

**UNIVERSITATEA “BABEȘ – BOLYAI”
FACULTATEA DE FIZICA**

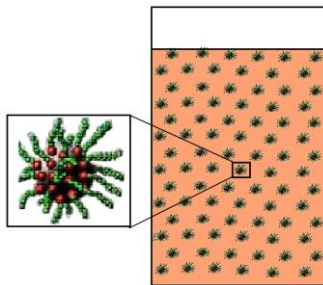
VIORICA CHIORAN

**STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICE ALE UNOR
NANOFLUIDE MAGNETICE**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific

Prof.Univ.Dr. IOAN ARDELEAN



CLUJ – NAPOCA

2014

Abstract

În această lucrare au fost studiate proprietățile fizice (magnetice, structurale, dielectrice, optice, termice, reologice) ale unor nanofluide magnetice. În acest scop au fost preparate trei probe de nanofluide magnetice numite L1, L2 și L3.

Acestea conțin particule de magnetită stabilizate cu acid oleic și dispersate în petrol și kerosen. S-au efectuat patru tipuri de măsurători folosind tehnologie performantă: Magnetometru tip VSM 880, Microscop Philips CM 120 (TEM), Reometru de cercetare Physica MCR 300.

Au fost analizate următoarele aspecte: metode de preparare, calitatea probelor obținute, comportarea superparamagnetică, stabilitatea acestora în câmpuri fizice (electric și magnetic), comportarea reologica și posibile aplicații.

Cuvinte cheie : *nanofluide magnetice, magnetizare, susceptibilitate magnetică, superparamagnetic.*

CUPRINS

Introducere	1
Capitolul 1 Studiul materialelor magnetice	3
1.1. Magnetizarea materialelor magnetice.....	3
1.1.1. Interacțiunea dintre câmpul magnetic și materialul magnetic	
1.1.2. Forțele care acționează asupra particulelor cu momente magnetice	
1.1.3. Teoria domeniilor de magnetizare spontană (domenii Weiss)	
Bibliografie.....	12
Capitolul 2 Prepararea și proprietățile nanofluidelor magnetice	
2.1. Metode de obținere a nanofluidelor magnetice.....	13
2.1.1. Metoda de dispersare.....	14
2.1.2. Metoda de condensare chimică.....	16
2.2. Metode de preparare a nanofluidelor magnetice.....	17
2.2.1. Metoda mecanică de dispersare.....	18
2.2.2. Metoda electrocondensării.....	20
2.2.3. Metoda descompunerii termice.....	21
2.2.4. Metoda electrodepunerii.....	22
2.2.5. Metoda precipitării chimice.....	23
2.2.6. Schimbarea bazei nanofluidului.....	24
2.3. Unele proprietăți fizice ale nanofluidelor magnetice.....	25
2.3.1. Proprietăți magnetice, electrice și dielectrice.....	25
2.3.2. Proprietăți reologice.....	28
2.3.3. Proprietăți termice.....	31
2.3.4. Proprietăți optice.....	31
2.3.5. Parametrul de conversie a proprietăților magnetice.....	32
2.4. Metode de analiză a proprietăților fizice ale nanofluidelor magnetice	
2.4.1. Analiza curbelor de magnetizare.....	36
2.4.2. Analiza stabilității nanofluidelor magnetice în câmpuri fizice....	40
2.4.3. Metode de analiză bazate pe tehnica microscopiei electronice...	45
Bibliografie.....	47

Capitolul 3 Tehnici experimentale utilizate în lucrare.....	49
3.1. Prepararea și pregătirea probelor.....	49
3.1.1. Prepararea probelor de nanofluide magnetice.....	49
3.1.2. Metode de îmbunătățire a calității probelor.....	56
3.1.3. Pregătirea probelor de nanofluide magnetice.....	58
3.2. Tehnici de măsurare.....	60
3.2.1. Măsurători de microscopie electronică.....	60
3.2.2. Măsurători magnetice prin metoda Gouy.....	63
3.2.3. Măsurători magnetice efectuate cu Magnetometrul.....	64
3.2.4. Măsurători efectuate cu ajutorul reometrului.....	66
Bibliografie.....	69
Capitolul 4 Rezultate și discuții.....	71
4.1. Studii asupra calității probelor.....	71
4.1.1. Analiza microstructurii și distribuției dimensionale a particulelor de magnetită.....	71
4.1.2. Studiu asupra parametrului de conversie a proprietăților magnetice	
4.1.3. Studiu asupra proprietăților magnetice prin analiza curbelor de magnetizare.....	94
4.1.4. Influența materialului magnetic asupra liniilor de câmp magnetic	
4.1.5. Factorii care influențează procesul de magnetizare.....	106
4.1.6. Determinarea susceptibilității magnetice Metoda Gouy.	
4.2. Studiu asupra stabilității nanofluidelor magnetice în câmpuri fizice.	
4.2.1. Studiu asupra stabilității nanofluidelor în câmp gravitațional..	110
4.2.2. Studiu asupra stabilității nanofluidelor în câmp magnetic.....	116
4.2.3. Influența temperaturii asupra stabilității nanofluidelor magnetice în câmp gravitațional.....	121
4.3. Studiu vâscozității lichidelor magnetice în absența câmpului magnetic	
4.4. Posibile aplicații ale nanofluidelor magnetice.....	133
Bibliografie.....	138
Concluzii.....	143

INTRODUCERE

Nanofluidele magnetice sub formă de suspensii coloidale bifazice, obținute prin tehnici și procedee chimice specifice, prezintă un interes deosebit pentru studiu deoarece proprietățile lor fizice le recomandă pentru a fi utilizate cu succes într-un spectru foarte larg de scopuri științifice și biomedicale precum și în aplicații tehnice moderne.

Scopul lucrării este acela de a efectua un studiu aprofundat asupra proprietăților fizice ale unor nanofluid magnetice. Îndeplinirea acestui scop presupune atingerea unor obiective precise și anume: prepararea probelor de nanofluid magnetice, verificarea calității probelor, studierea proprietăților fizice (structurale, magnetice, reologice, termice) ale acestora, analiza stabilității probelor în câmp gravitațional și în câmp magnetic, identificarea unor posibile aplicații ale nanofluidelor studiate.

S-a luat în considerare teoria domeniilor Weiss de magnetizare spontană și unele aspecte ale interacțiunii dintre câmpul magnetic și materialul cu proprietăți magnetice, apoi au fost analizate metodele cunoscute din literatura de specialitate pentru obținerea particulelor monodomenice și pentru prepararea unor nanofluid magnetice.

După ce se face o scurtă prezentare a principalelor proprietăți fizice (magnetice, electrice, dielectrice, reologice, termice și optice) ale nanofluidelor magnetice, se descrie metodică experimentală utilizată pentru prepararea probelor, tehnicile folosite pentru îmbunătățirea calității acestora și tehnicile de măsurare.

S-au efectuat patru tipuri de măsurători utilizând dispozitive performante și anume: măsurătorile magnetice au fost efectuate cu magnetometrul cu proba vibrantă VSM 880, pentru măsurători reologice s-a utilizat reometrul Physica MCR 300 iar în măsurătorile prin tehnici de microscopie electronică s-a utilizat microscopul electronic CM 120 (TEM)

Ultimul capitol al lucrării cuprinde rezultatele experimentale obținute în urma studiilor efectuate asupra probelor de nanofluid magnetice, precum și interpretarea acestora.

În final sunt prezentate clar și concis principalele concluzii desprinse din studiile efectuate în vederea realizării acestei lucrări. Rezultatele prezentate în lucrare au fost publicate în reviste de specialitate din țară și din străinătate sau sunt în curs de publicare.

Capitolul 1 Magnetizarea materialelor magnetice

Teoriile actuale asupra fenomenelor magnetice au ca punct de plecare ipoteza lui Ampère asupra curenților moleculari, conform căreia magnetismul își are originea în curenții atomici circulari care există în interiorul tuturor materialelor. Proprietățile magnetice ale materialelor magnetice se bazează pe apariția dipolilor magnetici în structura materialului [1]. Atomii sunt caracterizați de către un moment magnetic elementar ($\vec{\mu}$) determinat ca suma vectorială a momentelor magnetice elementare ale dipolilor conținuți în atom [2]

La aplicarea unui câmp magnetic de intensitate \vec{H}_0 asupra materialului magnetic, momentele magnetice elementare tind să se orienteze după direcția liniilor de câmp [3]. Acest fenomen poartă denumirea de magnetizare a materialului iar mărimea fizică numită susceptibilitate magnetică (χ) reprezintă o măsură a capacității materialului magnetic de se magnetiza [4].

Pentru a explica faptul că în materialele feromagnetice poate exista magnetizare diferită de zero chiar în absența unui câmp magnetic exterior, Weiss [5]. a formulat ipoteza că sub temperatura Curie (T_c) un material feromagnetic este magnetizat la saturație pe regiuni microscopice în limitele cărora momentele magnetice permanente se orientează spontan într-o direcție care coincide cu direcția de ușoară magnetizare[6].

Teoria lui Weiss clarifică faptul că proprietățile feromagnetice se datorează momentelor magnetice de spin ale electronilor iar orientarea acestora se datorează unui efect pur cuantic numit efect de schimb [7]. Forțele magnetice de schimb sunt forțe cu rază de acțiune mică care aliniază spinii iar forțele de origine magnetică clasică acționează la distanță mare și tind să orienteze momentele magnetice elementare în sensuri opuse deoarece numai astfel polul nord al unui magnet minuscul se află alături de polul sud al unui magnet vecin și paralel [8].

