

改进型 Fe_3O_4 磁流体的研制及带膜磁畴观察*

杨玉玲 孙凤久 齐小龙 白质明

(东北大学理学院, 沈阳 110006)

摘要 利用化学反应的方法研制了一种带膜观察磁畴结构的改进型磁流体— Fe_3O_4 磁流体, 并对其生成条件及影响其磁性的因素进行了分析。实验表明, 当 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 6$ (摩尔比) 时最易生成稳定的 Fe_3O_4 。在反应过程中, 水质的好坏及有无搅拌是影响 Fe_3O_4 磁流体颗粒大小及磁性的主要因素。对 ZS 牌号的硅钢片进行带膜磁畴观察表明, 该磁流体能够实现带膜观察, 成纹性及重现性较好, 而且磁稳定性也较好。未经任何处理的 Fe_3O_4 磁流体可以放置一周左右而磁性不发生变化, 用去离子水清洗至 pH 值为 7 并且隔绝空气后, 可放置更长时间。

关键词 Fe_3O_4 磁流体, 磁畴结构, 观察

中图分类号 TM271

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)09-1005-04

PREPARATION AND APPLICATION OF THE MODIFIED Fe_3O_4 MAGNETIC FLUID

YANG Yuling, SUN Fengjiu, QI Xiaolong, BAI Zhiming

College of Science, Northeastern University, Shenyang 110006

Correspondent: YANG Yuling, Tel: (024)23893000-7655

Manuscript received 2001-02-20, in revised form 2001-05-11

ABSTRACT A kind of modified magnetic fluid— Fe_3O_4 which is used to observe the domain structure with film was prepared by chemical reaction method. The formation conditions and the factors of affecting its magnetic properties were analyzed. The results show that the stable Fe_3O_4 forms easily when the ratio of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH is 1 : 1 : 6 (ratio of mole). In the reaction process, the main factors of affecting the size of Fe_3O_4 particle and magnetic properties of Fe_3O_4 fluid are the quality of water and the speed of agitation. The experiment on the Si-Fe coated sheet shows that the observation with film can be achieved with this magnetic fluid, and this magnetic fluid has the advantages of excellent ability of waveshaping, good reappearance and stable magnetic property. Without any treatment, its magnetic property does not change after preservation for one week, and after pure water-washing to pH=7 and insulated from air, it can be preserved for longer time.

KEY WORDS Fe_3O_4 magnetic fluid, domain structure, observation

在磁性材料尤其是硅钢的研究过程中, 对磁畴结构的研究是必不可少的。观察磁畴结构的方法很多, 其中应用最广的是粉纹法。1938 年, Elmore 用粉纹法进行了磁畴观察^[1], 该方法在 60 年代仍广泛应用, 但用该方法制备的悬液胶存在磁性的重现性不高, 储藏期限不长等缺点^[2]。1964 年, 孙绅太等^[2]曾对粉纹技术进行了改进, 制得的磁悬胶较 Elmore 胶有较稳定的重现性和较好的磁性, 但在配置过程中, 有过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 放置一段时间

以后, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 会氧化分解成 Fe_2O_3 , 影响磁悬胶的磁性。另外, 在配制工艺上, 由于用浓 NaOH 在 7—8 mm 内完成滴定, 使得 FeCl_2 , FeCl_3 与 NaOH 混合不均匀, 先形成的 Fe_3O_4 在酸性 FeCl_2 , FeCl_3 溶液中会转变为 Fe_2O_3 , 而且在滴定 NaOH 的全过程中都有这种转变, 从而使得悬溶液的成纹性和磁稳定性减弱。除上述两种方法外, 1976 年, Fukuda 和 Irie 利用扫描电镜 (SEM) 方法进行过磁畴观察^[3]。这种方法虽然不用磁溶液就能清晰地看见磁畴结构, 但只适用于抛光样品, 对于带膜样品, 用 SEM 方法只能观察到 180° 主畴结构, 对于其它畴结构还需抛光样品后才能观察, 因此, SEM 方法未能得到广泛应用。

