

Ferro-hydro-żele krzemionkowe. Wytwarzanie i badania ultradźwiękowe.

Anna Mandra
Zbigniew Szczepański

Praca końcowa wykonana w ramach kursu
Smart Technology Expert School – STES
organizowanego przez
Instytut Podstawowych Problemów Techniki
PAN w Warszawie

Praca wykonana
pod kierunkiem **prof. dr Mariusza Kaczmarka**
Instytut Mechaniki Środowiska i Informatyki Stosowanej
Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy



Bydgoszcz, 2007

Za pomoc i cenne uwagi szczególne podziękowania dla
prof. dr Mariusza Kaczmarka oraz mgr inż. Katarzyny Kazimierskiej-Drobny



SPIS TREŚCI

1. CEL I ZAKRES BADAŃ.....	4
2. WSTĘP.....	5
2.1. CIECZE MAGNETYCZNE.....	6
2.2. ŹELE KRZEMIONKOWE.....	8
2.3. FERRO-ŻELE I INNE ŹELE.....	10
3. PRZYGOTOWANIE CIECZY MAGNETYCZNEJ I FERRO-ŻELU.....	18
4. METODYKA BADAŃ ULTRADŹWIĘKOWYCH.....	20
4.1. STANOWISKA DO ŻELOWANIA W POLU MAGNETYCZNYM.....	20
4.2. STANOWISKO DO BADAŃ ULTRADŹWIĘKOWYCH	26
4.3. BADANIA Z WYKORZYSTANIEM MAGNESÓW STAŁYCH NEODYMOWYCH.....	29
4.4. BADANIA Z WYKORZYSTANIEM CEWKI HELMHOLTZA.....	32
5. WYNIKI BADAŃ ULTRADŹWIĘKOWYCH.....	37
5.1. WYNIKI DLA ŹELI KRZEMIONKOWYCH.....	37
5.2. WYNIKI DLA ŹELI MAGNETYCZNYCH BADANYCH BEZ POLA MAGNETYCZNEGO.....	39
5.3. WYNIKI DLA ŹELI MAGNETYCZNYCH BADANYCH W POLU MAGNETYCZNYM Z MAGNESÓW STAŁYCH...	42
5.4. WYNIKI DLA ŹELI MAGNETYCZNEJ ŻELOWANYCH W POLU MAGNETYCZNYM Z CEWKI HELMHOLTZA.	44
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	48
LITERATURA:.....	50

1. Cel i zakres badań

Celem pracy było zbadanie parametrów propagacji fal ultradźwiękowych w żelach krzemionkowych oraz ferro-żelach - mieszaninach żeli krzemionkowych i cieczy magnetycznej oraz wpływu na te parametry pola magnetycznego.

Wpływ pola magnetycznego na żele magnetyczne na bazie krzemionki nie jest w dostępnej literaturze dostatecznie wnikliwie zbadany. Mając na względzie zastosowanie tych materiałów pojawiła się potrzeba przeprowadzenia badań żeli oraz ferro-żeli w polu magnetycznym jak i bez pola magnetycznego.

Poznając optymalny skład, mechanizmy oraz warunki powstawania żeli magnetycznych można efektywniej wpływać na finalny wynik procesu żelowania poprzez oddziaływanie na procesy chemiczne i fizyczne. W szczególności operując proporcjami składu chemicznego żelującej substancji możemy zmieniać czasy poszczególnych etapów żelowania. Zmieniając warunki, w jakich odbywa się proces żelowania takie jak pole magnetyczne, temperatura, itp. można także wpływać na właściwości żelu magnetycznego.

Zbadanie ultradźwiękowych właściwości żeli magnetycznych może ułatwić dobranie odpowiednich technologii tworzenia żeli magnetycznych posiadających oczekiwane właściwości fizyczne.

W pierwszej części (rozdziały 2 i 3) praca zawiera krótkie omówienie właściwości i technik przygotowania cieczy magnetycznej i ferro-żeli na bazie żeli krzemionkowych.

W części drugiej (rozdziały 4, 5 i 6) omówiono badania własne. Przedstawiono zastosowaną ultradźwiękową impulsową technikę bezkontaktową. Omówiono wyniki badań dla poszczególnych materiałów i przedstawiono podsumowanie i wnioski.

2. Wstęp

Wśród tworzyw sztucznych i kompozytów wyróżniamy materiały, które określa się przymiotnikiem smart lub inteligentnymi. Właściwości tych materiałów zmieniają się (czasami znacznie) pod wpływem wybranych zewnętrznych pól fizycznych. Materiałami inteligentnymi mogą być ciecze, żele i ciała stałe. Ta ostatnia generacja materiałów inteligentnych jest często dzielona na dwie grupy:

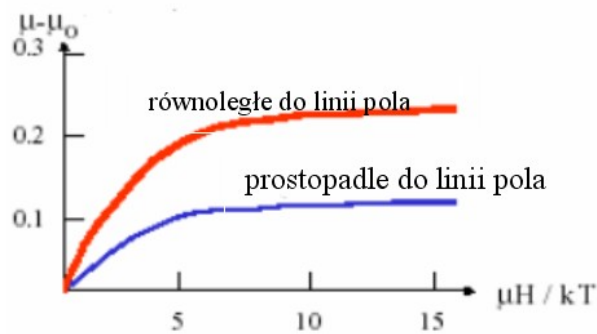
- twarde i suche materiały, takie jak metale, ceramika i tworzywa sztuczne; mają one zastosowanie jako półprzewodniki, dielektryki ceramiczne, itp. oraz
- miękkie i wilgotne materiały, takie jak elektoreologiczne płyny, magnetyczne płyny i polimerowe żele.

Jedną z grup materiałów inteligentnych są materiały aktywne magnetycznie. Obok kompozytów stałych należą do nich ciecze magnetoreologiczne - MRF (wielkości cząstek rzędu kilku μm) i ferro-ciecze - MF (wielkości wtrąceń magnetycznych od kilku do kilkunastu nm). Różnice makroskopowe pomiędzy wymienionymi cieczami polegają między innymi na tym, że ferro-ciecze oraz ciecze magnetoreologiczne posiadają inne przebiegi histerezy magnetycznej, a odmienna budowa mikroskopowa obu cieczy ma wpływ na odmienne zależności lepkości od zadanego pola magnetycznego. Ciecze magnetyczne oraz żele magnetyczne zalicza się do materiałów o zmiennej strukturze wewnętrznej. Ciecze magnetyczne - MF przy braku oddziaływania z zewnątrz, mają lepkość na poziomie 0,1 do 10 Pa*s. Przy obecności pola magnetycznego w ciągu kilku ms następuje przyrost lepkości pozornej i występuje graniczna wartość naprężenia stycznego, poniżej której materiał zachowuje się sprężysto. Pozornie wówczas następuje zmiana cieczy w ciało stałe. Efekt ten jest odwracalny. Ciecze magnetyczne oraz magnetoreologiczne mają szerokie zastosowanie. W urządzeniach mechanicznych, służą do kontrolowanego rozpraszania energii lub jej przekazywania. np. w protetyce kończyn jako sterowalne tłumiki bezwładnościowe. Ciecze magnetoreologiczne posiadają dłuższą żywotność od cieczy magnetycznych jednak z powodu braku warstwy separującej tego typu cząstek nie można stosować w zastosowaniach biomedycznych.

W niedalekiej przyszłości ciecze magnetyczne mają mieć zastosowanie jako sterowane nośniki leków w organizmie oraz jako materiały transportujące w terapiach onkologicznych.