Capitolul 2 Prepararea și proprietățile nanofluidelor magnetice

Nanofluidele magnetice, cunoscute și sub denumirea de ferofluide, fluide magnetice sau lichide magnetice, sunt o categorie specială de nanomateriale care prezintă simultan atât proprietățile unui lichid uzual cât și proprietățile magnetice [9]. Acestea sunt medii bifazice formate din particule coloidale feromagnetice, ferimagnetice sau paramagnetice suspendate într-un lichid de bază [10]. Concentrația particulelor dispersate este aproximativ 10^{23} particule pe metru cub, astfel încât să fie posibilă manifestarea forțelor magnetice în mediul lichid [11]. Pentru a fi dispersate uniform și a avea proprietățile magnetice necesare, particulele au dimensiunile comparabile cu R_{cr} - „raza critică” corespunzătoare trecerii de la structura multidomenică la structura monodomenică (aceasta este de 17 nm și 14 nm, pentru particulele de fier cu formă sferică sau aciformă) [12].

Procesul de preparare a nanofluidelor magnetice parcurge două etape foarte importante și anume: obținerea particulelor magnetice foarte fine și stabilizarea suspensiilor coloidale [13].

Metodele cele mai utilizate prin care se obțin particulele coloidale monodomenice sunt: metoda de dispersare și metoda de condensare chimică [14]. Procedeele chimice elaborate pentru sinteza și dispersarea nanoparticulelor magnetice în diferite lichide de bază, nepolare și polare, folosesc metodele de stabilizare sterică monostrat și dublu strat, respectiv mixtă (sterică - electrostatică) pentru a evita aglomerarea și sedimentarea lor [15].

Pentru prepararea nanofluidelor magnetice se folosesc cu rezultate bune următoarele metode: metoda mecanică de dispersare, metoda electrocondensării, metoda descompunerii termice, metoda electrodepunerii, metoda precipitării chimice, schimbarea bazei nanofluidului [16-18]. Au fost abordate și metode fizice de obținere a particulelor feromagnetice (Fe, Co) prin tehnologii cu laser și plasmă termică care vizează obținerea de nanofluide magnetice cu magnetizare foarte ridicată și de suspensii magnetoreologice [19, 20] Nanofluidele magnetice au proprietăți fizice deosebite care sunt puse în evidență la interacțiunea cu câmpul magnetic: răspund aproape instantaneu prin curgere, levitație, re poziționare sau prin modificarea distribuției spațiale a presiunii interne; prin acțiunea câmpului magnetic asupra unui nanofluid magnetic are loc formarea spontană a

picurilor cu stabilitate mare, o cantitate de nanofluid magnetic poate fi suspendată în spațiu, un magnet permanent în nanofluidul magnetic se autosuspendă iar un obiect nemagnetic cufundat într-un nanofluid magnetic suferă o levitație stabilă. Nu prezintă histerezis [21-28].

Capitolul 3 Tehnici experimentale utilizate în lucrare

În vederea studierii proprietăților fizice ale unor nanofluide magnetice au fost preparate în laborator probele care vor fi numite în continuare L1, L2 și L3 și care vor fi analizate și comparate pe parcursul acestui studiu. Toate probele conțin particule de magnetită (Fe_3O_4) stabilizate cu acid oleic ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) și dispersate în hidrocarburi (la probele L1 și L3 sunt dispersate în petrol iar la proba L2 sunt dispersate în kerosen) [29].

Una dintre metodele utilizate și perfecționată pentru prepararea nanofluidelor magnetice necesare cercetărilor experimentale propuse a fost metoda precipitării chimice, fiind perfecționată astfel încât să se obțină nanofluide cu calitățile impuse de scopul urmărit [30-32].

Principalul motiv care a determinat alegerea acestei metode, în raport cu alte metode, a fost reducerea considerabilă a timpului de obținere a produsului final [33-41].

Metodele folosite în cadrul procesului de preparare a nanofluidelor magnetice pentru îmbunătățirea calității probelor presupun utilizarea unor tehnici eficiente de stabilizare, separare și filtrare în gradient înalt de câmp magnetic și ultracentrifugarea probelor [42- 47].

Asupra nanofluidelor magnetice preparate s-au efectuat patru tipuri de măsurători utilizând dispozitive performante.

Utilizând tehnica microscopiei electronice prin transmisie (TEM) a fost analizată morfologia structurală a probelor de nanofluide magnetice. Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui microscop electronic Philips CM-120 (TEM).

Parametrii de lucru utilizați sunt: tensiunea de accelerare a electronilor $U = 100$ kV, lungimea de undă a electronilor emiși de tunul electronic $\lambda = 0,037$ Å și rezoluția ± 2 Å. Microscopul electronic TEM folosește un fascicul de electroni accelerați la energii de 40 - 100 keV, focalizat de o serie de lentile magnetice și transmis prin probă. La ieșirea din probă fasciculul de electroni conține informații legate de materialul analizat [48].

Pentru probele de nanofluid magnetice analizate s-au obținut difractograme, histograme, curbe de distribuție ale particulelor după diametre, figuri de difracție [49-51].

Măsurătorile de magnetometrie și magnetogranulometrie au fost efectuate cu ajutorul magnetometrului tip VSM 880. Pentru probele L1, L2 și L3 studiate au fost determinate curbele de magnetizare. S-a efectuat o caracterizare magnetică a probelor de nanofluid magnetice cu particule de magnetită polidisperse cu distribuție lognormală și au fost determinați parametrii distribuției dimensionale: diametrul magnetic mediu (D_m) și abaterea standard (σ_m), precum și magnetizarea de saturație (M_s) și susceptibilitatea magnetică inițială (χ_i).

Instalația folosită pentru măsurători prin Metoda Gouy, conține un electromagnet cu piese polare cilindrice, microbalanță, reostat și un teslametru. Proba studiată este pusă într-o eprubetă cu secțiunea (S) și lungimea (l) și este așezată pe platanul unei microbalanțe, situate în întrefierul electromagnetului care asigură un câmp magnetic de inducție (\vec{B}) și intensitate (\vec{H}) perpendicular pe probă. Cu ajutorul unui reostat se modifică valoarea intensității curentului (I) ceea ce determină variația intensității câmpului și a inducției magnetice. Valorile inducției sunt indicate de un teslametru [52].

Se determină o creștere aparentă în greutate a probei iar creșterea aparentă a masei probei (Δm) se măsoară cu microbalanța. Susceptibilitatea magnetică inițială χ_i și magnetizarea de saturație (M_s) se determină pe baza datelor experimentale [53].

Evaluarea comportării reologice / magnetoreologice a nanofluidelor magnetice care constituie probele a fost realizată cu ajutorul reometrului PHYSICA MCR 300.

Mărimile fizice măsurate/evaluate pentru probele analizate au fost: vâscozitate dinamică, vâscozitate complexă, tensiune de forfecare, tangenta (unghiului) de pierderi, vâscozitate magnetică, vâscozitate cinematică, temperatură, moment, viteza de rotație, viteza de forfecare, frecvența, viteza unghiulară, modulul de relaxare, timpul de relaxare [54].

Reometrul MCR 300 dispune de un software specializat pentru conducerea măsurătorilor și prelucrarea datelor experimentale.

Capitolul 4 Rezultate și discuții

În ultimul capitol al lucrării sunt prezentate rezultatele obținute în urma studiilor și măsurătorilor efectuate asupra probelor de nanofluid magnetice (L1, L2 și L3) și interpretarea acestora.

4.1 Studiu asupra calității probelor.

4.1.1. Analiza microstructurii și distribuției dimensionale a particulelor de magnetită

Măsurătorile experimentale s-au efectuat cu microscopul Philips CM-120 (TEM) care permite studierea microstructurii particulelor prin difracția electronilor pe cristalele

Datele experimentale obținute au fost analizate simultan pentru probele L1, L2 și L3, în vederea efectuării unui studiu comparativ.

a) *Analizând nanoparticulele de magnetită prin tehnici de microscopie electronică s-a încercat evidențierea structurii interne a magnetitei (Fe_3O_4), a formei nanoparticulelor și dimensiunilor acestora, precum și omogenitatea amestecului de particule*

În urma studierii figurilor de difracție corespunzătoare probelor L1, L2 și L3 s-au remarcat unele caracteristici foarte asemănătoare ale acestora privind structura policristalină confirmată de prezența inelelor de difracție și cristalinitatea ridicată confirmată de existența spoturilor în inelele de difracție înguste.

Figurile de difracție a electronilor pe cristalele particulelor de magnetită au fost luate din zonele în care s-au determinat diametrele pentru a se efectua analiza structurală completă a probelor.

Inelele de difracție s-au format la trecerea electronilor accelerați la 100 kV, cu lungimea de undă $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$, printre atomii rețelei cristaline a magnetitei, a cărei constantă de rețea este $a = 0.839 \text{ nm}$.

Deoarece inelele de difracție alternează cu zone întunecate (mai extinse la L3) se poate admite existența unor aglomerări de particule care determină ciocniri neelastice urmate de absorbția energiei electronilor incidenți sau împrăștierea lor sub unghiuri foarte mari.

Cu ajutorul inelelor de difracție se cunoaște densitatea distribuției electronilor în materialul studiat astfel încât se poate analiza structura cristalină cubică a magnetitei (constanta rețelei, eventuale defecte în cristal, cristalinitatea probelor analizate)[55-57].

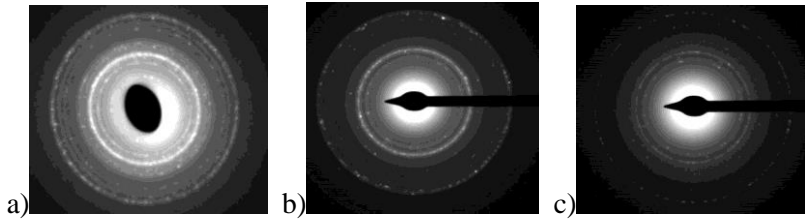


Fig.4.1. Inelele de difracție obținute pentru probele L1 (a), L2 (b) și L3 (c).

