночастиц с противоположно направленными магнитными моментами [4, 17]. В случае длительного хранения феррофлюидной ячейки в «отстоявшемся» коллоидном растворе энергия связи  $E_n$  таких наночастиц пренебрежимо мала. Например, для водного раствора магнетита концентрацией 0,027 об. % значение  $E_n \approx 0,0078$  эВ [4, 17], т. е. несмотря на длительное хранение в «отстоявшемся» коллоидном растворе присутствуют небольшие скопления конгломератов, не выпавших в осадок. Это можно наблюдать в ячейках со слоем раствора большой толщины. При разогреве коллоидного раствора

выше 323 К из-за теплового движения молекул происходит разрушение данных конгломератов, так как их энергия связи становится сравнима с  $kT$  ( $k$  — константа Больцмана). В случае интенсивного перемешивания коллоидного раствора из осадка поднимаются более крупные конгломераты наночастиц с энергией связи порядка 0,03 эВ, которые не разрушаются при разогреве ячейки в исследуемом температурном диапазоне [17]. Именно поэтому не изменяется угол наклона зависимости  $\chi_k(T)$  в диапазоне 283—363 К (см. рис. 3, б).

**Заключение.** Из полученных экспериментальных результатов следует, что в диапазоне 283—363 К разработанный метод позволяет определить магнитную восприимчивость и константу Кюри коллоидного раствора внутри феррофлюидной ячейки с погрешностью не более 1,0 % даже при малой толщине слоя раствора, так как изменение  $\delta H_k$  магнитного поля обусловлено изменением резонансной частоты. Кроме того, показано, что коллоидный раствор в ячейках (особенно после длительного хранения) перед использованием необходимо интенсивно перемешать, чтобы исключить изменение константы Кюри при увеличении температуры ячейки. Невыполнение данного условия может создать дополнительные сложности при измерениях. Единственным недостатком предлагаемого метода, по мнению авторов, является то, что для каждого вида феррофлюидной ячейки (цилиндра или прямоугольного параллелепипеда), а также при изменении размеров её основания требуется рассчитать проводимости раствора для получения зависимостей  $\delta H_k(\chi_k, d_k)$  в зоне катушки нутации при размещении ячеек между полюсами электромагнита.

#### Л и т е р а т у р а

1. Дудкин В. И., Пахомов Л. Н. Квантовая электроника. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2012.
2. Кабардина С. И., Шеффер Н. И. Измерения физических величин. М.: Бином, 2009.
3. Чертов А. Г. Физические величины. М.: Высшая школа, 1990.
4. Жерновой А. И., Дьяченко С. В. Об измерении термодинамической температуры с использованием парамагнитного термометрического вещества // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 4. С. 118—122.

5. Agruzov P. M., Pleshakov I. V., Bibik E. E., Shamray A. V. Magneto-optic effects in silica core microstructured fibers with a ferrofluidic cladding // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. No. 7. P. 071108-4.

6. Pshenichnikov A. F., Lebedev A. V. Magnetic Susceptibility of Concentrated Ferrocolloids // Colloid J. 2005. V. 67. No. 2. P. 189.

7. Давыдов В. В., Величко Е. Н., Дудкин В. И., Карсеев А. Ю. Нутационный ядерно-магнитный тесламетр для измерения слабых магнитных полей // Метрология. 2014. № 5. С. 32—41.

8. Давыдов В. В., Дудкин В. И., Карсеев А. Ю. Управление контуром линии нутации в ядерно-магнитных расходомерах // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 2. С. 8—13.

9. Пряхин А. Е., Шушкевич С. С., Оробей И. О., Змушко Ю. Л., Файбышев А. Е. ЯМР-расходомер протонсодержащих жидкостей // Измерительная техника. 1988. № 11. С. 38—40.

10. Леше А. Ядерная индукция. М.: ИИЛ, 1963.

11. Давыдов В. В., Величко Е. Н., Дудкин В. И., Карсеев А. Ю. Дистанционный ядерно-резонансный магнитометр для измерений сверхсильных неоднородных полей // Измерительная техника. 2015. № 5. С. 56—61.

12. Давыдов В. В., Дудкин В. И., Карсеев А. Ю. Двухканальный нутационный ЯМР магнитометр для дистанционного контроля индукции магнитного поля // ПТЭ. 2015. № 6. С. 84—90.

13. Афанасов И. М., Лазорьяк Б. И. Высокотемпературные керамические волокна. М.: Изд-во МГУ, 2010.

14. Буль Б. К. Основы теории и расчёта магнитных цепей. М.: Энергия, 1970.

15. Буль Б. К. Расчёт магнитных проводимостей воздушных зазоров для круглых и прямоугольных полюсов. М.: Изд-во МЭИ, 1961.

16. Гордон А. В., Сливинская А. Г. Электромагниты постоянного тока. М.: Госэнергоиздат, 1980.

17. Жерновой А. И., Наумов В. Н., Рудаков Ю. Р. Исследование методом ЯМР условий образования немагнитных конгломератов в золях парамагнитных частиц // Научное приборостроение. 2011. Т. 21. № 2. С. 40—43.

Дата принятия: 22.06.2016.

