

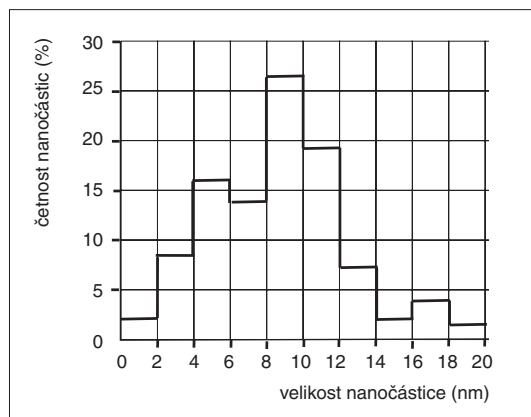
Magnetické kapaliny a jejich použití (1. část)

prof. Ing. Daniel Mayer, DrSc., Západočeská univerzita v Plzni

S použitím magnetických kapalin byly realizovány nové přístroje a nové technologie, které jsou v mnohém ohledu výhodnou alternativou k dosavadním. Mnohé z těchto aplikací jsou ve vývoji a zatím ještě nepředstavují průlomové objevy. Lze však očekávat, že díky svým pozoruhodným vlastnostem se magnetické kapaliny v budoucnu stanou součástí originálních a nenahraditelných projektů. Výzkum magnetických kapalin má výrazně multidisciplinární charakter. Proto je účelné, aby se technici různého zaměření, popř. další odborníci (např. lékaři, biologové, farmaceuti apod.), seznámili s vlastnostmi a dosavadními aplikacemi těchto perspektivních materiálů.

1. Úvod

V minulosti se nauka o pohybu kapalin (hydromechanika, fluidní mechanika) omezovala na problémy, ve kterých se neuplatňuje elektrické ani magnetické pole. Později se ukázalo, že existují kapaliny, u nichž se významně projevuje interakce mezi kapalinou a elektrickým, popř. magnetickým polem. Tyto kapaliny se tak staly materiály, které nalézají výhodné využití v různých oblastech techniky, biochemie a lékařství, a lze očekávat, že se v budoucnu budou rozšiřovat jejich aplikace.

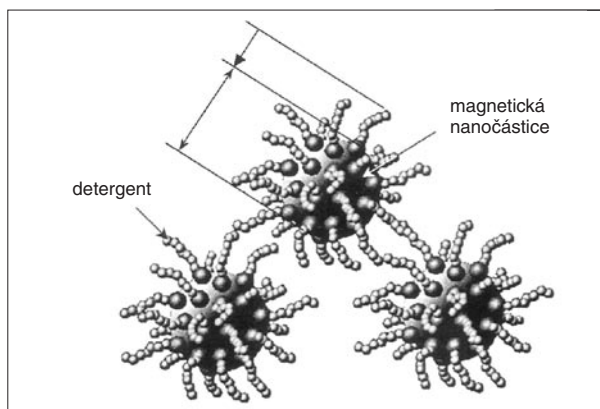


Obr. 1. Histogram četností velikostí nanočástic v typické komerční ferokapalině

Podle způsobu interakcí vznikly tyto nové obory:

- elektrohydrodynamika (EHD) – zkoumá silové interakce mezi elektrickým polem a elektricky polarizovatelnou kapalinou,

nu je na obr. 1. Nanočástice jsou z práškového železa nebo z látky obsahující ionty Fe^{2+} nebo Fe^{3+} (např. oxid železa – magnetit Fe_3O_4 nebo maghemit), niklu, feritu aj. Každá nanočástice tvoří Weissovu doménu se spontánní



Obr. 2. Magnetické nanočástice, jejichž povrch je opatřen detergentovým řetězcem molekul; částice a detergent nejsou (pro větší názornost) kresleny v měřítku

- magnetohydrodynamika (MHD) – zkoumá silové (Lorentzovské) interakce mezi magnetickým polem a kapalinou, kterou prochází elektrický proud,
- ferohydrodynamika (FHD) – zkoumá interakci mezi magnetickým polem a magneticky polarizovatelnou, elektricky nevodivou kapalinou.

Tento příspěvek je věnován jen třetí skupině. Jeho cílem je upozornit na základní fyzikální vlastnosti magnetických kapalin a na jejich významné průmyslové aplikace.

2. Co jsou magnetické kapaliny

Magnetické kapaliny (bývají též označovány jako koloidní ferokapaliny, ferrofluida, nanokompozitní magnetika) byly vyvinuty v 60. letech dvacátého století v NASA pro řízení toku tekutého paliva kosmických raket v beztížném stavu magnetickým polem. Dnes se pro tento účel již nepoužívají, ale našly využití v mnoha dalších oblastech.