Se remarcă în centrul figurii de difracție din Fig.4.1 discul Airy care reprezintă cea mai mică zonă în care s-a putut localiza spotul de electroni nedeviați la trecerea prin structura cristalină a magnetitei.

b) Caracterizarea probelor prin analiza microgرافیilor electronice prezentate în Fig.4.2 arată tendința de aglomerare de tip fractal, lanț și mixtă a particulelor magnetice. Grupările de particule uniforme dispersate nu formează clustere și reprezintă un amestec omogen.

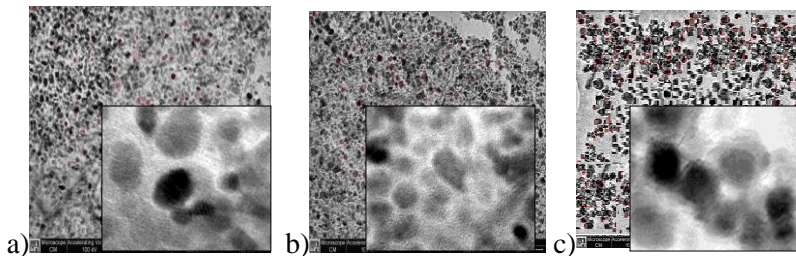


Fig.4.2. Microgرافیile electronice ale probelor L1(a), L2(b) și L3(c).

La studierea microgرافیilor se observă că probele analizate sunt compuse din nanoparticule de magnetită cu forme cuasisferice, de dimensiuni apropiate (10^{-9}m) și structura compozită tip miez-înveliș.

Miezul are contrast mai întunecat decât structura (amorfă) care îl acoperă. Este constituit dintr-un cristal monodomeniu, cu distanțe interplanare de 2.1Å și 2.2Å specifice fierului metalic. Învelișul este format din straturi distanțate la 3.6Å . Difracția de electroni indică prezența fazei $\alpha\text{-Fe}$ cu inele corespunzătoare distanțelor interplanare (110) și (211) (oxidarea parțială a fierului, în stratul nemagnetic).

c) *Caracterizarea probelor pe baza analizei histogramelor și a curbelor de distribuție a particulelor după lungimea diametrelor*

În Fig 4.3.a, este prezentată grafic curba de distribuție după diametre a particulelor conținute în proba L1 și histograma care arată o frecvență maximă de apariție $A = 27.0927\%$, a diametrelor fizice cu valoarea $d = 9.984\text{ nm}$. Proba L1 conține particule magnetice cu diametrele care se grupează în jurul valorii medii $\bar{d}_1 = 10.99\text{ nm}$.

În Fig 4.3.b, este prezentată grafic distribuția după diametre Această distribuție acoperă pe grafic „zona” cuprinsă între (8-14 nm).

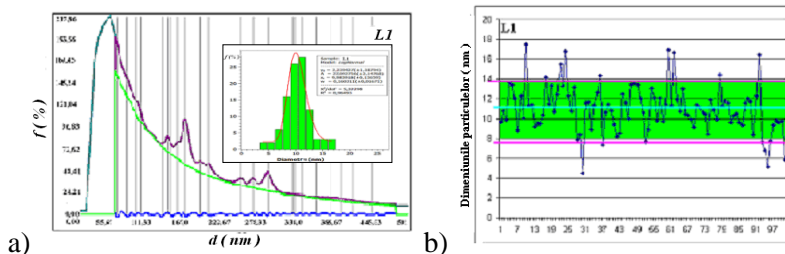


Fig. 4.3.a) Curba de distribuție după diametre și histograma
b) Distribuția după diametre a particulelor probei L1

Se observă curba de distribuție de tip Gauss a particulelor de magnetită după diametre, pentru toate probele Diametrele (minime) magnetice obținute prin fitarea curbelor de distribuție cu funcții Log-normal (curba roșie în Fig.4.3.a). au valorile: $d_1 = 3.07\text{ nm}$ (L1), $d_2 = 2.943\text{ nm}$ (L2) și $d_3 = 2.941\text{ nm}$ (L3) [58-64].

d) *Caracterizarea probelor pe baza analizei statistice a datelor*

Tabelul 4.1. Parametrii care caracterizează microstructura și distribuția după diametre a particulelor din probele L1, L2 și L3.

Nr de particule 100	Proba L1	Proba L2	Proba L3
Diametrul minim	4.52	5.17	3.34
Diametrul mediu	10.99	10.51	8.70
Diametrul maxim	17.51	19.61	16.91
Abaterea standard	2.40	2.44	2.61
Factor de exces	0.68	1.57	0.46
Asimetria	0.24	0.81	0.75
Dispersia	5.74	5.95	6.83

4.1.2. Studiu asupra parametrului de conversie a proprietăților magnetice.

Parametrul de conversie a proprietăților magnetice (γ) este o mărime fizică care are importanță practică deoarece descrie calitatea fluidelor magnetice cu aplicații tehnologice [65].

Într-o primă etapă s-au determinat valorile pentru fracția volumică solidă (ε_S) și pentru fracția volumică magnetică (ε_M), apoi s-a calculat valoarea parametrului de conversie a proprietăților magnetice (γ) abordând mai multe metode de calcul [66].

Pentru a putea calcula fracția volumică magnetică s-a determinat magnetizarea de saturație (M_s) cu ajutorul magnetometrului cu probă vibrantă iar pentru a calcula fracția volumică solidă s-au efectuat măsurători de densități cu metoda picnometrului. Valorile calculate pentru parametrul de conversie sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Valorile calculate ale parametrului de conversie a proprietăților magnetice.

Proba	Fracția volumică magnetică	Fracția volumică solidă	Parametrul de conversie	Fracția nemagnetică	Grosimea stratului nemagnetic
	ε_M [%]	ε_S [%]	γ	$\Delta\varepsilon$ [%]	$2a$ [nm]
L ₁	0.48	0.79	0.609	0.309	1.6705
L ₂	1.35	2.28	0.592	0.929	1.6847
L ₃	3.11	5.92	0.525	2.813	1.6799

Din Tabelul 4.2 se poate observa că parametrul de conversie are valori subunitare ($\gamma < 1$) deoarece fracția volumică solidă este mai mare decât fracția volumică magnetică: $\varepsilon_S > \varepsilon_M$. [67].

Raportul $\varepsilon_M / \varepsilon_S$ arată că o fracțiune importantă din faza solidă în suspensie nu este magnetică, principalul motiv este stratul nemagnetic de la suprafața particulelor. Fracția nemagnetică este dată de diferența fracțiilor volumice: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_M$

Dacă parametrul (γ) are valoarea foarte mică nu este exclusă o fracție nemagnetică mare și existența aglomeratelor [68].

Valorile obținute de alți autori [69] arată că parametrul γ poate avea valori cuprinse în intervalul ($0.3 < \gamma < 0.8$) în timp ce valorile medii calculate în acest studiu pentru γ în probele L1, L2 și L3 se situează în intervalul ($0.525 < \gamma < 0.609$).

În Fig.4.4 a) grosimea stratului nemagnetic are aceeași valoare, indiferent de mărimea particulelor, pentru un fluid magnetic dat. (nu depinde de diametru numai de natura substanței)

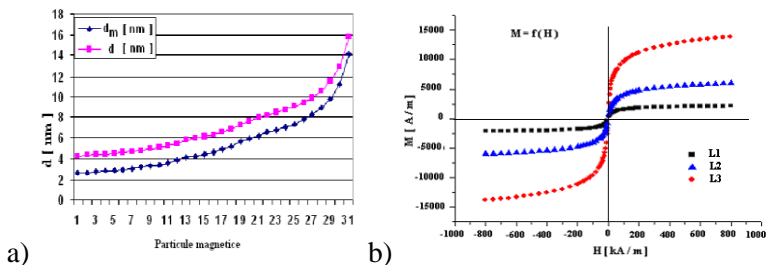


Fig. 4.4. a) Variația diferenței diametrelor (fizic și magnetic)
b) Curbele de magnetizare complete pentru probele L1, L2 și L3.

În Fig 4.4 b se confirmă influența stabilizantului asupra formei curbei de magnetizare. Separând particulele, micșorează interacțiunile între ele și contribuie la reducerea ariei curbei de magnetizare până devine liniară așa cum se poate observa în Fig.4.4 unde curbele complete nu prezintă histerezis (nanofluidele au comportare superparamagnetică)

4.1.3. Studiu asupra proprietăților magnetice prin analiza curbelor de magnetizare

Acest studiu a urmărit în mod special următoarele aspecte:

- Caracterizarea probelor folosind măsurătorile magnetice și analiza comportării superparamagnetice a acestor probe.
- Analiza magneto-granulometrică a curbelor de magnetizare.

a) *Caracterizarea probelor pe baza măsurătorilor magnetice* efectuate cu magnetometrul cu probă vibrantă VSM 880. Au fost ridicate curbele de magnetizare statică, la temperatura camerei, pentru probele L1 și L3 de nanofluide magnetice pe bază de petrol

cu fracția volumică solidă $\varepsilon_{S1} = 0.79 \%$ (L1) și $\varepsilon_{S3} = 5.92\%$ (L3) și pentru proba L2 preparată pe bază de kerosen care are fracția volumică de solid dispersat $\varepsilon_{S2} = 2.28 \%$ (L2). În Fig. 4.5.a, sunt prezentate curbele inițiale de magnetizare.

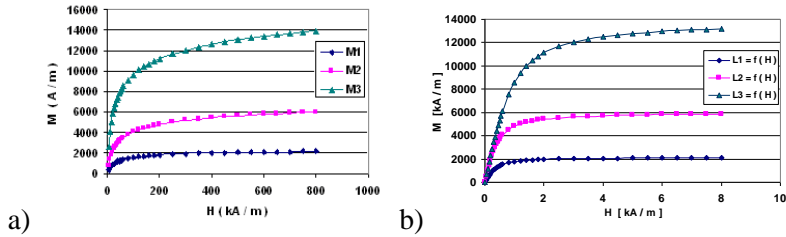


Fig.4.5. a) Curbele de magnetizare pentru probele L1, L2 și L3.
b) Curbele de magnetizare $M = f(H)$ de tip Langevin.