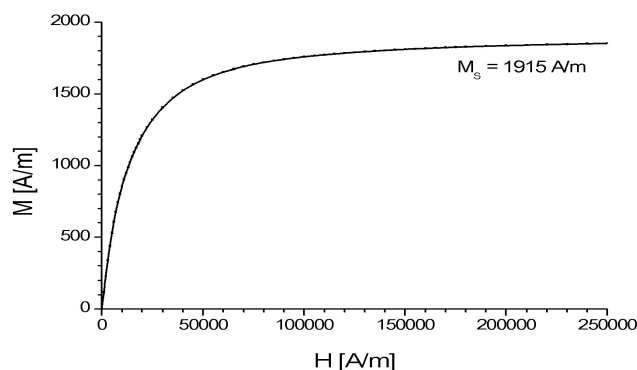
2.1. Ciecze magnetyczne

Ciecze magnetyczne lub ferro-ciecze są zawiesiną koloidalną magnetycznie aktywnych cząstek w niemagnetycznej cieczy nośnej. Średnia wielkość tych cząstek to 10 nm [6]. Ferro-ciecze zmieniają swoją lepkość pod wpływem pola magnetycznego. Jednak w przeciwieństwie do cieczy magnetoreologicznych, nie wykazują granicy plastyczności. Charakterystycznym efektem jest tzw. „język”. Ciecze magnetyczne to układ dwufazowy, który w obecności pola magnetycznego zachowuje się podobnie jak paramagnetyczny gaz o wysokiej przepuszczalności. W nieobecności pola magnetycznego cząsteczki cieczy magnetycznej zorientowane są chaotycznie. Po usunięciu pola, namagnesowanie znika. Porównując ciecz magnetyczną ze stałymi substancjami paramagnetycznymi, stwierdzono że namagnesowanie cieczy magnetycznych jest około czterokrotnie większe. Z reguły ciecz magnetyczna składa się w 5% z cząstek ferromagnetyków, w 10% z substancji powierzchniowo czynnych i w 85% z płynu nośnego. Cząsteczki magnetyczne są pokryte surfaktantami, czyli związkami powierzchniowo czynnymi. Rolą surfaktantów jest przeciwdziałanie aglomeracji cząsteczek magnetycznych. Cieczą nośną może być woda lub oleje takie jak np. olej syntetyczny lub lekki olej mineralny, jak również estry i węglowodory. Podatność magnetyczna cieczy magnetycznej wynosi około 1. Dla porównania dla materiałów ferromagnetycznych wynosi ona około kilkaset tysięcy. Po „wyłączeniu” pola magnetycznego, w ferro-cieczce pozostaje namagnesowanie zwane szczątkową indukcją. Część domen magnetycznych pozostaje trwale ukierunkowana. Szczątkową indukcję można sprowadzić do zera, gdy przyłoży się pole magnetyczne o przeciwnym kierunku. Ciekawym zjawiskiem w cieczach magnetycznych jest zmiana ich lepkości pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. Gdy linie pola magnetycznego ustawione są równoległe do ruchu cieczy, wówczas lepkość jest większa, niż gdy linie pola są ustawione prostopadle. Lepkość cieczy magnetycznych wynosi od około 5 – 25000 mPa s.



Rys. 2.1. Wykres obrazujący efekt magneto-lepkościowy [9].

W zakresie temperatur od -65°C do 200°C magnetyzacja cieczy magnetycznych nie zależy od temperatury. Jedną z własności fizycznych ferro-cieczy jest namagnesowanie, które jest związane z właściwościami superparamagnetycznymi. Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego o małym natężeniu namagnesowanie wzrasta proporcjonalnie do pola magnetycznego, aż do chwili, gdy osiągnie się stan nasycenia magnetycznego. Nasycenie magnetyczne zależy od koncentracji substancji magnetycznych zawieszonych w cieczy, w ten sposób, że im większa jest koncentracja cząstek magnetycznych tym większe jest nasycenie magnetyczne.



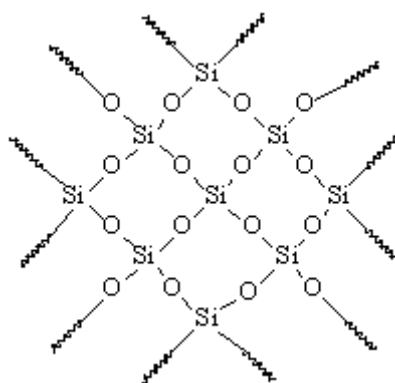
Rys. 2.2. Wykres krzywej namagnesowania [9].

Niezwykłe właściwości cieczy magnetycznych spowodowały, że znalazły one różne zastosowania. Wykorzystywane są one między innymi w tłumikach, gdzie tłumią niepożądane drgania. Również w napędach CD-ROM i DVD-ROM wprowadza się ciecz magnetyczną w szczelinę między cewką a magnesem trwałym. Dzięki temu został skrócony

czas nastawiania napędu. Szczególne właściwości cieczy magnetycznych zostały wykorzystane w ich zastosowaniach jako substancji uszczelniających i oddzielających przestrzenie o różnych wartościach ciśnienia. Poza tym ciecze magnetyczne stosuje się w recyklingu, przy oddzielaniu kawałków metali i w różnych urządzeniach do zmniejszenia hałasu. Obok zastosowań w technice są one szeroko stosowane w medycynie. Dzięki zmianom lepkości można na przykład używać ich do blokowania dopływu krwi do komórek nowotworowych. Polega to na tym, że odpowiednią ilość cieczy magnetycznej wstrzykuje się do naczyń krwionośnych w okolicy guza, następnie poddaje się ją działaniu pola magnetycznego. Ciecz jest przemieszczana za pomocą pola magnetycznego do miejsca, gdzie występuje guz i komórki nowotworowe zostają otoczone przez ciecz. W ten sposób zostaje odcięty dopływ tlenu i komórki nowotworowe obumierają.

2.2. Żele krzemionkowe

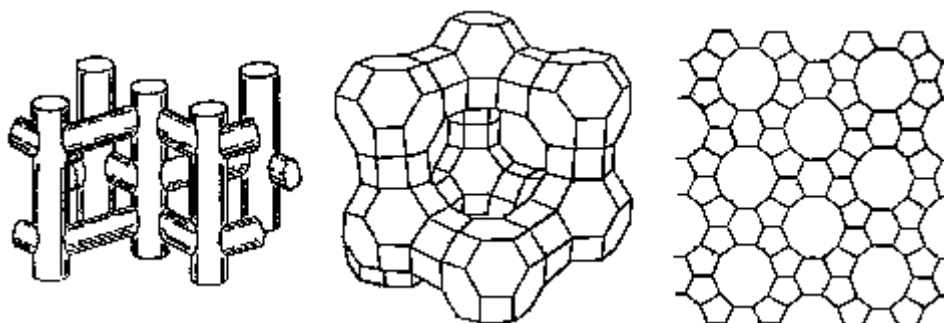
Żel zazwyczaj posiada konsystencję galaretowatą, choć w zależności od domieszek może on mieć również strukturę sztywną. Niektóre żele mogą zachowywać sztywność przy obecności cieczy nawet do 99%. Żel powstaje w momencie, gdy w układzie koloidalnym znajduje się tak dużo cząstek koloidalnych, że stykają się one lub łączą ze sobą w wielu punktach, tworząc strukturę sieci przestrzennej, która rozprzestrzenia się w całej objętości substancji uniemożliwiając swobodne przemieszczanie się cząsteczek fazy rozpraszającej. Proces ten nosi nazwę koagulacji. Warunkiem niezbędnym dla wytworzenia się żelu jest niemieszalność jego składników. Hydrożel krzemionkowy powstaje np. poprzez wymieszanie koloidalnej krzemionki i akceleratora, którym jest roztwór soli. Szybkość zachodzenia agregacji w sieci zależy od stężenia molowego soli w akceleratorze, oraz ilości akceleratora wymieszanej z krzemionką (SiO_2).



Rys. 2.2.1 Schemat struktury krzemionki

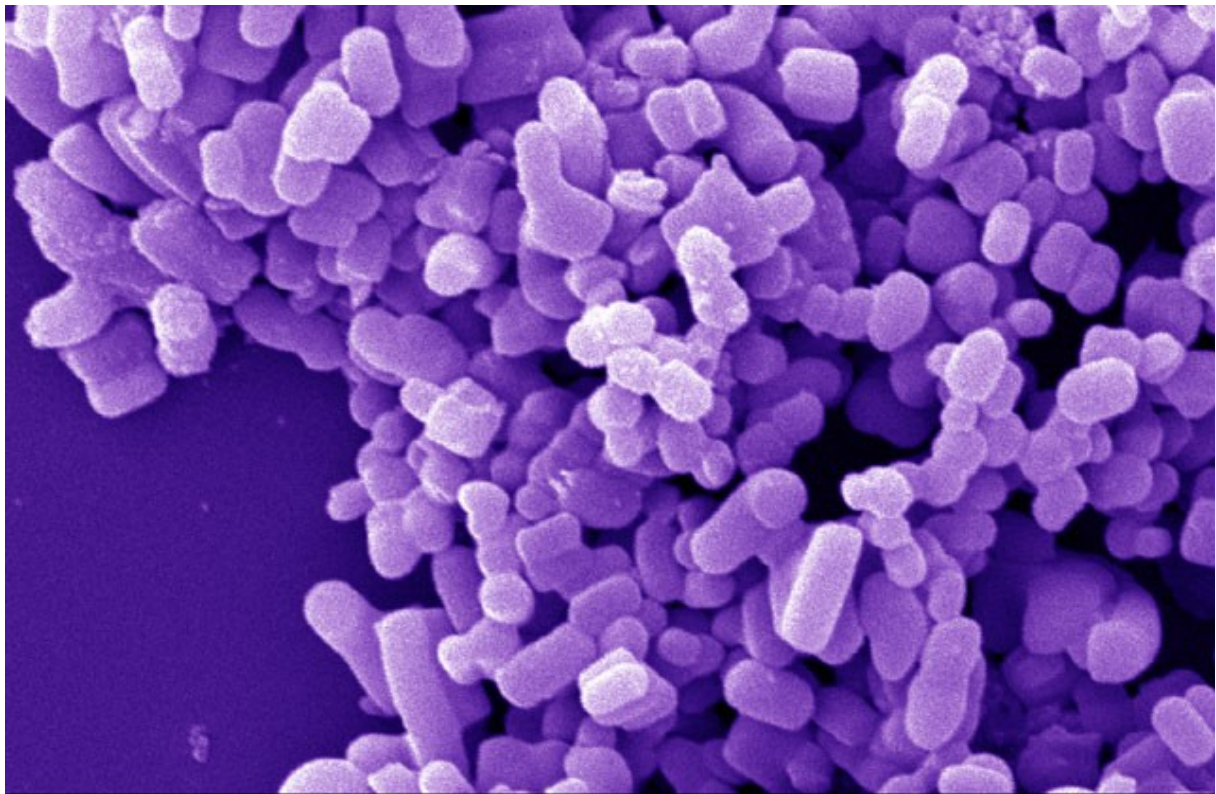
W sieci krzemionki występuje jednak wiele defektów. Ponadto powierzchnia krzemionki, w zależności od pochodzenia zawierać może atomy wodoru, metali alkalicznych lub grupy hydroksylowe.