Magnetické kapaliny jsou suspenze velmi jemných feromagnetických nebo ferimagnetických částic v nosné kapalině. Tyto částice mají přibližně kulový tvar a průměr řádově v nanometrech (10^{-9} m), zpravidla 3 až 15 nm, a proto se nazývají nanočástice. Nanočástice lze zobrazit elektronovým mikroskopem. Histogram jejich velikostí pro typickou magnetickou kapali-

magnetizací; nanočástice tedy má magnetický moment, tj. představuje miniaturní permanentní magnet. Nanočástice se v nosné kapalině (např. vodě, minerálním nebo syntetickém oleji, glykolu aj.) pohybují náhodným tepelným (Brownovým) pohybem. Nepůsobí-li na kapalinu magnetické pole, jsou magnetické momenty nanočástic náhodně orientovány a kapalina se navenek jeví jako nemagnetická. Chemické a mechanické vlastnosti magnetické kapaliny určuje nosná kapalina, kdežto její magnetické vlastnosti určují nanočástice a jejich koncentrace.

Základním problémem pro průmyslové využití ferokapalin je jejich koloidní stabilita. Magnetická kapalina je koloidně stabilní, nedochází-li vlivem přitažlivých sil (van der Waalových a magnetických sil) mezi nanočásticemi ke vzájemné agregaci, tj. shlukování jejich magnetických nanočástic. Docílilo se toho tím, že jednotlivé nanočástice jsou pokryty ochranným polymerním (makromolekulárním) obalem, tzv. detergentem (surfactantem, povrchově aktivní látkou), který zabraňuje přímému kontaktu mezi nanočásticemi. Tento polymer je tvořen dlouhými řetězci polárních molekul (např. kyseliny mastné). Každý řetězec je svým jedním koncem (hydrofilní hlavou) pevně vázán s magnetickou nanočásticí a svým druhým koncem (hydrofobním ocasem) je volněji přitahován molekulami nosného média. Délka řetězce je asi 1 až 2 nm. Vrstva detergentu vyvolá odpuzovací síly mezi nanočásticemi. Typická struktura ferokapaliny je patrná z obr. 2. Jedna nanočástice s polymerními řetězci je

vyznačena na obr. 3. Na obr. 4 je schematicky vyznačena struktura magnetické kapaliny podle [1].

Působí-li na magnetickou kapalinu magnetické pole, budou se její suspendované nanočástice polarizovat, tj. budou se stáčet do směru magnetického pole. Na nanočástice – a s nimi na celou magnetickou kapalinu – budou působit magnetické síly. Magnetická kapalina je vtahována do magnetického pole ve směru jeho intenzity.

Typická ferokapalina objemově obsahuje 5 % pevných magnetických látek, 10 % detergentu a 85 % nosné kapaliny. Její saturační magnetizace je asi 1,3 T a pracovní teplota se může pohybovat od -125 do 200 °C.

U ferokapalin má závislost magnetické indukce (B) na intenzitě magnetického pole (H) obdobný průběh jako u feromagnetik: s rostoucím H se B asymptoticky blíží hodnotě ve stavu nasycení (saturace). Ferokapaliny mají poměrně vysokou magnetickou susceptibilitu. Z fyzikálního hlediska se chovají přibližně jako paramagnetika – bývají označovány jako superparamagnetika.

S rostoucí teplotou ferokapaliny klesá hodnota její magnetické susceptibility χ_m , až při Curieově teplotě (T_c) zcela ztrácí své magnetické vlastnosti: $\chi_m = 0$, tedy její relativní permeabilita je $\mu_r = 1$. Zatímco u feromagnetik nebo ferimagnetik je vždy jejich Curieova teplota $T_c < T_f$, kde T_f je teplota tavení, tj. magnetické domény těchto látek vždy ztrácejí svou spontánní magnetizaci, dříve než přejdou do kapalného stavu (např. pro železo je $T_c = 770$ °C, $T_f = 1 535$ °C), ferokapaliny jsou stále v kapalném stavu.

Magnetické pole výrazně mění některé fyzikální vlastnosti ferokapalin. Jednou z důležitých vlastností ferokapalin je výrazné zvýšení jejich viskozity, s rostoucí intenzitou magnetického pole – tzv. magnetoviskózní jev [16]. Vlivem detergentových řetězců však zůstává magnetická kapalina tekutá i v silném magnetickém poli.

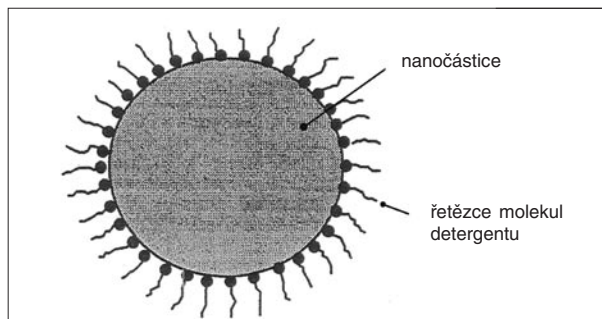
Pro mnohé aplikace je důležitá dynamika tohoto působení. Odezva viskozity na změnu vnějšího magnetického pole se pohybuje v řádu milisekund. Pro chování magnetických kapalin v magnetickém poli je též důležitý časový průběh magnetického pole: jinak působí na magnetickou kapalinu stejnosměrné pole, jinak střídavé pole (působení závisí na jeho frekvenci) a jinak pulsní pole. V časově proměnném magnetickém poli dochází vlivem ztrát (hysterezních a vířivými proudy) při přemagnetování nanočástic k jejich ohřevu, a tím též k ohřevu magnetické kapaliny. Některé ferokapaliny vykazují ve střídavém magnetickém poli určitou frekvenci, tzv. negativní viskozitu, tj. s rostoucí intenzitou magnetického pole jejich viskozita klesá.