Curbele prezentate în Fig.4.5.a arată că magnetizarea urmează o lege de tip Langevin iar aceasta permite studierea comportării superparamagnetice a probelor. În acest scop s-a efectuat fitarea datelor experimentale aferente probelor cu o relație de tip Langevin și s-au obținut curbele de magnetizare (teoretice) din Fig. 4.5.b [70].

S-au determinat și alți parametri dintre care: diametrul magnetic mediu (d_m), concentrația particulelor (n), volumul magnetic (V_m). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4.3.

Situarea punctelor experimentale pe aceste curbe și scăderea monotonă a susceptibilității magnetice confirmă faptul că probele L1, L2 și L3 au o comportare superparamagnetică [71].

Tabelul 4.3. Parametrii determinați prin analiza curbelor de magnetizare.

Proba	M_s [kA/m]	H_0 [kA/m]	d_m 10^{-9} [m]	V_m 10^{-25} [m ³]	n 10^{23} [m ⁻³]	χ_i
L1 (0.79 %)	2154	487.38	3.071	0.1516	3.185	0.071
L2 (2.28 %)	6017	554.44	2.942	0.1333	10.121	0.158
L3 (5.52%)	13870	555.34	2.941	0.1331	23.368	0.531

Din datele prezentate în Tabelul 4.3 rezultă că pentru fracțiile volumice ale nanofluidelor magnetice studiate, susceptibilitățile inițiale sunt mai mici decât susceptibilitățile întâlnite în literatura de

specialitate [72]. Susceptibilitatea magnetică depinde de fracția volumică $\chi \sim \varepsilon_M$ și de volumul magnetic al particulelor $\chi \sim V$ [73],

În fig 4.6.a, este prezentată dependența susceptibilității probelor L1, L2 și L3 de intensitatea câmpului magnetic $\chi = f(H)$

Cea mai accentuată scădere a susceptibilității o are proba L3. La o creștere a intensității câmpului magnetic de la zero cu $\Delta H = 0.5 \cdot 10^5 A/m$, valoarea inițială a acesteia ($\chi_{3i} = 0.531$) tinde puternic spre $\chi = 0.1$. Așa cum s-a precizat mai înainte, scăderea monotonă a susceptibilității magnetice, în procesul de magnetizare a probelor, confirmă faptul că probele L1, L2 și L3 au o comportare superparamagnetică [74].

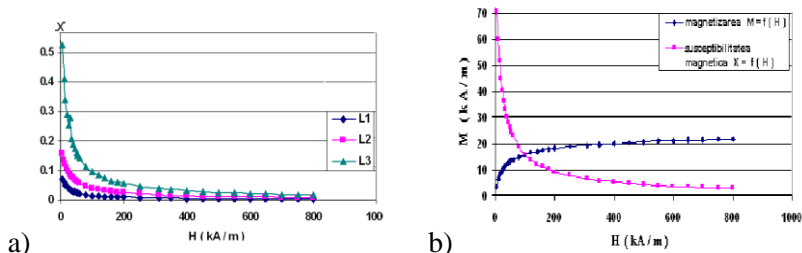


Fig.4.6 a) Dependența susceptibilității magnetice de intensitatea câmpului.
 b) Dependența magnetizării și susceptibilității magnetice de intensitatea câmpului magnetic $M = f(H)$ și $\chi = f(H)$.

În Fig. 4.6.b, este prezentată evoluția simultană a magnetizării și a susceptibilității pentru aceeași probă de nanofluid magnetic și se observă că magnetizarea crește pe seama scăderii susceptibilității magnetice a probei în procesul de magnetizare [75,76]

Pentru a urmări efectul interacțiunilor dintre particule asupra curbelor reduse de magnetizare s-a efectuat un studiu calitativ care a presupus suprapunerea curbelor și interpretarea rezultatelor.

Fig.4.7 a prezintă o suprapunere foarte bună a curbelor de magnetizare reduse obținute pe baza rezultatelor experimentale.

În Fig.4.7.b, sunt prezentate curbele de magnetizare reduse obținute conform modelului Langevin, pentru probele L1, L2 și L3. Se poate observa, pentru probele L1 și L2, o suprapunere foarte bună chiar în zona câmpurilor mici, ceea ce indică un comportament corespunzător descrierii Langevin. [77,78]

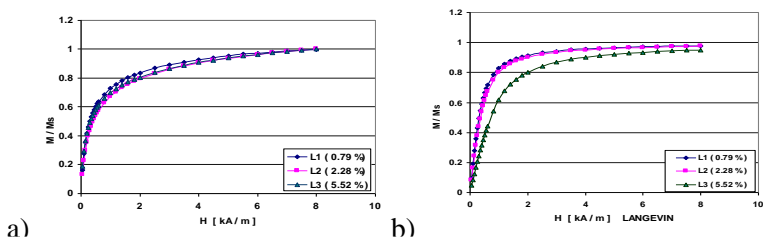


Fig. 4.7 a) Curbele de magnetizare reduse obținute experimental.
 b) Curbele de magnetizare reduse ridicate conform modelului Langevin pentru probele L1, L2 și L3.

Particulele din aceste nanofluid magnetice sunt dublu surfactate ceea ce face ca distanța dintre acestea să crească și interacțiunea să fie nesemnificativă [79,80].

Influența interacțiunilor se manifestă la proba L3 și nu este exclusă prezența aglomeratelor care lărgesc distribuția dimensională în regiunea particulelor mari și conduc la creșterea susceptibilității inițiale ($\chi_{3i} = 0.531$). Comparând curbele reduse din Fig. 4.7 a și b, se constată că influența interacțiunilor la scara întregii curbe este greu de pus în evidență (este evidentă numai la câmpuri foarte mici) [81].

b) Analiza magneto-granulometrică a curbelor de magnetizare.

În scopul determinării parametrilor distribuției dimensionale (D_0) și (S), a diametrului magnetic mediu (d_m) și a abaterii standard (σ) au fost extrase din Tabelul 4.3 valorile mărimilor fizice M_s , H și χ iar pentru calcule s-a elaborat un „program specializat de rezolvare numerică a ecuațiilor” dezvoltat în limbaj de programare Delphi [82].

Tabelul 4.4. Valorile calculate pentru parametrii distribuției dimensionale a particulelor [83,84]

Valorile calculate		diametrul minim	diametrul mediu	diametrul maxim	Parametrul distribuției lognormale	Abaterea standard
probe	χ_{iL} Langevin	D_0 [nm]	$\langle D_m \rangle$ [nm]	D [nm]	S	σ [nm]
L1	0.072	3.071	6.53	11.13	0.654	2.729
L2	0.167	2.43	5.99	10.36	0.678	2.392
L3	0.645	2.941	7.72	11.74	0.679	4.317

4.1.4. Influența materialului magnetic asupra geometriei liniilor de câmp magnetic.

Analizând reprezentarea mărimilor din Fig.4.9.a, se pot explica procesele care au avut loc în probele studiate L1, L2 și L3, în timpul măsurătorilor efectuate în câmpul magnetic. Momentele magnetice ale particulelor s-au orientat în direcția liniilor de câmp determinând procesul de magnetizare a probelor, susceptibilitatea magnetică a scăzut mai accentuat la valori mici ale câmpului $H < 0.5 \cdot 10^5$ A/m, permeabilitatea magnetică a scăzut potrivit relației $\mu_r = (1 + \chi)$ iar inducția magnetică a crescut cu valoarea corespunzătoare inducției câmpului interior (B_i) al particulelor magnetice.

În fig.4.9.b și c se poate observa că în timpul procesului de magnetizare permeabilitatea magnetică relativă a probelor nu rămâne constantă, aceasta variază cu susceptibilitatea magnetică $\mu_r = f(\chi)$ odată cu creșterea inducției câmpului magnetic (B).

Permeabilitatea magnetică relativă scade mai puternic în câmpuri slabe și mai ales la proba L3 care are o susceptibilitate magnetică și o densitate de particule mai mare [85-91].

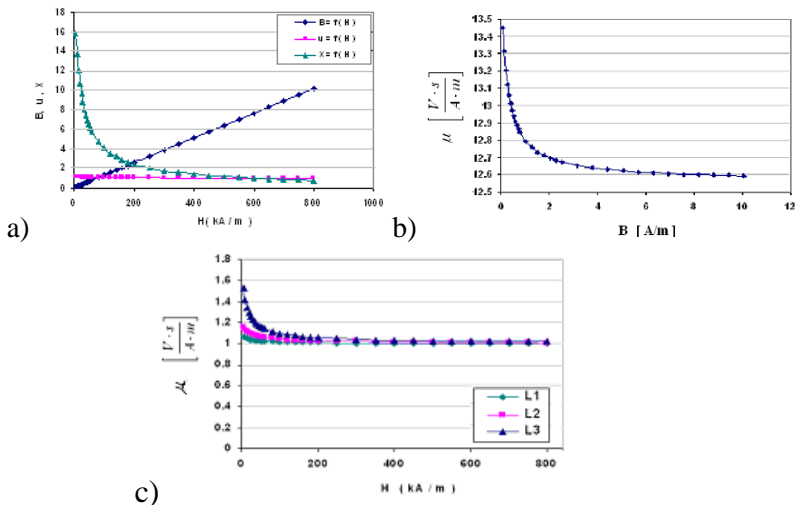


Fig.4.9.a) Dependența parametrilor B , μ , χ de intensitatea câmpului b) Dependența permeabilității magnetice de creșterea inducție magnetice (B) c) Dependența permeabilității magnetice de intensitatea câmpului (H)

4.1.6. Determinarea susceptibilității magnetice prin Metoda Gouy.

Măsurătorile magnetice cvasistatice efectuate asupra fluidelor magnetice L1, L2 și L3, prin metoda Gouy s-au desfășurat în trei etape pe parcursul mai multor ani.