目前, 国内观察磁畴一般采用粉纹法, 需将样品进行

* 国家自然科学基金资助项目 50271037

收到初稿日期: 2001-02-20, 收到修改稿日期: 2001-05-14

作者简介: 杨玉玲, 女, 1973 年生, 博士生

抛光处理,并裁减成几平方厘米的小片,对要求在不破坏绝缘涂层的前提下,整片地观察和分析磁畴结构的情况下适用。

本工作研制了一种可以带膜观察整片硅钢片磁畴结构的磁流体— Fe_3O_4 磁流体,效果良好,是对传统粉状技术的一个改进。

1 实验方法

1.1 Fe_3O_4 磁流体的制备

Fe_3O_4 磁流体的制备,类似 Hedjuk^[4] 所用工艺,但采用稀溶液,且 NaOH 的反应不用滴定法而是一次性倒入,使反应在瞬间完成。具体步骤如下:将一定数量的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中,加入数滴稀 HCl(加入稀 HCl 是为防止 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+})。然后加入 200 ml 去离子水,配制稀溶液,再取一定量的 NaOH 配制成等量的稀溶液,用搅拌器(转速为 200 r/min)搅拌 FeCl_2 和 FeCl_3 混合液,先取 10% 体积分数的 NaOH 倒入搅拌液中,目的是中和加入的 HCl,此时溶液颜色基本不变,然后将剩余的 NaOH 倒入正搅拌的混合液中,混合液由橙红色变成墨黑色,继续搅拌混合液 1—2 min,用静置法以去离子水洗涤沉淀 4—5 次,大部分 Fe_3O_4 形成了悬浮颗粒,此时的磁流体即可用作磁畴观察,若要长期保存,还要进一步洗涤,直至溶液 pH 值达到 7,然后将磁流体与空气隔绝,这样可保存几周以上。

1.2 Z8 牌号取向硅钢的磁畴观察

利用自制的 Fe_3O_4 磁流体对 Z8 牌号的取向硅钢(3%Si)进行了带膜磁畴观察(带膜磁畴观察指的是在不破坏硅钢片表面的绝缘膜的情况下观察磁畴结构),具体方法如下:

先用洗涤剂将硅钢片表面的油污洗净,然后用吹风机吹干,取部分磁流体加入几滴稀盐酸,使溶液的 pH 值在 4—5 之间,将该磁流体均匀地滴在有一定倾角的硅钢片表面(每平方米平均 2 滴),使其缓慢流下,静置十几分钟,待磁流体干后,用肉眼即可看到清晰的磁畴结构。

2 实验结果与讨论

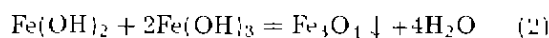
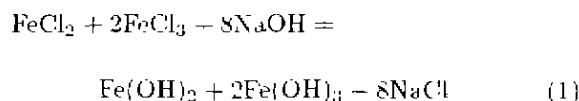
图 1 为磁流体放置不同时间后在显微镜下拍摄的 Z8 牌号取向硅钢的磁畴结构照片(放大 3 倍),可以看出,经过处理后放置一周、三周的磁流体所观察到的磁畴结构与刚制得的磁流体所观察到的磁畴结构一样清晰,这说明该磁流体不但具有成纹性好、可重现性高的特点,而且还具有磁稳定性好的特征。经洗涤、隔绝空气后,放置三周的磁流体仍然具有良好的成纹性,因为采用的是 Z8 牌号取向硅钢片,图 1 中磁畴显示的主要是 180° 主畴结构。