Żel krzemionkowy (sylikażel) jest bezpostaciową uwodnioną krzemionką ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) otrzymywaną np. przez działanie kwasu siarkowego na krzemian sodu (szkło wodne). W zależności od struktury wewnętrznej sylikażel dzieli się na szeroko i wąskoporowaty. Te ostatnie są bardziej wytrzymałe mechanicznie.



Rys. 2.2.2. Budowa zeolitów

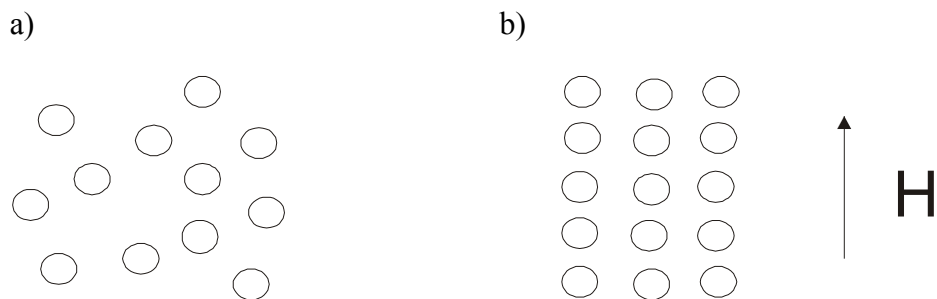
Kształt żelu krzemionkowego oraz - co ważne - porowata struktura, pozostają niezmienione nawet po całkowitym wysuszeniu tworząc olbrzymią powierzchnię, dzięki czemu sylikażel posiada bardzo wydajne własności osuszające.



Rys. 2.2.3. Fotografia - żel krzemionkowy w powiększeniu

2.3. Ferro-żele i inne żele

Ferro-żelom nazywamy magnetycznie kontrolowany elastyczny ośrodek. Zawiera on specyficzny typ wypełnionej rozwiniętej sieci, gdzie dobrze rozdzielone cząsteczki zachowują się jak superparamagnetyki.



Rys. 2.3.1. Wpływ pola magnetycznego na paciorki polimerowego żelu [8]. a) bez pola magnetycznego, b) w obecności pola magnetycznego.

Mono-domeny cząstek ferromagnetycznych koloidalnych rozmiarów są elementarnymi nośnikami momentu magnetycznego w ferro-żel. Ferro-żel możemy rozpatrywać jako specjalny typ wypełnionej sieci polimeru, w której wypełniające cząstki wykazują silne magnetyczne właściwości. Zrozumienie zjawiska magnetoelastycznego, obserwowanego w ferro-żelach wymaga pewnej wiedzy o składzie materiałów magnetycznych złożonych z wielu domen magnetycznych jak również poddomen nanocząstek magnetycznych. Wytlumaczenie efektów magnetycznych dotyczących wielu materiałów leży w fakcie, że elektrony w atomach i jonach zazwyczaj układają się parami względem swoich spinów oraz przeciwnie z innymi elektronami. W rezultacie uzyskuje się uproszczony spin momentów magnetycznych (magneton Bohra). Jakkolwiek atomy lub jony z nieparzystą liczbą elektronową muszą mieć najmniej jeden niesparowany elektron i odpowiedni spinowy moment magnetyczny. Materiały paramagnetyczne i ferromagnetyczne to takie, które mają atomy ze stałym magnetycznym momentem dipolowym. Ferromagnetyczne substancje zawierają mikroskopijne regiony (domeny), wewnątrz których wszystkie magnetyczne momenty są wyrównane. Te domeny mają wartości od około 10^{-12} do 10^{-8} m³ i zawierają od 10^{17} do 10^{21} atomów. W niemagnetycznych próbkach, domeny są przypadkowo zorientowane i jako wynik sieć ma zerowy moment magnetyczny. W zewnętrznym polu magnetycznym, domeny dążą do ustawienia się wzdłuż linii pola przez nieznaczną rotację i substancja staje się magnetyczna. Niektóre domeny będą ukierunkowane i materiał będzie pozostawał magnetyczny nawet po usunięciu zewnętrznego pola. Te stałe ukierunkowanie, którego rezultatem w znacznym stopniu jest sieciowanie magnetyczne, jest spowodowane silnym oddziaływaniem pomiędzy sąsiednimi domenami. Konsekwencją uporządkowania dalekiego zasięgu momentów magnetycznych domen jest pojawienie się stałego magnetyzmu w dużej objętości materiału. Warto zaznaczyć, że kiedy temperatura substancji ferromagnetycznej przewyższa temperaturę krytyczną – temperaturę Curie – energia cieplna jest wystarczająco duża, żeby zniszczyć uporządkowanie dalekiego zasięgu co powoduje przypadkową orientację magnetycznych domen [5]. W paramagnetycznych materiałach, magnetyczne dipole oddziałują wzajemnie tylko słabo z każdym innym i dlatego są przypadkowo zorientowane w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Kiedy substancja jest umiejscowiona w tym polu, to domeny dążą do ustawienia się wzdłuż linii pola. Jednak to ukierunkowanie musi dominować nad efektami cieplnymi, które przyczyniają się do przypadkowej orientacji domen. Paramagnetyzm jest skutkiem tego, że momenty magnetyczne mają skłonność do ukierunkowywania się w obecności pola magnetycznego,



także gdy nie ma uporządkowania dalekiego zasięgu. Jeśli materiał ferromagnetyczny jest rozproszony w cieczy z cząstkami o mniejszych rozmiarach niż rozmiary domen w całym materiale, to jako rezultat wolnego przesunięcia i rotacji dobrze rozdzielonych pojedynczych cząstek, można zaobserwować zanik uporządkowania dalekiego zasięgu pomiędzy poddomenami, w wyniku czego układ rozproszony staje się paramagnetykiem. Żele wrażliwe na pole magnetyczne zawierają cząstki koloidalnych poddomen, które nie wykazują uporządkowania dalekiego zasięgu między cząstkami. Wynikowe zachowanie magnetyczne jest podobne do paramagnetyzmu z tym wyjątkiem, że magnetyzacja jest większa w niskich i słabnących zewnętrznych polach. To zachowanie jest określone jako superparamagnetyzm. Jeżeli magnetyzacja pojedynczych cząstek żelę będzie równa magnetyzacji nasycenia czystego ferromagnetycznego materiału, M_s , to magnetyzacja ferro-żelę w obecności pola może być opisana przez funkcję Langevina [6]:

$$M = \Phi_m M_s L(\xi) = \Phi_m M_s \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad 2.3.2$$

gdzie: M przedstawia wielkość momentu magnetycznego ferro-żelę, Φ_m jest wartością ułamka cząstek magnetycznych w całym żelę, i parametr ξ z funkcji Langevina, $L(\xi)$ jest zdefiniowany jako:

$$\xi = \frac{\mu_0 m H}{k_B T} \quad 2.3.3$$

gdzie: H przedstawia zewnętrzne pole magnetyczne, μ_0 jest przenikalnością magnetyczną próżni, m jest momentem magnetycznym poddomeny cząstki ferromagnetycznej, k_B jest stałą Boltzmanna i T temperaturą.