În prima etapă au fost ridicate curbele de magnetizare pentru probele cilindrice suspendate în câmp magnetic perpendicular. S-au efectuat câte trei seturi de măsurători pentru fiecare distanță dintre polii electromagnetului astfel: $d_1 = 94$ mm, $d_2 = 50$ mm și $d_3 = 35$ mm. O parte dintre rezultate sunt prezentate în fig. 4.10 a și b [92, 93].

A doua etapă a constat în reluarea măsurătorilor la interval de 2 ani pentru a studia stabilitatea în timp și s-a ajuns la concluzia că probele sunt omogene și stabile. Valorile magnetizării de saturare sunt în bun acord cu rezultatele recent publicate și de alți autori (corespunzătoare fracției volumice mici $\varepsilon < 0,16$), [94].

În etapa a treia s-au ridicat curbele de magnetizare la temperaturi scăzute de 243 K obținute cu o instalație originală realizată în laboratorul Facultății de Mine din Petroșani. [95].

Din datele prezentate în Fig.4.10.a și b, se poate observa că valorile susceptibilității inițiale și a magnetizării probei nu mai sunt aceleași la reluarea măsurătorilor după reducerea distanței între piesele polare ale electromagnetului. Aceasta se explică prin faptul că acestea sunt influențate de magnetizările anterioare ale probei.

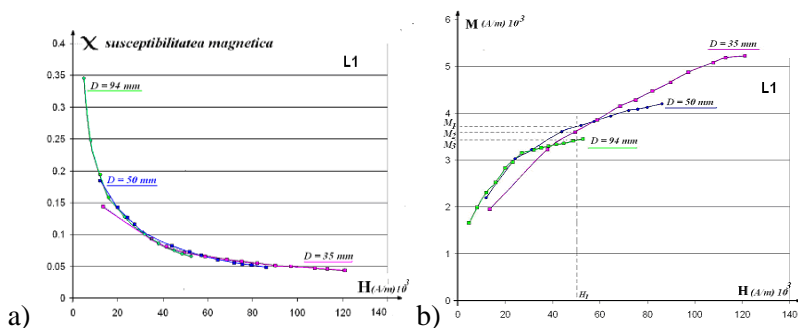


Fig. 4.10.a) Dependența susceptibilității de intensitatea câmpului
b) Dependența magnetizării de intensitatea câmpului magnetic

$$\chi_1 = f(H) \text{ și } M_1 = f(H) \text{ pentru proba L1}$$

Referitor la etapa a treia a studiului, privind măsurătorile efectuate la temperaturi scăzute ($T = 243 \text{ K}$) și la temperatura camerei ($T = 300 \text{ K}$) s-a constatat creșterea magnetizării de saturație odată cu scăderea temperaturii. S-au reconstituit funcțiile de distribuție lognormală ale diametrelor particulelor și s-a observat că pentru temperaturi scăzute valoarea medie a diametrelor particulelor este mai mare și dispersarea diametrelor particulelor este mai mică.

Influența temperaturii asupra stabilității probelor este analizată în Fig 4.11.a unde s-a reprezentat energia termică, volumul și poziția particulei în funcție de temperatură. Aceasta influențează densitatea și vâscozitatea lichidului de bază. Kerosenul aflat la o temperatură foarte scăzută are densitatea $\rho = 0.853 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, vâscozitatea cinematică $\eta_c = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ și vâscozitatea dinamică are valoarea $\eta_d = 5,53 \cdot 10^{-3} \text{ kg/ms}$. În aceste condiții kerosenul tinde spre punctul de gel, devine dens și vâscos și poate menține în suspensie particule cu dimensiuni foarte mari ($d = 548,7 \text{ nm}$). Energia termică a particulei are valoarea $W_T = 3.35 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, la o agitație termică redusă.

În Fig.4.11.b se observă că la temperaturi scăzute ($T = 243 \text{ K}$) dimensiunea maximă are o valoare ridicată ($d = 5.49 \cdot 10^{-7} \text{ m}$) datorită mediului vâscos care poate menține în suspensie particule cu dimensiuni mari de ordinul (10^{-6} m). Cu cât crește temperatura, crește fluiditatea mediului ca urmare a scăderii vâscozității acestuia și se intensifică mișcarea termică [96, 97].

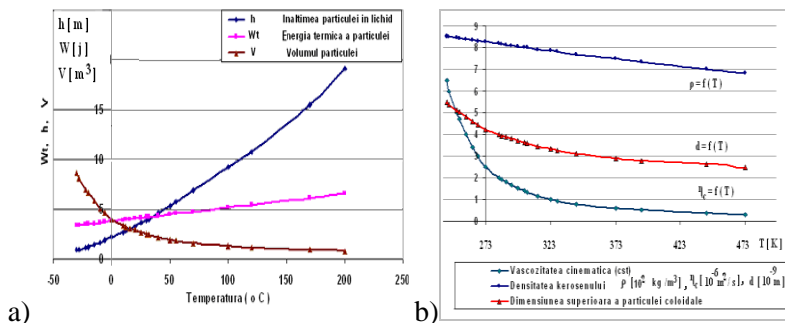


Fig.4.11.a) Dependența poziției particulei în lichid (h), energiei termice și a volumului particulei de temperatură. b) Dependența vâscozității, densității și dimensiunii maxime a particulei de temperatură.

4.2.1. Studiu asupra stabilității nanofluidelor magnetice în câmp gravitațional.

S-a constatat experimental că nanofluidele magnetice din probele L1, L2 și L3 pot să mențină în suspensie, fără pericolul sedimentării gravitaționale, particule cu „dimensiunea maximă” $d = 347$ nm.

Pe baza observațiilor și a măsurătorilor efectuate s-a constatat că dimensiunile particulelor (diametru, volum, rază) influențează distribuția lor pe verticală în interiorul lichidului [98].

Proba L2 conține particule cu volumul mare ($V = 39.47 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$) și acestea se găsesc la înălțimea ($h_2 = 2.43 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) mai mică decât înălțimea la care se află particulele celor două probe ($h_1 = 3.4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ și $h_3 = 3.79 \cdot 10^{-2} \text{ m}$). De asemenea înălțimea nanofluidului magnetic în vas trebuie să fie suficient de mică (de ordinul 10^{-2} m) pentru a nu se produce sedimentarea gravitațională a particulelor.

Vitezele de sedimentare calculate pentru particulele magnetice din probele studiate sunt: $v_1 = 0.52 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (L1), $v_2 = 0.66 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (L2) și $v_3 = 0.49 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (L3). Se observă că particulele mici ale probei L3 au viteză de sedimentare mai mică, ele sunt menținute mai ușor la înălțime de către agitația termică. Se constată că vitezele sunt de ordinul 10^{-6} m/s dar în practică sunt necesare viteze de 10^3 ori mai mari, ca urmare probele nu sedimentează în câmp gravitațional [99].

În Fig.4.12 a, se observă că înălțimea la care se află particulele în lichid scade cu creșterea volumului acestora. $h = f(V)$

În Fig. 4.12 b, se observă că particulele cu diametre foarte mici ($d < 5$ nm) se pot afla în echilibru într-un interval de timp de ordinul lunilor ($t = 2.79$ luni), de asemenea acest interval de timp scade considerabil pentru particulele cu diametrul mai mare $d > 10$ nm.

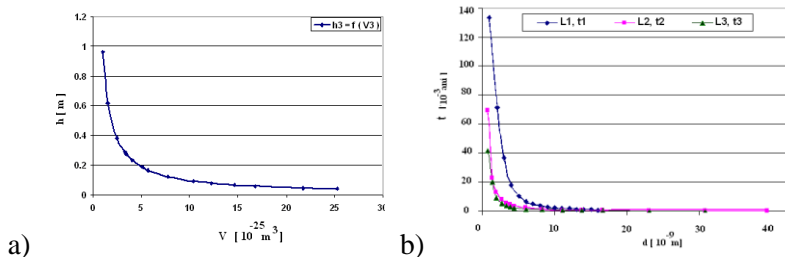


Fig. 4.12.a) Dependența poziției particulelor magnetice de volumul $h = f(V)$
 b) Dependența intervalului de timp în care particulele nu sedimentează de diametrul hidrodinamic al particulelor din L1, L2 și L3.

4.2.2. Studiu asupra stabilității nanofluidelor magnetice în câmp magnetic.

Stabilitatea în câmp magnetic a probelor analizate presupune ca particulele solide suspendate în lichidul de bază să nu se aglomereze și să nu sedimenteze sub acțiunea forțelor de natură magnetică.

Dimensiunile particulelor magnetice folosite pentru prepararea probelor studiate sunt suficient de mici (3,34 – 19, 61 nm) astfel încât fiecare particulă să reprezinte, din punct de vedere magnetic, un monodomeniu Weiss cu moment magnetic permanent [100].

S-au determinat momente magnetice ale particulelor cu valori cuprinse între valoarea minimă ($m_3 = 0.1066 \cdot 10^{-20} \text{ Am}^2$) și valoarea maximă ($m_2 = 134.45 \cdot 10^{-20} \text{ A m}^2$). În Fig. 4.13 și se poate observa că proba L2 conține particule cu momentele magnetice mult mai mari decât ale celorlalte, înseamnă că are în compoziție particule foarte mari.

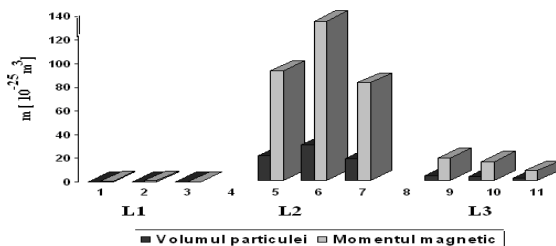


Fig.4.13. Dependența momentului magnetic de volumul particulei.