表 1 为用自来水和去离子水配置的磁流体的成分对照表,表 2 为自来水 and 去离子水主要成分对照表。

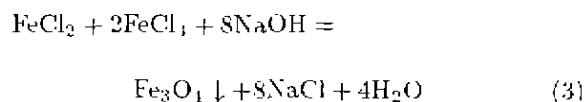
由表 1 可看出,在配料比相同的情况下,选用不同的水质对实验结果有很大影响。用自来水配置的溶液呈橙红色,其主要成分是 Fe_2O_3 ,而用去离子水配成的溶液呈墨黑色,主要成分是磁性 Fe_3O_4 。在实验中发现,用自来水配成的 FeCl_2 和 FeCl_3 溶液中有白色絮状物出现,而去离子水配成的溶液却无此现象,原因在于自来水呈弱酸性且含有大量的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 及其他杂质(表 2),在加入 NaOH 后,有部分 NaOH 与酸及这些离子发生了反应,使得与 FeCl_2 及 FeCl_3 反应的量不足,生成了部分 Fe_2O_3 及其他盐类所致。

由实验可知,经搅拌生成的磁流体在颗粒大小、成纹性、及磁稳定性方面都优于未经搅拌的磁流体。这是因为在搅拌过程中, Fe_3O_4 颗粒不易集结,从而使得颗粒细化,而成纹性及磁稳定性的好坏与磁流体的颗粒度有直接关系,颗粒越细,成纹性及磁稳定性越好。

在 Fe_3O_4 磁流体制备过程中,制备 Fe_3O_4 反应方程式如下^[5]:



综合式(1),(2)可得



根据式(3)可知,各反应物的摩尔比应为 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} = 1 : 2 : 8$ 。但实际上上述反应是在空气中进行的,有一部分 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 很快被氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,使得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 过量。过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 会分解成 Fe_2O_3 ,与 Fe_3O_4 构成黑棕色沉淀,致使磁流体磁性减弱,为避免这一现象发生,必须加入过量的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH。实验发现,当 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 6$ 时,生成物中全部是 Fe_3O_4 而无 Fe_2O_3 。这是因为过量的 0.5 mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 作用生成了 0.5 mol $\text{Fe}(\text{OH})_2$,虽有部分氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,但这些 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 随即与未氧化的过量 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 化合生成稳定的 Fe_3O_4 而无分解成 Fe_2O_3 的可能(因为 Fe_3O_4 生成自由能低于 Fe_2O_3 生成自由能^[6],由自由能原理即可得知)。因此,这种配方所配置的磁流体的磁性、成纹性等都有所提高。