Kiedy ferro-żelę jest umiejscowiony w przestrzeni o niejednorodnym polu magnetycznym, siły działające na cząstki superparamagnetyczne i wzajemne oddziaływanie magnetyczne są wzmocnione. W zależności od rozkładu pola w przestrzeni, może pojawiać się skutek w postaci deformacji wówczas żelę ma pierwotny (prosty) kształt, gdy jest oddalony od magnesu. W tym przypadku siła pola magnetycznego jest tak mała, że siła magnesu jest zbyt słaba, żeby zdeformować znacząco żelę. Deformacja pojawia się natychmiast, kiedy naczynie z próbką umieszczone zostanie w polu magnetycznym magnesu. Właściwości magnetyczne ferro-żelę umożliwiające przechodzenia ze stanu braku deformacji do stanu zdeformowania względem

nadanego wcześniej kształtu mogą być użyteczne podczas konstruowania nowych typów miękkich siłowników. Zawieszając pionowo (prostopadle do osi z) próbkę cylindrycznie ukształtowanego żeluz, będącego pod wpływem działania niejednorodnego pola magnetycznego, tensor naprężenia rozwija się wzdłuż kierunku osi z. Jako wynik tego naprężenia, zależnego od znaku gradientu pola, zaobserwować można pojawienie się wydłużenia lub skrócenia materiału. Przez zastosowanie niejednorodnego pola magnetycznego w wielu materiałach możliwe jest wygenerowanie wydłużenia do 40% początkowej długości. Nawet małe natężenie może powodować istotne deformacje. Zostało stwierdzone, że wydłużenie jest proporcjonalne do kwadratu stałego natężenia prądu. Stwierdzono również, że przy pewnym stosunkowo dużym natężeniu pola, pojawia się nagle wydłużenie materiału badanego. Te nieciągłe zmiany w rozmiarze ferro-żeluz powodują występujące lokalne infinitezymalne cząsteczki żeluz, reagujące na daną wartość pola. Poza tym wzrost natężenia pola skutkuje dodatkowo małym rozciągnięciem badanego materiału. Zmieniając warunki eksperymentalne odkryto skrzyżowanie pomiędzy ciągłością i nieciągłością przemian kształtu. Położenie początkowe ferro-żeluz w niejednorodnym polu magnetycznym może odgrywać istotną rolę w sposobie rozciągania. Ze zmniejszaniem się z_0 (z_0 – odległość od centrum pola elektromagnesu) stopień nieciągłości przemieszczenia zmniejsza się. Warto wspomnieć, że nieciągłość przemian kształtu pojawia się w odstępie czasu mniejszym niż sekunda i nie zależy od rozmiaru żeluz.

Kiedy żeluz wrażliwy na pole magnetyczne jest umieszczony w niejednorodnym polu magnetycznym, siła f_M równoległa do gradientu pola przedstawia się następująco:

$$f_M = \int_V \mu_0 (M \nabla) H dV \quad 2.3.4$$

gdzie: ∇ przedstawia wektor gradientu, a całkowanie przebiega po całej objętości żeluz V.

W przypadku cylindrycznego elementu żeluz równanie powyższe możemy zapisać następująco:

$$f_M = a_s \int_{z_m-h}^{z_m} \mu_0 M \left(\frac{\partial H}{\partial Z} \right) dz = a_s \int_{H_h}^{H_m} \mu_0 M dH \quad 2.3.5$$

gdzie: a_s jest przekrojem powierzchni przez ferro-żel, który zmniejsza się jak wzrasta wydłużenie. Całkowanie odbywa się w granicach od $z_m - h$ do z_m . Jeśli wydłużenie jest indukowane przez słabe pole, możemy przyjąć liniową zależność pomiędzy magnetyzacją i natężeniem pola:

$$M = \chi H \quad 2.3.6$$

gdzie: χ jest podatnością.

Dynamiczne zachowanie ferro-żeli zależy od częstotliwości zmian pola i magnetyzacji. Ferro-zele wykazują cechy superparamagnetyków, podobnie jak ciecze magnetyczne. Dlatego wyklucza się, że magnetyzacja pola i wzbudzana magnetyzacja ferro-żeli są w fazie aż do pewnej wartości częstotliwości granicznej. To oznacza, że podatność nie zależy od częstotliwości. Z technicznych uwarunkowań, magnetoelastyczna odpowiedź ferro-żeli przy wyższych częstotliwościach może być łatwiej zbadana, poprzez modulację prądową fali sinusoidalnej. Częstotliwość wytworzonej w ten sposób siły magnetycznej i częstotliwość prądu zasilającego układ magnetyczny nie jest taka sama. Badania udowadniają, że w jednym okresie zmian prądu oczekujemy dwóch okresów siły magnetycznej. Czysta elastyczna deformacja jest sporadycznie obserwowana w przypadku polimerów. Podczas deformacji żelu o prostej strukturze pojawiają się splątane łańcuchy polimerowe. Ten proces jest realizowany przez dyfuzję i odbywa się wolno. Dynamiczna kontrola ferro-żelu wydaje się bardzo ważna dla różnych zastosowań technicznych, dlatego też równania zawierające połączenie elastyczności i magnetyzmu muszą być zredukowane do prostej postaci. Model Kelvina może być uważany jako prosty sposób przedstawienia dynamicznych właściwości ferro-żelu pod działaniem obciążeń mechanicznych [2]. Model ten łączy naprężenie σ , odkształcenie γ i czas t [7]:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} + G\gamma \quad 2.3.6$$

gdzie: G przedstawia moduł elastyczny ferro-żelu. Jeżeli w pewnej chwili zastosowane zostanie stałe naprężenie, wtedy odkształcenie wzrasta zgodnie z następującym prawem:

$$\gamma(t) = \frac{\sigma}{G} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad 2.3.8$$

Stosunek η/G jest zazwyczaj zwany opóźnieniem czasowym oznaczonym przez τ . To sformułowanie mówi, że stosując naprężenie, nie ma natychmiastowej reakcji elastycznej, ale odkształcenie wzrasta eksponentalnie do pewnej wartości równowagi. Opóźnienie deformacji w modelu Kelvina nie jest spowodowane zjawiskiem bezwładności, ponieważ w tym opisie efekty bezwładnościowe nie są zawarte. Wielkość deformacji jest określona przez zmiany naprężeń deformujących występujących w tym modelu. Z tego powodu, model Kelvina przewiduje spadek amplitudy deformacji ze wzrostem częstotliwości bodźców deformujących. W rzeczywistości zachowanie dynamiczne ciała sprężystego zależy od bezwładności tak samo jak od siły sprężystości. Bardziej realistyczny jest zatem model mechaniczny uwzględniający bezwładność. Wówczas deformacja ferro-żeluz opisana jest przez następujące równanie różniczkowe:

$$M \frac{d^2\gamma}{dt^2} + \eta \frac{d\gamma}{dt} + G\gamma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad 2.3.9$$

gdzie: M przedstawia masę żeluz, ω częstotliwość oscylacji. Rozwiązując powyższe równanie dla konkretnej próbki otrzymamy, że jeśli częstotliwość jest zmieniana, to amplituda przechodzi przez maksimum odpowiadającemu warunkowi rezonansu.

Aby zbadać zmiany efektów magnetycznych pojawiających się w magnetycznych mikrokryształach, możemy posłużyć się spektroskopią Mössbauera. W magnetycznie uporządkowanych (ferro-, antyferro- lub ferrimagnetyku) czystych kryształach superparamagnetycznych czas relaksacji τ_R , jest dany przez równanie Neela jako [1]:

$$\tau_R = \tau_0 e^{KV/k_B T} \quad 2.3.10$$

gdzie: K jest energią anizotropii bariery, V jest objętością cząstki, k_B przedstawia stałą Boltzmanna, T jest temperaturą absolutną, a τ_0 jest temperaturą – niezależną stałą. Poniżej zdefiniowanej temperatury (nazywanej temperaturą blokującą, T_B), która jest zdeterminowana przez rozmiar krystalitu, $\tau_R \gg \tau_L$. τ_L jest czasem precesji Larmora ekscytonowego jądra Mössbauera. Jeśli $\tau_R \gg \tau_L$ jądro doświadcza pełnej wartości rzeczywistego wewnętrznego pola magnetycznego, i otrzymujemy magnetyczne rozszczepienie widma Mössbauera. W zakresie przejściowym, lub stanie przejścia $\tau_R \approx \tau_L$, formowane jest złożone widmo z

rozszerzonymi liniami i niezwykłymi kształtami linii. Powyżej T_B , $\tau_R \ll \tau_L$, efektywne nadsubtelne pole zmienia położenie kilka razy przed zakończeniem jednej precesji Larmora. W rezultacie jądro Mössbauer'a odczuwa tylko uśrednione magnetyczne oddziaływanie, które mogłoby być zerowe i zaobserwować można by superparamagnetyczne widmo z jednym lub dwoma centralnymi liniami. W tym przypadku próbka przypominałaby paramagnetyk.

Zdolność żeli wrażliwych na pole magnetyczne do przechodzenia szybkich kontrolowanych zmian kształtu może być używana do tworzenia sztucznych układów posiadających sensory i siłowniki funkcjonujące wewnątrz żelu. Szczególne właściwości magnetoelastyczne mogą być używane do tworzenia szerokich zakresów ruchów i kontrolowania zmian kształtu i ruchu, tak więc są gładkie i delikatne, podobne do tych które obserwujemy w mięśniu. Tak więc żele te cieszą się szczególnym zainteresowaniem jako miękkie siłowniki w robotach i innych urządzeniach. W przeciwieństwie do metalowych maszyn, w urządzeniach mających żele praca odbywa się bez hałasu, bez emisji ciepła lub szkodliwych produktów. Jeśli pole magnetyczne jest tworzone wewnątrz żelu przez dołączenie małych mocy elektromagnesów, i pole jest zintegrowane i kontrolowane przez komputer, wtedy żele wrażliwe na pole magnetyczne mogą być użyte jako sztuczne mięśnie.