S-a determinat viteza de sedimentare magnetică considerând un gradient de câmp magnetic de 10^8 A/m^2 , magnetizarea spontană a magnetitei $M_p = 4.46 \cdot 10^5 \text{ A/m}$, vâscozitatea mediului $\eta = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ și permeabilitatea magnetică a vidului $\mu_0 = 12.56 \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$, Valorile calculate pentru viteza de sedimentare magnetică sunt următoarele: $v_1 = 444.58 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (L1), $v_2 = 163 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (L2) și $v_3 = 15 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (L3) S-a calculat energia termică ($W_T = 0.414 \cdot 10^{-20} \text{ j}$) și energia magnetică dipol-dipol (W_{dd}) a particulelor, în intervalul (0.00497–6.276) 10^{-20} j .

Pentru evitarea aglomerării induse magnetic, este necesar ca energia magnetică dipol – dipol să fie mai mică decât energia de agitație termică ($W_{dd} < W_T$) [101].

4.3. Studiul vâscozității lichidelor magnetice în absența câmpului magnetic

În scopul efectuării unui studiu privind comportarea reologică a probelor L1, L2 și L3, la temperatura camerei, s-a folosit Reometrul Physica MCR 300. S-a reprezentat dependența vâscozității (η) și tensiunii de forfecare (τ) de viteza de forfecare. Se constată dependența liniară a tensiunii de forfecare de viteza de forfecare ($\dot{\gamma}$).

În Fig. 4.14 a, b și c, se observă pentru proba L1 că valoarea vâscozității scade pe prima porțiune a intervalului de viteze de forfecare, după care aceasta rămâne constantă. Proba are comportare newtoniană indicând prezența aglomeratelor în fluid. Pentru probele L2 și L3 se constată că valoarea vâscozității poate fi considerată constantă iar nanofluidele magnetice respective au un caracter newtonian pe intervalul de viteze investigat [102-107].

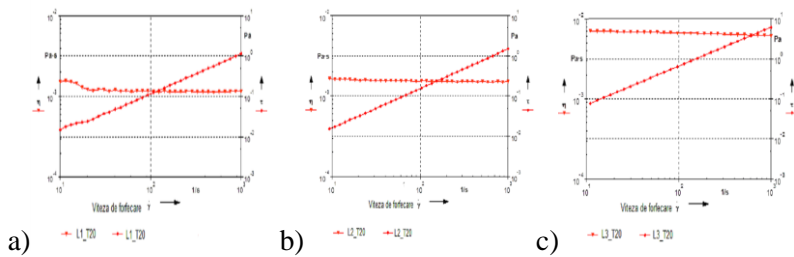


Fig.4.14. Dependența vâscozității de viteza de forfecare pentru probele: L1 (a), L2 (b) și L3 (c).

În Fig.4.15.a, b și c s-a reprezentat dependența vâscozității (η) și tensiunii de forfecare (τ) de viteza de forfecare la temperaturi diferite. Vâscozitatea scade cu creșterea temperaturii de la 20° C la 60° C.

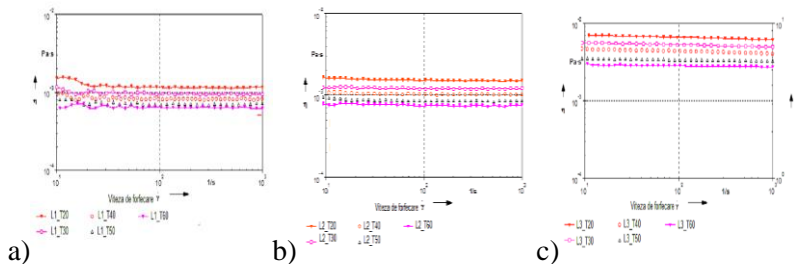


Fig.4.64. Dependența vâscozității de temperatură L1 (a), L2 (b) și L3 (c).

4.4. Posibile aplicații ale nanofluidelor magnetice. Separarea magnetofluidică

Nanoparticulele cu proprietăți magnetice și nanofluidele magnetice sunt intens cercetate [108], pe domenii specifice cum ar fi: nanofluide magnetice cu aplicații industriale a) aplicații în separări magnetice de materiale [109] substanțe toxice sau biomolecule, b) nanofluide magnetoreologice pentru absorbânți de șocuri [110], c) imagistică, materiale pentru optica neliniară, întrerupătoare optice și modulatori optici controlați magnetic [111], d) magneți moi/duri nanostructurați [112], difuzoare [113] e) senzori chimici de detecție de substanțe sau de câmp magnetic [114], f) elemente de stocare a informației de foarte înaltă densitate [115], g) fluide de răcire sau schimbători de căldură [116,117]. b) filtre de lungime de undă comandate magneto-optic [118], g) etanșanți [119], fluide cu aplicații bio-medicale pentru agent de contrast [120,121], hipertermie [122,123], purtători de medicamente sau biomolecule [124] sau elemente de diagnoză și tratament [125-128].

Utilizând metoda de separarea magnetofluidică cu nanofluide magnetice s-a urmărit elaborarea unor tehnologii neconvenționale, economice și nepoluante în domeniul separării. În această lucrare se pune în evidență modul în care tehnica levitației se poate folosi și la reciclarea deșeurilor neferoase rămase în steril sau a celor conținute în becuri și tuburi fluorescente uzate sau rebutate.

Prin separarea magnetofluidică a materialului nemagnetic se urmărește separarea componentelor nemagnetici din amestecul cu sterilul rămas după separarea magnetică uscată.

S-a folosit un *separator magnetofluidic* a cărui schemă de principiu este prezentată în Fig.4.16. Condițiile de lucru au fost următoarele: volumul util al celulei de separare (0,8–1) litri; magnetizarea de saturație a nanofluidului magnetic (250 – 330) Gs (la livrare) iar magnetizarea de lucru a nanofluidului (125-150) Gs; densitatea aparentă a mediului de separare (2300 -2700) kg/ m³.

Materialul umectat cu apă este supus separării în fluid magnetic pe bază de petrol în celula de separare cu volum util de 1 litru. Frația metalică (grea) este colectată la partea inferioară a celulei de separare iar fracția sterilă (ușoară) levitată la suprafața fluidului magnetic este colectată pe partea superioară a celulei de separare .

Cantitatea de apă aderentă la suprafața granulelor de material separat este 150 kg / tonă desen original.

Recuperarea fluidului magnetic (care a aderat pe fracțiile separate magnetofluidic sau care a fost antrenat mecanic în procesul evacuării din zona de separare) s-a efectuat după o decantare de circa 30 minute în vasul de colectare a fracțiilor separate [129].

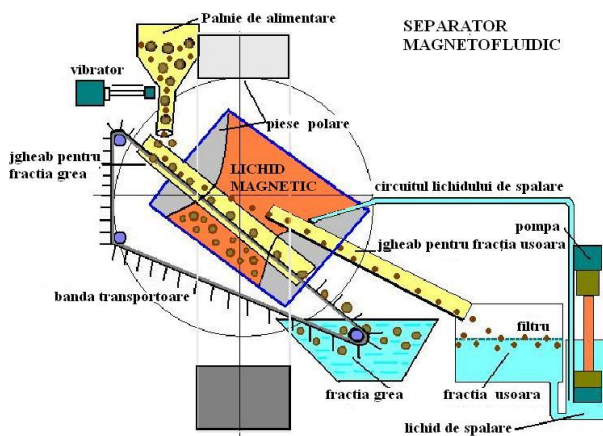


Fig. 4.16 Separatorul magnetofluidic tip SEB-

Pentru a spori eficiența metodei de separare magnetofluidică este necesar să țină seama de următoarele observații desprinse în urma parcurgerii fluxului tehnologic:

a) S-a observat că umectarea cu apă a materialului înainte de separarea magnetofluidică a acestuia se concretizează printr-o reducere cu (55) % a cantității de fluid magnetic aderat.

b) Pe parcursul procesului de separare magnetofluidică trebuie recuperat fluidul magnetic aderat pe granulele fracțiilor separate.

Acestea s-au spălat cu petrol și noul lichid magnetic (foarte diluat) s-a utilizat (după purificare) ca solvent pentru diluarea altor lichide magnetice destinate separării magnetofluidice, astfel pierderile de lichid magnetic s-au redus până la 0,1%., [130].