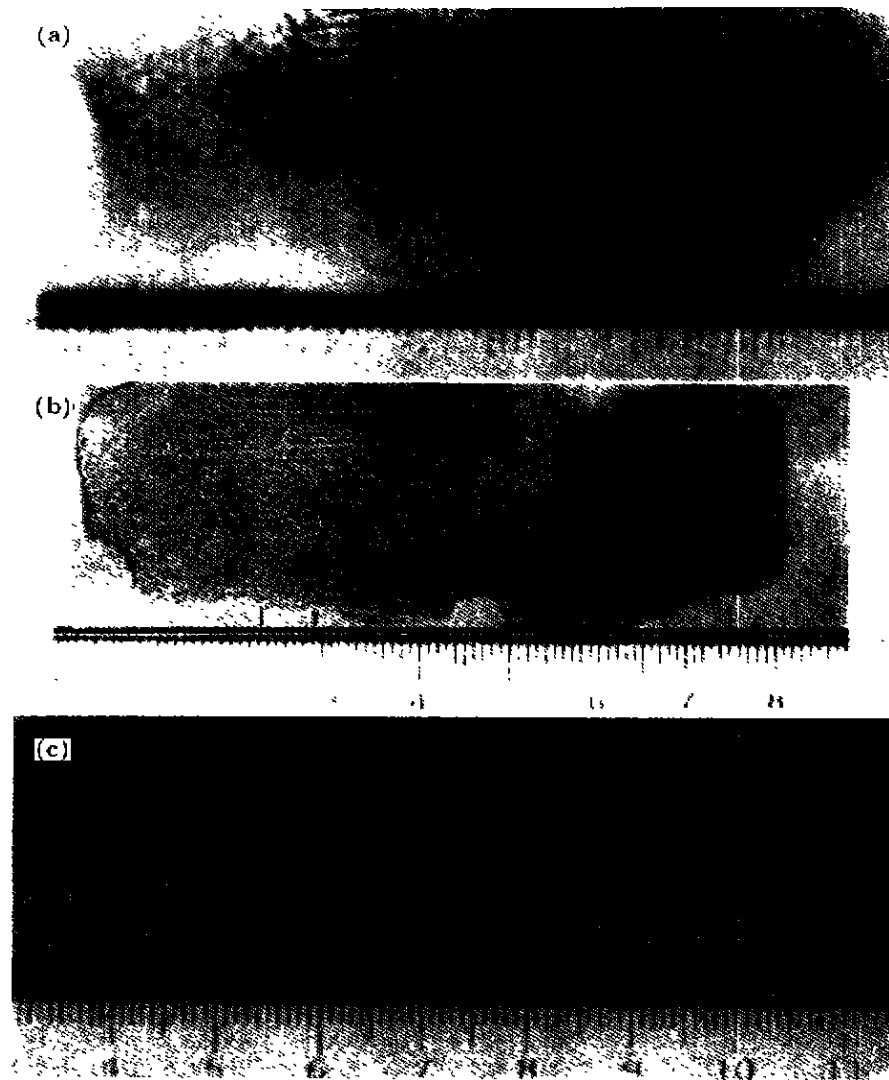


图 1 利用成前不同时间的磁流体观察 Z8 牌取向硅钢的磁畴结构照片

Fig.1 Domain structure photos of Z8 oriented silicon steel observed with magnetic fluid preserved for different times

- (a) observed with just prepared magnetic fluid
 (b) observed with magnetic fluid after one week
 (c) observed with magnetic fluid after three weeks

表 1 不同水质配置的 Fe_3O_4 磁流体对照表

Table 1 Comparison of Fe_3O_4 magnetic fluid prepared with different kinds of water

Water kind	Mole ratio of $FeCl_2$, $FeCl_3$ and $NaOH$	Color of liquor	Ingredients of liquor
Water with ions	1 : 1 : 6	Orange with red	Fe_2O_3 + Fe_3O_4 (little)
Water without ions	1 : 1 : 6	Dark black	Fe_3O_4

表 2 自来水与去离子水主要成分对照表

Table 2 Main ingredients of water with ions and water without ions

Water kind	Value of pH	Fe^{2+} and Fe^{3+} mg/L	Chloride, mg/L	floating particle
Water with ions	6.58	0.30	35.00	Yes
Water without ions	7.00	0.00	0.00	No

3 结论

(1) 在 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 6$ 时, 最容易生成稳定的、纯净的 Fe_3O_4 磁流体颗粒.

(2) 水质的好坏是影响磁流体成分的因素, 去离子水配置的溶液中 Fe_3O_4 的含量明显高于自来水配置溶液中 Fe_3O_4 的含量.

(3) 配置磁流体时适当的搅拌 (速度 ≥ 200 r/min) 会细化 Fe_3O_4 颗粒, 提高其成纹性和稳定性.

(4) 利用改进方法制备的 Fe_3O_4 磁流体, 可实现磁畴结构的带膜观察.

(5) 将 Fe_3O_4 磁流体用去离子水清洗至 pH 值为 7 后再隔绝空气, 可延长其保存时间至三周以上.

参考文献

- [1] Elmore W C. *Phys Rev*, 1938; 54: 309
- [2] Sun S T, Chen B Z. *Acta Metall Sin*, 1965; 8: 537
(孙绅太, 陈炳兆. 金属学报, 1965; 8: 537)
- [3] Fukuda B, Irie T, Shimanaka H. *IEEE Trans Magn*, 1997
13: 1499
- [4] Hedjuk J. *Collect Czech Chem Commun*, 1959 24: 2792
- [5] Keuzo S, Satoshin C. *Met Phys*, 1965, 2: 207
- [6] Werner F E. *J Mater Eng Perform*, 1992; 1: 227