Polimerowe żele są wyjątkowymi materiałami ze względu na liczbę bodźców zewnętrznych, na które reagują. Często badaną grupą takich żeli są hydro-żele wrażliwe na temperaturę. Jednym z nich jest polihydrożel (N-isopropylakrylamid), w skrócie NIPA [4]. Jest on ujemnie termowrażliwy, kurczy się ze wzrostem temperatury. Żele te są często używane do unieruchamiania enzymów i jako nośniki niektórych grup funkcyjnych ważnych w zastosowaniach biochemicznych lub biomedycznych [3]. Zazwyczaj używane są małe paciorki tych żeli rozmiarów od około $0,1 \mu m$ do kilku milimetrów. Żele te podgrzewane są przez otaczające je źródło ciepła, aby kontrolować stopień spęcznienia. Bardziej skuteczne podgrzewanie możemy uzyskać poprzez zastosowanie podgrzewania magnetycznego. W celu zwiększenia wpływu zewnętrznych pól na właściwości roztworu i/lub żelu, konieczne jest, żeby połączyć zachowanie zarówno ciał stałych jak i cieczy. Elektoreologiczne płyny, magnetoreologiczne płyny i ferro-płyny zawierają rozproszone małe cząstki w małych przestrzeniach od nanometrów do mikrometrów. Te płyny reagują na zastosowane pola przez nagłą zmianę ich lepkości i poddawanie naciskowi. Cząstki koloidalne będące częścią płynu charakteryzują się silną adsorpcją wzajemnego oddziaływania pomiędzy stałymi cząstkami i

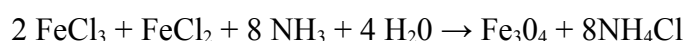
polimerowymi łańcuchami, łącząc kształt i fizyczne właściwości żelu z zewnętrznym polem. Jeśli żel wrażliwy na pole jest poddany zewnętrznemu polu, możemy zidentyfikować dwa różne typy oddziaływań: oddziaływanie pole – cząstka i oddziaływanie cząstka – cząstka. Jeśli pole jest niejednorodne, oddziaływanie pole – cząstka jest dominujące. Cząstki doświadczają siły dielektroforetycznej (DEP) lub siły magnetoforetycznej (MAP). Jako wynik tych oddziaływań cząstki są przyciągane przez regiony o silniejszym polu. Ponieważ mosty łączące elementy sieci krzyżują się, zmieniając w strukturze cząsteczkowej odpowiednio siły DEP lub MAP mogą się one gromadzić i prowadzić do zmian makroskopowych kształtu i/lub ruchu. W jednorodnym polu sytuacja jest całkowicie odmienna. Ponieważ nie ma tu gradientu pola, dlatego nie ma oddziaływania przyciągania i odpychania pole – cząstka. Oddziaływanie cząstka – cząstka staje się dominujące. Narzucone pole wywołuje elektryczne lub magnetyczne dipole. Jako wynik pojawia się wzajemne oddziaływanie cząstek, jeśli cząstki są na tyle blisko w przestrzeni, że pole lokalne może wpływać na ich sąsiadów. Te wzajemne oddziaływania mogą być bardzo silne, prowadząc do znaczących zmian w strukturze zespołu cząstek. Ferro-zele są materiałami powstałymi z połączenia struktury łańcuchowej żelu związku nieorganicznego lub organicznego z koloidalnymi cząstkami cieczy.

W ostatnim czasie rozwinęły się niektóre zastosowania miękkich materiałów np. polimerowych żeli. Odkryto, że kurczliwość żeli może odgrywać funkcję, które realizują mięśnie – miękkie liniowe aktywatory w zaawansowanej robotyce, mikromaszynach, biomedycynie oraz w układach kontrolowanego transportu. Efekt zmian własności fizycznych może pojawiać się stopniowo i w szerokim zakresie wartości bodźców, albo nagle i przerywanie przy specyficznych poziomach bodźców. Bodźce takie jak: temperatura, pH, skład jonowy, pole elektryczne, natężenie światła, wywołują zmiany właściwości żeli głównie skurczu, spęcznienia, przenikalności i właściwości mechanicznych. Są to unikalne właściwości polimerowych żeli, ponieważ żadna inna klasa materiałów nie jest wrażliwa na tak wiele różnych sygnałów. Indywidualne zachowanie tych rodzajów żeli zostało poznane w rezultacie badań, szczególnie począwszy od wczesnych lat 80-tych. Dzisiaj badania nad zastosowaniem żeli rozwijają się w kilku różnych dyscyplinach.

3. Przygotowanie cieczy magnetycznej i ferro-żeluz

Syntezę zawiesiny magnetytu w wodzie zwaną cieczą magnetyczną rozpoczyna się od dodania 8 ml 1M (jedno – molowego) roztworu chlorku żelazowego – FeCl₃ i 2 ml 2M (dwu – molowego) roztworu chlorku żelazowego FeCl₂ do kolbki o pojemności 250 ml, umieszczonej na uruchomionym mieszadle magnetycznym. Następnie do kolbki bardzo wolno (ok. 5 min) miareczkuje się 100 ml 1M roztworu uwodnionego amoniaku.

Reakcja chemiczna zachodzi według równania:



gdzie reagentami są:

FeCl₃ – chlorek żelaza trój wartościowego (Fe III)

FeCl₂ – chlorek żelaza dwu wartościowego (Fe II)

NH₃ – amoniak

Fe₃O₄ – magnetyt

NH₄Cl – chlorek amonu

Już po dodaniu zaledwie kilku kropli amoniaku następuje zauważalna zmiana barwy roztworu z jasno brązowej na brunatno – czarną. Po zakończeniu miareczkowania, wyłącza się mieszadło, usuwa mieszadełko, a ciecz pozostawia się do sedymentacji, którą przyspiesza się poprzez umieszczenie kolbki na magnesie. Po upływie kilkunastu minut ostrożnie odlewa się odcedzoną wodę od substancji pozostałej na dnie, którą dalej płucze się kilkakrotnie czystą wodą w celu odpędzenia amoniaku. Po dokładnym ostatnim odcedzeniu czystej wody, czarną zawiesinę przelewa się do plastikowego naczynka umieszczonego na magnesie, a następnie odcedza się resztki pozostałej czystej wody, która zostaje wypychana ponad zwierciadło ferro-cieczy. Aby nie doszło do aglomeracji cząsteczek magnetycznych w roztworze w ostatnim etapie dodaje się surfaktant (2-4 ml roztworu 25 % wodorotlenku cztero–metyloamoniowego – (CH₃)₄NOH).

W badaniach testowano żele:

- żel krzemionkowy otrzymany z zawiesiny koloidalnej SiO_2 oraz akceleratora SiO_2 30 ml; akcelerator 7,5 ml

- żel magnetyczny otrzymany ze składników w następujących ilościach SiO_2 25 ml, akcelerator 8,3 ml, ciecz magnetyczna 2,775 ml

Procedura tworzenia żeli magnetycznych [9]:

Żel krzemionkowy został wymieszany z akceleratorem, poczym dodana została ciecz magnetyczna. Czas tworzenia żelu magnetycznego, wraz z umieszczeniem substancji w komorze badawczej wyniósł około 30 s. Po umieszczeniu żelującej substancji magnetycznej w komorze testowej konieczne było odpowiednie ustawienie głowic, wraz z osłonami – czas operacji około 30 s. Łączny czas przygotowania instalacji do pierwszego zapisu wynosił około 60 s. Kolejne zapisy przebiegów amplituda / czas były przeprowadzane co 120 s. Czas trwania eksperymentu został oszacowany na około 50 min.

4. Metodyka badań ultradźwiękowych

Celem prac eksperymentalnych było zbadanie właściwości dynamicznych ferro-żeluz oraz wpływu na te właściwości obecności silnego ukierunkowanego pola magnetycznego. Substancja magnetyczna została przebadana w polu magnetycznym i bez pola magnetycznego.

Pole magnetyczne pochodzące z magnesów neodymowych zostało skierowane równolegle względem płaszczyzny żeluzjącej próbki.

Pole magnetyczne pochodzące z cewki Helmholtza zostało skierowane zarówno równolegle jak i prostopadle względem płaszczyzny żeluzjącej próbki.

Płaszczyzny czołowe walcowych próbek w obu przypadkach pozostawały prostopadle względem pola grawitacyjnego w czasie żeluzowania.