Bibliografie

- [1]. Vonsovski S.V., *Magnetismul*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1086–1097 (1981).
- [2]. **Chioran V.**, *Fizica straturilor subțiri*, Revista de fizică” Cygnus” Ed “Cygnus” Unesco, Suceava, nr.2(4) 10-12, (2005).
- [3]. Blundell S., *Magnetism in Condensed Matter*, University of Oxford, Dep. of Physics, 12 (2001)
- [4]. **Chioran V.**, *Magnetizarea particulelor mici*, Rev.” Evrika” 12 (2012).
- [8]. Mansuripur M., *The Physical Principles of Magneto-optical Recording*, Cambridge University Press, 46 (1995).
- [9]. Doniga A. Vasilescu E., Buletinul AGIR, 105-107 (2012).
- [11]. **Chioran V.**, *Steric repulsion*, 14th National Conference of the Physics Romanian Physical Society, 13 -17 sept. Constanța, P 33 (2005).
- [13]. Davies K.J., Welss S., J. Mag. Mag. Mater., (122), 24-28 (1993)
- [15]. Vekilov P. G., *Gibbs, Volmer, and Crystal Nucleation* International School of Physics “Enrico Fermi” “Physics of Complex Colloids” Varenna, Lake Como, July 3 - 13, (2012).
- [17]. Wenn F., Zhang F., Zheng H., J. Mag. Mag. Mater. (324) 2471 (2012)
- [18]. Lukashevich M.V., J. Mag. Mag. Mater., (85), 216-218 (1990).
- [21]. Sedlacik M., Moucka R., Kozakova Z., Kazantseva N.E., Pavlinek V., Kuritka I., Kaman O., Peer P., J. Mag. Mag. Mater., (326), 7-13 (2013).
- [22]. Ludwig F., Remmer H., Kuhlmann C., Wawrzik T., Arami H., Ferguson R.M., Krishnan K.M, J. Mag. Mag. Mater., (360), 169-173 (2014).
- [23]. Widanarto W., Sahar M. R., Ghoshal S.K., Arifin R., Rohani M.S., Hamzah K., J. Mag. Mag. Mater., (326), 123-128 (2013).
- [24]. Nanjundappa C.E., Prakash N., J. Mag. Mag. Mater., (370) 140 (2014).
- [26]. Krichler M., Odenbach S., J. Mag. Mag. Mater., (326), 85-90 (2013).
- [27]. Kúdelčík J., Bury P., Drga J., J. Mag. Mag. Mater. (326), 75 (2013).
- [28]. Luca E., Călugăru Gh, Bădescu R., Bădescu V., Cotae C., *Ferofluidede și aplicațiile lor în industrie*, Ed. Tehnică, București, 66- 71 (1978).
- [29]. **Chioran V.**, Micu F. *Ferofluidede, materiale ale viitorului*, Colocviul Național de Fizică,, Evrika -Cygnus” 7-9 septembrie Suceava (2007).
- [30]. Vaidyanathan I, Physica B: Condensed Matter, 403, (13), 2157 (2008).
- [32]. Naseri G., H., Saion. B., J. Mag. Mag. Mater, 350, 141 (2014)
- [33]. Lima R.S., Moura K., Physica B: Condens. Matter, 407(16) 3196 (2012)
- [35]. Zheng Y., Cheng Y., Bao F., Mater. Res. Bull. (41) 525-529 (2006).
- [36]. Brice B., Popa G., Fleutot S., Pichon B., Garofalo A., Ghobril C., Billotey C., Begin-Colin S Dalton Transactions (42), 2146 (2013).
- [37]. Shannigrahi S.R., Pramoda K.P. J. Mag. Mag. Mater. (324) 140 (2012).
- [38]. Yue Z., Zhou J., Li L., Gui Z., J. Mag. Mag. Mater., (208), 55 (2000).
- [40]. Sperlring R., Parak W., Phil. Trans. R. Soc. A 368, 1333 (2010).

- [42]. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., *Rev.*108 (6),2064 (2008).
- [46]. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M., Iran J., *Chem. Soc.*, (7),175 (2010).
- [49]. Kwon W.H., Lee J-G., Chae K.P., *Journal of Magnetism*, 18 (1) 26(2013).
- [50]. Biasi S., Cardoso L.G., *Physica B: Condensed Matter*, 407(18) (2012).
- [51]. **Chioran V.**, Stanci A., *Utilization the gamma radiation in density of liquids measurement*, Simpoz. Internațional „UNIVERSITARIA SIMPRO” 2010, Petroșani, 35-36, (2010).
- [52]. **Chioran V.**, Ardelean I., Stanci A.- *The measurement of the magnetic susceptibility and of the magnetization using the Gouy method*, Proceeding of the International Balkan Workshop on Applied Physics, IBWAP2008, 7-9 iulie, Constanța, Ovidius University Press, 88 (2008).
- [53]. **Chioran V.**, Ardelean I., Stanci A.- *The measurement of the magnetic susceptibility and of the magnetization using the Gouy method* 15th National Conference of the Physics Romanian Physical Society, 10-13 septembrie, București, 168 (2008).
- [54]. **Chioran V.** Ardelean I., *Revista Fizica și Tehnologiile Moderne, Societatea Fizicienilor din Moldova, Chișinău*, (7) 3-4 (2009).
- [55]. P.C. Fannin, *J. Mag. Mag. Mater.* 252 (2002).
- [56]. **Chioran V.**, *Revista Fizica și Tehnologiile Moderne, Societatea Fizicienilor din Moldova, Chișinău*, nr.3 -4 (2) 48 (2004).
- [60]. **Chioran V.**, *Fizica straturilor subțiri*, *Fizica și Tehnologiile Moderne, Societatea Fizicienilor din Moldova, Chișinău*, 1-2 (3) (2005).
- [61]. Mackay M. E., Tuteja A., Duxbury P. M., Hawker C. J., Van Horn B., Guan Z., Chen G., Krishnan R. S., *Science*, (311), 1740 (2006).
- [62]. **Chioran V.**, Micu F.- *Repulsia sterică a ferofluidelor*, Conferința Fizicienilor din Moldova 2007, Chișinău, 22 (2007).
- [63]. Lee W-K., Ilavsky J., *J. Mag. Mag. Mater.*, (330), 31-36 (2013).
- [64]. **Chioran V.**, Micu F., *Cât de magnetic poate fi un fluid magnetic?* Conferința Fizicienilor din Moldova 2007, Chișinău, 20 (2007).
- [65]. **Chioran V.**, Chioran M., *Methods for Determining the Quality of Magnetic Fluids* *Journal of Magnetism, Korea*, 18(2), 197-201 (2013).
- [66]. **Chioran V.**, Aurora Stanci A., Stanci A*, Chioran D., *-Methods for Determining the Quality and Stability of Magnetic Fluids*, The 17th International Conference The Knowledge-Based Organization, Conference Proceedings 3 Applied Technical Sciences and Advanced Military Technologies, Sibiu, 236-239, (2011). în curs de indexare ISI,
- [67]. **Chioran V.**, Ardelean I., Stanci A., Chioran D.- *Determining the quality of the magnetic fluids using of conversion parameter of the magnetic properties*, Proceeding of the International Balkan Workshop on Applied Physics, IBWAP2011, 6-8 iulie 2011, Constanța, România, Ovidius University Press, 148 (2011).

- [68]. **Chioran V.**, Stanci A., Ardelean I., Chioran D., *Determining the quality of the magnetic fluids using of conversion parameter of the magnetic properties* Colocviul Național “Evrika -Cygnus” Bușteni (2011).
- [70]. Williams H., O’Grady K., Chantrell W., *J. Mag. Mag. Mater.* 122 (1993).
- [71]. Ledermann M., Schultz S., Ozaky M., *Phys. Rev. Lett.* (73), 986 (1994).
- [77]. Hrianca I., Malaescu I., *J. Magn. Magn. Mater.*, (150), 131 (1995).
- [78]. Jung H-S., Hong Y. K., *IEEE Trans. Magn.*, (34), 1675 (1998).
- [79]. Fannian P., Charles S. W.J. *Magn. Magn. Mater.*, (201), 98 (1999).
- [82]. **Chioran V.**, Todoran R., *Interactive Learning of Physics 12th, National Conference of the Physics Romanian Physical Society” Trends in Physics”* 26-28 sept. ed. Petru Maior” University, Târgu Mureș 115 (2002).
- [83]. Phromsuwan U., Sirisathitkul C., Sirisathitkul Y., Uyyanonvara B., Muneesawang P., *Journal of Magnetism*, 18 (3) 311-316 (2013).
- [84]. **Chioran V.**, Chioran M., *Caract. nanofluidelor magnetice, analiza magnetogranulometrică*, Col. Naț. “Evrika -Cygnus” 31 aug. Constanța (2012)
- [85]. He L., et. al., *J. Magn. Magn. Mater.*, (155), 6 (1996).
- [87]. Hrianca I., Malaescu I., *J. Mag. Mag. Mater.* 150 (1995).
- [88]. Malaescu I., Gabor L., Stefu N., *J. Mag. Mag. Mater.* 222 (2000).
- [90]. Yu. P. Kalmykov, W.T. *Phys. Rev. B*, 56 (6) (1997).
- [91]. Xu H., Wang C., Ma X., Li Y., Liu Z., *Biomaterials* 32, 9364 (2011).
- [92]. **Chioran V.** Ardelean I., *Revista Fizica și Tehnologiile Moderne, Societatea Fizicienilor din Moldova, Chișinău*, (8) 1-2 (2010).
- [93]. **Chioran V.**, Ardelean I., Stanci A., *Buletinul GIIF (Grupul de Inițiativă pentru Învățarea Fizicii), Călărași*, (1) 28 (2008).
- [94]. **Chioran V.**, Stanci A., Micu F., *Măsurarea susceptibilității magnetice și a magnetizației folosind metoda Gouy*, Colocviul Național de Fizică “Evrika -Cygnus” 5-7 sept. Suceava (2008).
- [95]. **Chioran V.**, Ardelean I.; *Revista Științifică “V Adamachi”* (1) 5 (2008)
- [96]. **Chioran V.**, Chioran M., *Revista „Evrika” Brăila*, nr. 7-8, 76, (2013).
- [97]. **Chioran V.**, Chioran D., *Studiu asupra proprietăților fizice ale ferofluidelor*, Colocviul Național “Evrika -Cygnus” 6 sept. Ploiești (2013).
- [98]. **Chioran V.**, *Stabilitatea fluidelor magn. Rev.*, “Evrika” Brăila, 6 (2011)
- [99]. **Chioran V.**, Chioran D., *Metode de studiu a stabilității fluidelor magnetice* Colocviul Național “Evrika Cygnus” 5 sept., Tulcea (2010).
- [100]. **Chioran V.**, Chioran D., Micu F., *Revista de Fizică “Cygnus” Ed. “Cygnus” Unesco*, Suceava, nr. 2 (13) 39 - 42, (2010).
- [102]. Vekaș L. Bica D., *J. Coll. Int.*, 231, 247 (2000).
- [103]. Resiga D., Vekaș L., *Comportare reologică a fluidelor magnetizabile* Ed. Orizonturi universitare, Timișoara, 15 (2002)
- [104]. **Chioran V.**, Ardelean I., Chioran D., *Verificarea relației lui Arrhenius la ferofluide* Colocviul Național de Fizică “Evrika -Cygnus” 4-9 septembrie, Suceava (2009).