Viskozita ferokapalin se též mění s teplotou. Teplota ovlivňuje viskozitu nosné kapaliny tak, že s růstem teploty viskozita klesá, a to přibližně exponenciálně. Změny

teploty chemicky znehodnocují detergentové řetězce na povrchu nanočástic, čímž snižují reverzibilitu změn viskozity. Ferokapalina se vlivem teplotních změn postupně destabilizuje a dochází ke koagulaci magnetických částic, jinými slovy, vyšší teplotou

váním nebo sedimentací za působení gravitace nebo nehomogenního magnetického pole) a ředění, aby bylo dosaženo vhodné koncentrace nanočástic.

V některých aplikacích se používají magnetické kapaliny, které obsahují nekoloid-



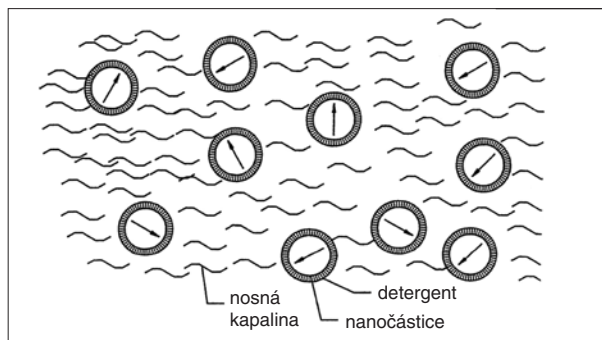
Obr. 3. Magnetická nanočástice s detergentovým filmem

ta a teplotní změny zkracují životnost magnetických kapalin. Životnost ferokapalin se počítá se na roky.

Magnetické pole mění i další vlastnosti ferokapalin, např. jejich optické vlastnosti. Ferokapaliny mají magneticky anizotropní charakter, což značně komplikuje matematický popis jejich fyzikálně-chemických vlastností. Přesto je chování magnetických kapalin za různých fyzikálních podmínek již velmi podrobně prozkoumáno (viz např. [1], [2], [3], [5], [6], [18], [19]).

Koloidní ferokapaliny se vesměs získávají synteticky, v přírodě se volně nevyskytují. Pro jejich výrobu bylo vypracováno několik technologických postupů, které jsou větší-

ní suspenzi feromagnetických mikročástic, o rozměrech asi 5 μm . Velikost částic je tedy v řádu mikrometrů, jsou tudíž až o tři řády větší než nanočástice ferokapalin. Mikročástice jsou multidoménové (tedy nikoliv jednodoménové, jako je tomu u nanočástic), a pokud nejsou magneticky polarizovány, nemají magnetický moment. Jejich suspenze v nosné kapalně se nazývá magnetoreologická kapalina [9]. V porovnání s ferokapalinami obsahují podstatně větší podíl pevných látek – až 70 % (váhových). Od ferokapalin s nanočásticemi se liší především tím, že vnější magnetické pole extrémně zvyšuje jejich viskozitu, kapaliny ztrácejí svou tekutost a ztuhnou, tj. vykazují silný magneto-



Obr. 4. Model ferokapaliny s jednodoménovými nanočásticemi se spontánní magnetizací, bez působení vnějšího magnetického pole

nou chráněny patenty. Mezi nejstarší způsob výroby ferokapalin patří fyzikálně-chemický postup založený na dlouhodobém mechanickém drcení feromagnetických (nejčastěji magnetitových nebo feritových) částic. Tento proces trvá až 1 000 hodin a probíhá za přítomnosti vhodného detergentového roztoku; je označován jako *mokrý mletí*. Následuje odstředivá separace hrubších částic. Rychlejší jsou výrobní technologie, které jsou založeny na různých fyzikálně-chemických procesech, např. na chemické precipitaci (vylučování) magnetických částic z roztoků železitých solí nebo na elektrolyze, odpařování, vložkování apod. Finální částí chemické výroby magnetických kapalin je opět jejich čištění (tj. odstranění větších nanočástic odstřeďo-

viskozní jev; to může být u mnohých aplikací vítané. Magnetoreologické kapaliny však zpravidla nejsou stabilní (tj. jejich magnetické částice agregují a sedimentují), což jejich použitelnost v praxi silně limituje. Cílem současného výzkumu je vyvinout stabilní magnetoreologické kapaliny.

Fyzikálně-chemické vlastnosti komerčních ferokapalin se pohybuje ve velmi širokém rozsahu. Výrobci nabízejí široký sortiment ferokapalin, popř. magnetoreologických kapalin, lišících se svým složením a fyzikálně-chemickými vlastnostmi, a doporučují, ke kterým aplikacím jsou vhodné (viz např. [1], [15], [21], [23], [24]).

(pokračování)