4.1. Stanowiska do żeluzowania w polu magnetycznym

Żeluzowanie pod wpływem pola magnetycznego odbywało się na dwa sposoby:

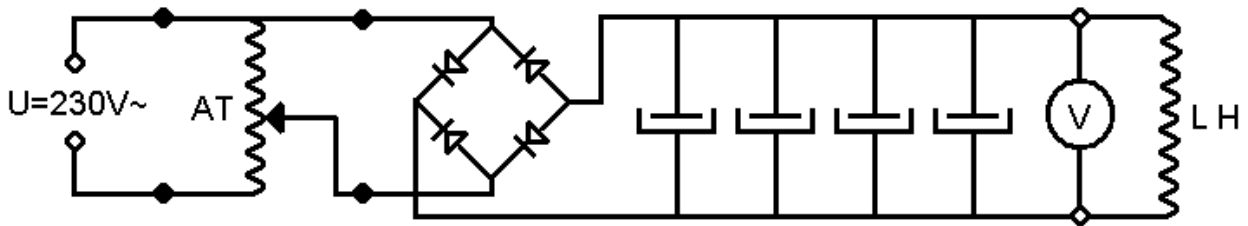
- żeluzowanie z wykorzystaniem magnesów stałych (neodymowych);

Pole magnetyczne zostało wytworzone pomiędzy sześcioma ułożonymi w pary magnetyczne (N-S) magnesami neodymowymi. W efekcie powstało silne niejednorodne stałe pole magnetyczne.

- żeluzowanie z wykorzystaniem cewki magnetycznej (Helmholtza)

Pole magnetyczne zostało wytworzone poprzez indukcję elektromagnetyczną pochodzącą ze stabilizowanej zasilanej prądem stałym cewki. W efekcie powstało jednorodne ukierunkowane oraz stałe pole magnetyczne.

Dokładniejszy opis stanowiska badawczego z cewką Helmholtza znajduje się poniżej.



Rys. 4.1.1. Układ wytwarzający stałe jednorodne pole magnetyczne

Procedura żelowania odbyła się w silnym polu magnetycznym generowanym przez cewkę Helmholtza. Żelowanie zostało przeprowadzone w polu magnetycznym przy napięciu zasilania cewki $U=50V$ oraz $U=75V$.

Opis cewki Helmholtza.

Typowa cewka składa się z określonej liczby zwojów izolowanego drutu nawiniętych na powierzchni walca (cewka cylindryczna), na powierzchni pierścienia (cewka toroidalna) lub na płaszczyźnie (cewka spiralna lub płaska). Wewnątrz cewki może znajdować się dodatkowo rdzeń z materiału diamagnetycznego lub ferromagnetycznego. Dla prądu stałego cewka jest elementem rezystancyjnym o wartości zależnej od rezystancji przewodnika, z którego jest wykonana. Dla prądu o pewnej pulsacji różnej od zera, wykazuje inną wartość oporu, nazywaną reaktancją. Reaktancja jest tym większa im większa indukcyjność i pulsacja prądu. Strumień indukcji magnetycznej opisany jest wzorem:

$$\Phi = LI \quad 4.1.1$$

gdzie: L – indukcyjność cewki, I – natężenie prądu cewki

Siła elektromotoryczna indukowana w cewce:

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi}{dt} \quad 4.1.2$$

Po wykorzystaniu relacji $U=-\varepsilon$ otrzymujemy, że napięcie U na cewce wynosi:

$$U = L \frac{dI}{dt} \quad 4.1.3$$

Czyli napięcie na cewce zależy od jej indukcyjności oraz od zmiany w czasie płynącego przez nią prądu. Stąd napięcie na cewce wyprzedza o 90 stopni prąd w cewce (napięcie i prąd są przesunięte w fazie o $\frac{\pi}{2}$).

Podstawowym parametrem opisującym cewkę jest indukcyjność. Prąd płynący w obwodzie wytwarza skojarzony z nim strumień magnetyczny. Indukcyjność zdefiniowana jest jako stosunek strumienia i prądu, który go wytworzył:

$$L = k \frac{\Phi}{I} \quad 4.1.4$$

Współczynnik skojarzenia k zależy w przypadku cewki od geometrii układu, a więc między innymi od kształtu cewki, liczby zwojów, grubości użytego drutu. Indukcyjność cewki zależy również od własności magnetycznych rdzenia. Dla prądu stałego odpowiednikiem indukcyjności jest stała cewki:

$$C = \frac{H}{I} \quad 4.1.5$$

gdzie: H – natężenie pola magnetycznego, I – natężenie prądu.

Energia pola magnetycznego cewki

Jeżeli w chwili t natężenie prądu w obwodzie prądu zmiennego wynosi I , to możemy założyć, iż w ciągu nieskończenie krótkiego czasu dt następuje zwiększenie natężenia prądu o dI . Wtedy, zgodnie z regułą Lenza, indukowana jest w obwodzie siła elektromotoryczna E , która przeciwdziała przyrostowi natężenia prądu, a więc skierowana jest przeciwnie do I .

$$E = - \frac{d\Phi}{dt} = -L \frac{dI}{dt} \quad 4.1.6$$

Żeby zwiększyć natężenie prądu o dI , trzeba wykonać pracę o kierunku przeciwnym do kierunku siły elektromotorycznej E . Praca ta jest równa iloczynowi ładunku przepływającego przez przekrój przewodnika w czasie dt i napięcia $-E$:

$$dW = Idt(- E) \quad 4.1.7$$

lub wykorzystując (4.1.6)

$$dW = IdtL \frac{dI}{dt} = LI dI \quad 4.1.8$$

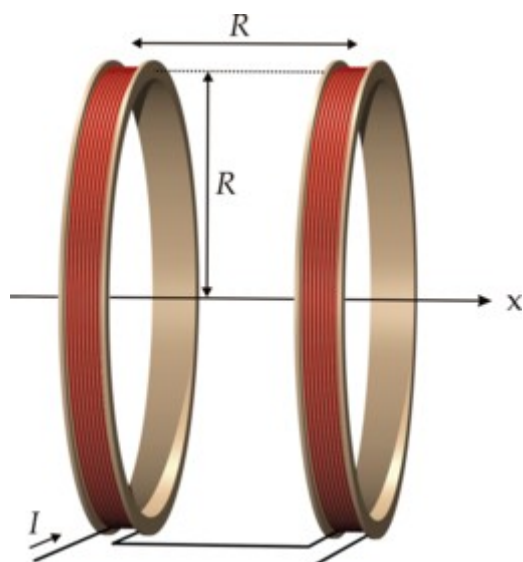
Jest to praca wykonana przy zwiększeniu natężenia prądu od wartości I do wartości $I+dI$. Aby obliczyć pracę zwiększenia natężenia prądu od 0 do I całkujemy powyższe równanie:

$$W = \int_0^I LI' dI' = L \int_0^I I' dI' = \frac{LI^2}{2} \quad 4.1.9$$

Gdy w zwojnicy osiągnięte zostanie natężenie I , wówczas pojawi się tam odpowiednie pole magnetyczne. W polu tym zmagazynowana jest energia równa pracy włożonej w zwiększenie natężenia prądu od 0 do I . Energia pola magnetycznego cewki wynosi:

$$E_L = \frac{1}{2} LI^2 \quad 4.1.10$$

gdzie: L – indukcyjność cewki, I – natężenie prądu płynącego przez cewkę.



Rys. 4.1.2. Budowa cewki Helmholtza.

Cewki Helmholtza są używane do kompensacji zewnętrznego pola magnetycznego, głównie ziemskiego pola magnetycznego. Cewka składa się z dwóch identycznych równoległych cewek, połączonych szeregowo. W każdej z tych cewek prąd płynie w tym samym kierunku. Cewki te znajdują się w odległości promienia. Taki układ pozwala uzyskać jednorodne pole magnetyczne w stosunkowo dużej objętości. Natężenie pola magnetycznego B w środku cewki o promieniu R wynosi:

$$B = \left(\frac{4}{5}\right)^{3/2} \frac{\mu_0 n I}{R} \quad 4.1.11$$

gdzie: n - liczba zwojów każdej cewki, I - prąd płynący w uzwojeniu.

Celem stosowania cewki Helmholtza było przede wszystkim wywołanie jednorodnego pola i nadanie kontrolowanego kierunku pola magnetycznego. Strumień indukowanego pola magnetycznego został skierowany pionowo w dół, równoległe z liniami sił pola grawitacyjnego.

Proces żelowania

Żelowanie próbek odbywało się w możliwie powtarzalnych warunkach. Uzyskanie dużego pola magnetycznego było możliwe dzięki zastosowaniu wysokoprądowego, stabilizowanego

układu zasilającego. Podczas eksperymentu użyte zostało zasilanie sieciowe. Regulacja napięcia odbywała się za pośrednictwem autotransformatora. Na zaciskach wtórnych przyłączony został dwupołówkowy prostownik w układzie mostka Gretza składający się z czterech diod prostowniczych. Bezpośrednio za prostownikiem przyłączona została bateria kondensatorów, składająca się z wielu kondensatorów elektrolitycznych połączonych równolegle. Taki rodzaj połączenia umożliwił uzyskanie znacznej pojemności, która była efektem sumowania się pojemności połączonych kondensatorów. W efekcie dużej pojemności został uzyskany możliwie stabilny prąd I płynący w obwodzie cewki L . Równolegle do obwodu cewki H został włączony woltomierz. Wskazania woltomierza potwierdzały stabilność napięcia podawanego na cewkę. Podstawowe napięcie zasilania cewki podczas żelowania zostało ustalone na $U=75$ V. Możliwe jest zadanie wyższego napięcia jednak wówczas niezbędne jest chłodzenie cewki.