- [105]. **Chioran V.**, Chioran D, *Determinarea curbilor de curgere pentru ferrofluide* Colocviul Național “Evrika -Cygnus” 3-5 sept., Tulcea (2010).
- [108]. Taylor R., Coulombe S., Otanicar T., Phelan P., Rosengarten G., Prasher R., Tyagi H., *Journal of Applied Physics* 113, 011301 (2013).
- [109]. **Chioran V.**, Ardelean I., *The Recovery of Non-ferrous Metals from Broken Light Bulbs using the Magnetic Liquid Based Separation*, Journal of Magnetism, The Korean Magnetism Society, 15(2), 91-98 (2010).
- [110] Jan Svoboda - *Magnetic techniques for the treatment of materials Advances in Global Change Research Series*, Springer, (2004), 227-240.
- [111]. Morjan I., Dumitrache F., Soare I., Dutu I. E., Filoti G., Prodan G., Popa N. C., Vékás L., *Advanced Powder Technology*, 23, 88 (2012).
- [112]. Akman O., Kavas H., Baykal A. J. *Mag. Mag. Mater.* (327) 151 (2013).
- [113]. Zhuonan L., Huihui Y., Laifeng L., *Cryogenics* 52, 699 (2012).
- [114]. Andrzej M., *Mechanical Systems and Signal Processing* 528 (2013).
- [115]. Poudyal N. Liu J. P., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 043001 (2013).
- [116]. Xiong C. L., Guang H. X., Hu Z. J., *Optics letters*, 36, 2761 (2011).
- [117]. Shin J., Thompson J., *Nanotechnology* 23 (15) 155602 (2012).
- [118]. Peyghambarzadeh S. M., Hashemabadi S. H., Hoseini S. M., Seifi J., *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38, 1283 (2011).
- [119]. Huminic G., *Experiment. Thermal and Fluid Science* (35) 550 (2011)
- [120]. Kleinstreuer C., Feng Y., *Nanoscale Res. Lett.* 6(1), 229 (2011).
- [122]. Landi G. T., *J. Mag. Mag. Mater.* (326), 14–21 (2013).
- [123]. Borbáth T., Bica D., Potencz I., Vékás L., Borbáth I., *Conference Series: Earth and Environmental Science* 12 (1), p.012105 (2010).
- [124]. Hosseini F., Panahifar A., Adeli M., Amiri H., Lascialfari A., Orsini F., Doschak MR., *Colloids Surf B Biointerfaces* 103, 652 (2013).
- [126]. Franke K., Kettering M., Lange K., Kaiser W., Hilger I., *International journal of nanomedicine* 8, 351 (2013).
- [127]. Chaturbedy P., Chatterjee S., Selvi R. B., Bhat A., Kavitha M. K., Tiwari V., Patel A. B., Kundu T. K., Maji T., Eswaramoorthy K. M., *J. Mater. Chem. B* 1, 939 (2013).
- [128]. Wan Q., Xie L., Gao L., Wang Z., Nan X., Lei H., Long X., Zhi-Ying Chen, C.-Yi He, Liu G., Liu X., Qiu B., *Nanoscale* 5, 744 (2013).
- [129]. Stanci A., **Chioran V.**, Stanci A*, *The separation non-ferrous materials with spectrometer ferrofluidic of density*, The 17th International Conference The Knowledge-Based Organization, Conference Proceedings 3 Applied Technical Sciences and Advanced Military Technologies, ISSN 1843-6722, pg. 182-186, (în curs de indexare ISI), (2011).
- [130]. **Chioran V.**, Stanci A., Suzana A., - *Recovery of non-ferrous metals from waste electrical using the magnetofluidic separation*, Proceedings of the 15th Conference of Environment and Mineral Processing Part I, Eds. Fečko & Čablik, VSB-TU Ostrava, Czech Republic, 41-45, 2011,

Concluzii

1. Tema acestei lucrări este axată pe studiul proprietăților fizice ale unor nanofluide magnetice. Lucrarea este structurată în jurul a două obiective prioritare și anume prepararea probelor și investigarea proprietăților și caracteristicilor probelor obținute.

Pentru analiza probelor s-au folosit tehnici și metode care vizează: analiza structurală, analiza calității probelor, studiul proprietăților magnetice și a proprietăților reologice, studiu privind stabilitatea în câmp gravitațional și în câmp magnetic, studiu privind influența temperaturii asupra proprietăților fizice ale nanofluidelor.

2. S-au preparat în laborator trei nanofluide magnetice care au fost numite L1, L2 și L3 și care au în compoziția lor nanoparticule monodomenice de magnetită stabilizate cu acid oleic și dispersate în petrol (L1, L3) și în kerosen (L2). Magnetizarea de saturație a probelor are valori cuprinse între (2.154 – 13.870 kA/m), acestea îi corespunde fracția volumică magnetică cu valori între (0.07-3.11 %)

3. S-a arătat că metoda de filtrare în gradient de câmp magnetic cu matrice filamentară urmată de ultracentrifugare este mai avantajoasă față de filtrarea în câmp gravitațional. Această metodă s-a folosit pentru proba L3 și s-a constatat creșterea densității de particule și a magnetizării de saturație. Acești parametri au valorile: $M_{S3} = 13.87$ kA/m, $V_{m3} = 0.133 \cdot 10^{-25} \text{m}^3$ și $n = 23.368 \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$

4. Având valoarea subunitară, parametru de conversie scoate în evidență faptul că o fracțiune din faza solidă în suspensie nu este magnetică, aceasta se poate constata din valorile obținute pentru probele analizate, unde: $\Delta \varepsilon_1 = 0.3\%$ (L1), $\Delta \varepsilon_2 = 0.93\%$

(L2) și $\Delta \varepsilon_3 = 2.81\%$ (L3). Valorile maxime ale parametrului se situează în intervalul ($0.729 < \gamma < 0.764$) ceea ce conduce la concluzia că nanofluidele magnetice astfel preparate au calitățile magnetice necesare folosirii lor în diverse aplicații.

5. Prin tehnici de microscopie electronică s-a observat forma cvasisferică a particulelor și tipul rețelei cristaline a magnetitei.

Figurile de difracție de electroni, prin inelele de difracție, confirmă caracteristica policristalină și cristalinitatea probelor.

Micrografiile arată structura de tip miez-înveș a particulelor precum și tendința lor de aglomerare în lanț, fractal și mixtă

6. Prin analiza histogramelor și curbelor de distribuție a particulelor s-a confirmat că probele conțin particule cu dimensiuni de ordinul 10^{-9} m situate într-o distribuție dimensională de tip Gauss. Valorile medii determinate pentru diametrele magnetice ale probelor studiate sunt: $d_{m1} = 9.32$ nm (L1), $d_{m2} = 8.83$ nm (L2) și $d_{m3} = 7.02$ nm (L3). În probele analizate L1, L2 și L3, cele mai mici particule au valorile diametrelor magnetice cuprinse în intervalul (1.66 -3.49 nm) iar cele mari au valorile diametrelor cuprinse în intervalul (15.23–7.93 nm).

7. Dimensiunile particulelor de magnetită conținute în probele analizate au fost determinate direct, prin utilizarea tehnicilor de microscopie electronică, sau prin analiza curbelor de magnetizare.

Între diametre există relația de dependență: $d_{\text{magnetic}} < d_{\text{fizic}} < d_{\text{hidrodinamic}}$ deoarece $d_{\text{magnetic}} = d_{\text{fizic}} - 2a$ (pentru magnetită $a = 0.83$ nm) iar $d_{\text{hidrodinamic}} = d_{\text{fizic}} + 2\delta$ (pentru acid oleic $\delta = 0.86$ nm).

8. S-a calculat grosimea stratului nemagnetic de la suprafața particulelor de magnetită și s-a obținut valoarea medie: $a = 0.839$ nm S-a constatat că grosimea stratului nemagnetic este aceeași pentru toate particulele de magnetită dintr-o probă, indiferent de valoarea diametrului fizic. Aceasta înseamnă că volumul particulei sferice mici conține o fracție nemagnetică mai mare decât volumul unei particule mari. Din acest motiv se poate spune că particulele mari sunt "mai magnetice" decât cele mici.

9. A fost investigată comportarea superparamagnetică a sistemelor de particule magnetice din probe și rezultatele confirmă comportarea superparamagnetică, bine descrisă de o ecuație de tip Langevin.

10. Au fost analizați factorii care determină stabilitatea nanofluidelor magnetice în câmpul gravitațional și s-au observat următoarele: a) particulele de magnetită din probe au dimensiuni mult mai mici decât dimensiunea maximă calculată ($d = 346.6$ nm); b) viteza de sedimentare în câmp gravitațional are valoarea $v_s = 0.49 \cdot 10^{-6}$ m/s de 10^3 ori mai mică decât valoarea la care sedimentează în realitate; c) înălțimea maximă la care pot fi găsite particulele magnetice mici ($V = 25 \cdot 10^{-25}$ m³) din probele analizate are valoarea $h = 3.79 \cdot 10^{-2}$ m iar intervalul de timp cât particulele rămân în echilibru în lichidul de bază și nu sedimentează este de ordinul lunilor ($t = 2.79$ luni) în timp ce în literatura de specialitate se menționează că ar putea fi de ordinul săptămânilor S-a constatat că nanofluidele magnetice analizate sunt ultrastabile și nu există tendința de sedimentare.

Am deosebita plăcere de a vă invita la
susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

„Studiul proprietăților fizice ale unor
nanofluide magnetice”

având drept conducător științific pe d-l Prof. Dr.
Emerit Ioan Ardelean, în data de 30 septembrie 2014
la ora 11⁰⁰ în Amfiteatrul „Augustin Maior” al
Facultății de Fizică

Viorica Chioran