Rezystancja cewki wynosi $R=30 \Omega$. Zatem prąd płynący w cewce można obliczyć z prawa Ohma:

$$I=U/R \quad 4.1.12$$

Moc prądowa cewki podczas żelowania wynosiła:

$$P= U*I \quad 4.1.13$$

To znaczy:

dla $U=50$ V $P=83,33$ W oraz

dla $U=75$ V $P=187,5$ W

Moc prądowa jest wprost proporcjonalna do natężenia pola magnetycznego i w cewce, którą stosowano wynosi:

napięcie zasilania cewki V	indukcja magnetyczna mT
50	21
75	30

Indukcja magnetyczna była zmierzona niezależnie za pomocą miernika poziomu indukowanego pola.

4.2. Stanowisko do badań ultradźwiękowych

Badania eksperymentalne zostały przeprowadzone za pomocą systemu ultradźwiękowego iPass firmy ULTRAN (The Ultran Group Web www.ultrangroup.com).



Rys. 4.2.1. Stanowisko ultradźwiękowe do badań bezkontaktowych iPass

Specyfikacja systemu pomiarowego:

Odbiornik:

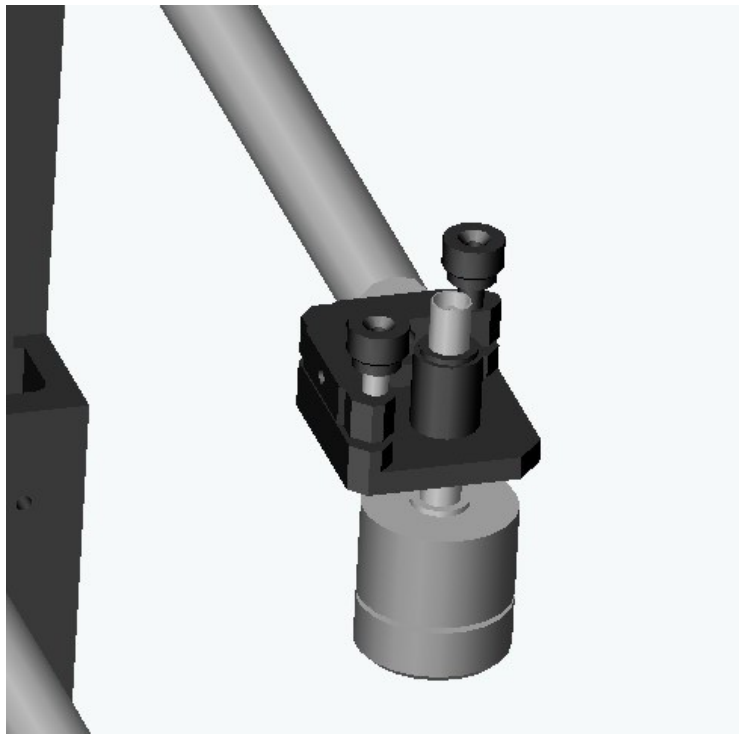
- wielokanałowy odbiornik o ultra niskim współczynniku szumów
- system akwizycji danych działający w standardzie multiplex
- kanały wejściowe 1-32
- kanały wyjściowe 1-4
- standardowe ustawienia kanałów wyjściowego do wejściowego 1/1,4/4,8/4,16/4,32/4
- wzmacnienie 0 dB – 76 dB
- kroki wzmacnienia co 0,2 dB
- zakres częstotliwości 40 kHz – 2 MHz
- impedancja wejściowa 100 k Ω
- impedancja wyjściowa 50 k Ω

- filtr dolnoprzepustowy 200 kHz, 800 kHz, 1 MHz, 2 MHz
- filtr górno przepustowy 40 kHz, 200 kHz, 400 kHz, 800 kHz
- zasięg sygnału wyjściowego ± 5 V
- multiplexing wyjściowy – przełączanie kanałów na zewnętrzny trigger
wejściowy – programowalne przełączanie kanałów po przekroczeniu ustalonego opóźnienia
- max szybkość multiplexingu 20 kHz
- synchronizacja sygnał synchronizacji wyjściowej umożliwia przełączanie kanału dla interfejsów urządzeń peryferyjnych
- poziom sygnału triggera TTL – maksymalnie 5 V

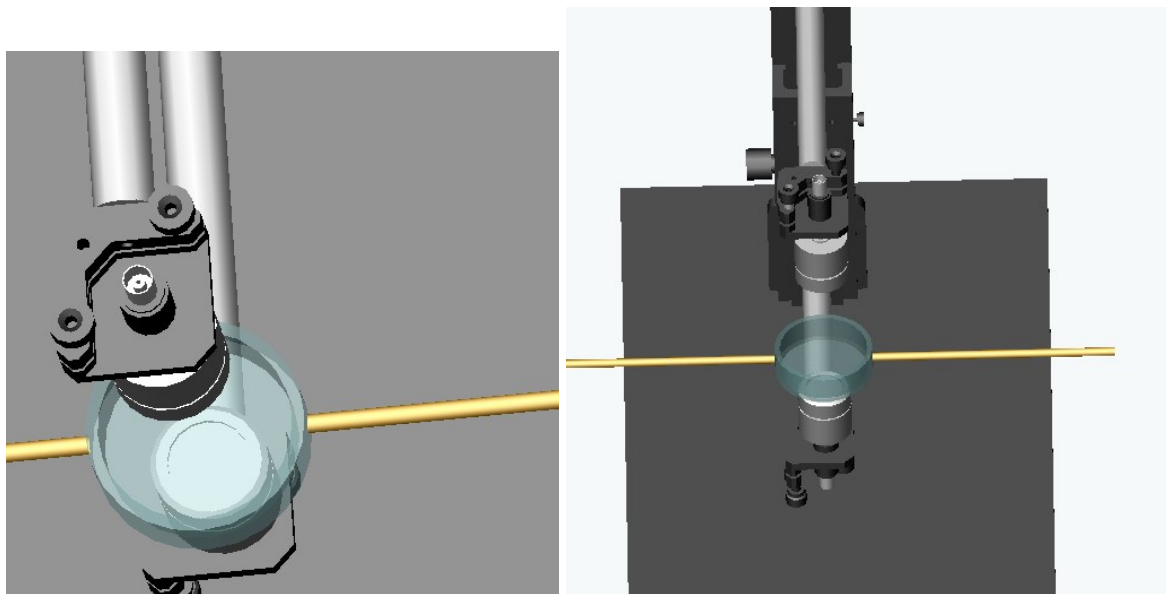
Nadajnik:

- sygnał sinusoidalny/kwadratowy o częstotliwości radiowej
- częstotliwości 50 kHz – 10 MHz
- napięcie pulsu 500 V (z krokami co 50 V)
- szerokość pulsu 0 – 200 μ s, ograniczona do 1% obowiązującego cyklu
- częstotliwość powtarzania pulsu 10 Hz – 2 kHz
- maksymalna moc wyjściowa 1 kW

Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem bezkontaktowych głowic ultradźwiękowych firmy Ultrason, typu NCC G500-D25 (głowice pracowały z częstotliwością 0,5 MHz).



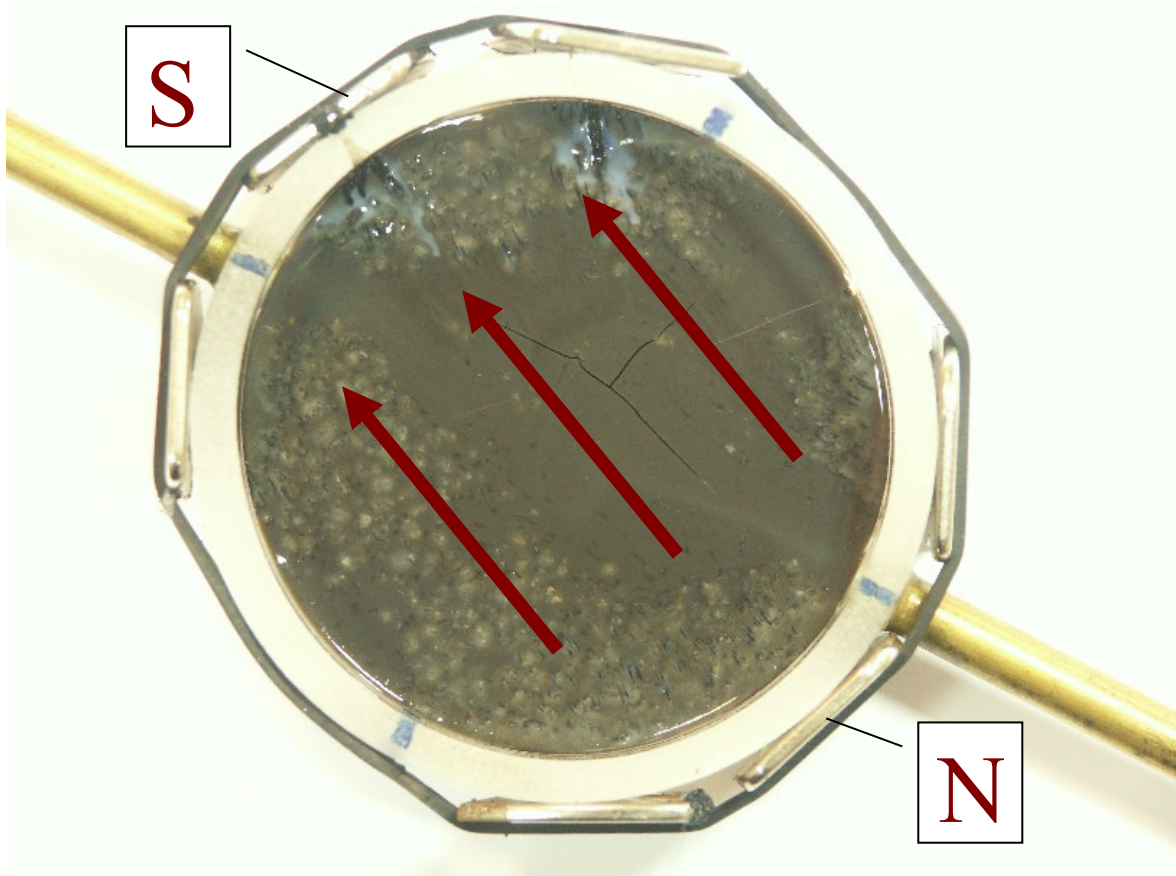
Rys. 4.2.2. Mocowanie głowicy ultradźwiękowej – możliwość regulacji osi.



Rys. 4.2.3. Pomiar w bliskim polu ultradźwiękowym.

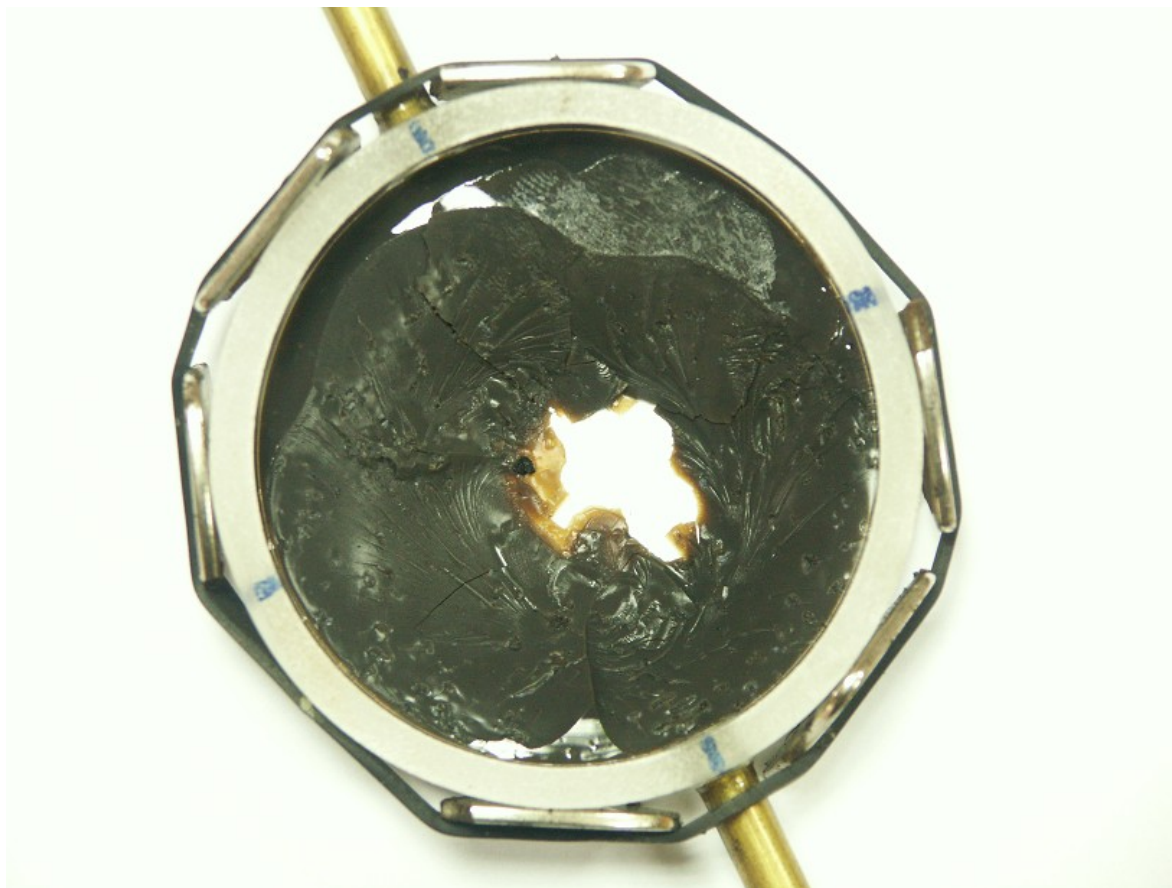
4.3. Badania z wykorzystaniem magnesów stałych neodymowych

Podczas badań ultradźwiękowych realizowanych za pomocą aparatury pomiarowej Ultratan zapisy pomiarów były realizowane co dwie minuty. Głowice ultradźwiękowe znajdowały się nieprzerwanie w polu magnetycznym wytwarzanym przez magnesy neodymowe. Podczas badań testowych nie stwierdzono wpływu pola magnetycznego na czas przejścia fali pomiędzy głowicami oraz na amplitudę fali przechodzącej.



Rys. 4.3.4. Próbkę żel magnetyczny poddana działaniu pola magnetycznego, kiedy czas mieszania składników był stosunkowo krótki.

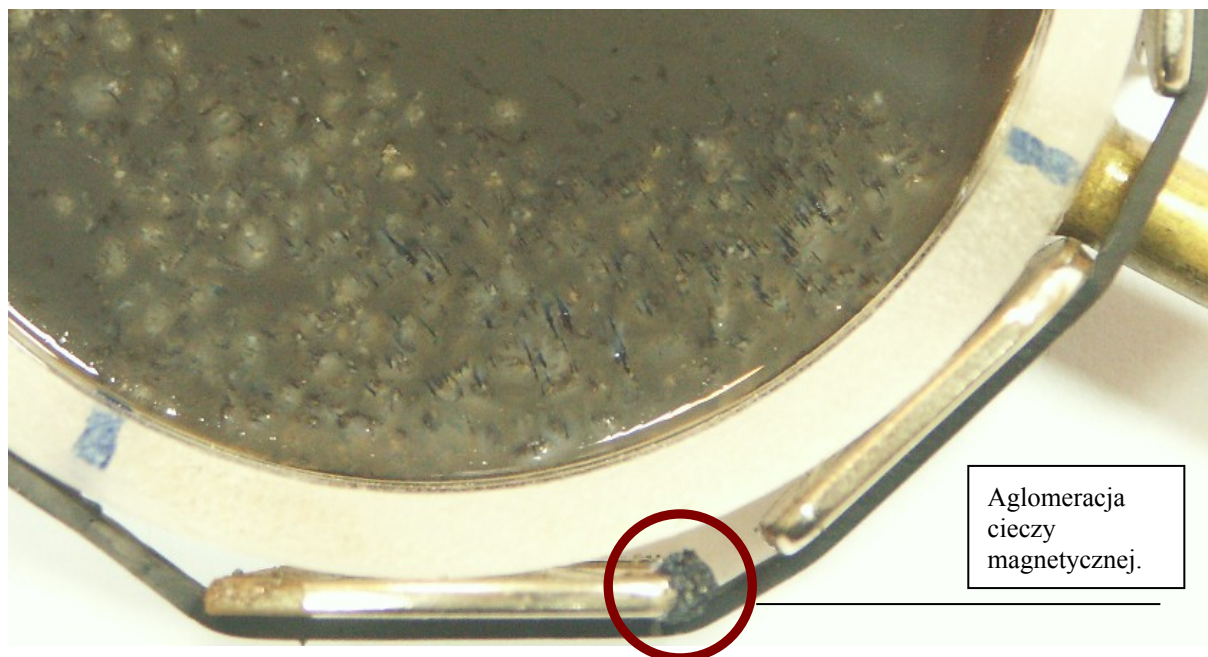
W efekcie przeprowadzonego procesu żel nie jest jednolity. Jest wyraźnie zauważalna agregacja ferromagnetycznych elementów cieczy magnetycznej, skupiającej się w pobliżu magnesów neodymowych.



Rys. 4.3.5. Próbką żelę magnetycznego poddana działaniu pola magnetycznego, kiedy czas mieszania składników był dłuższy.

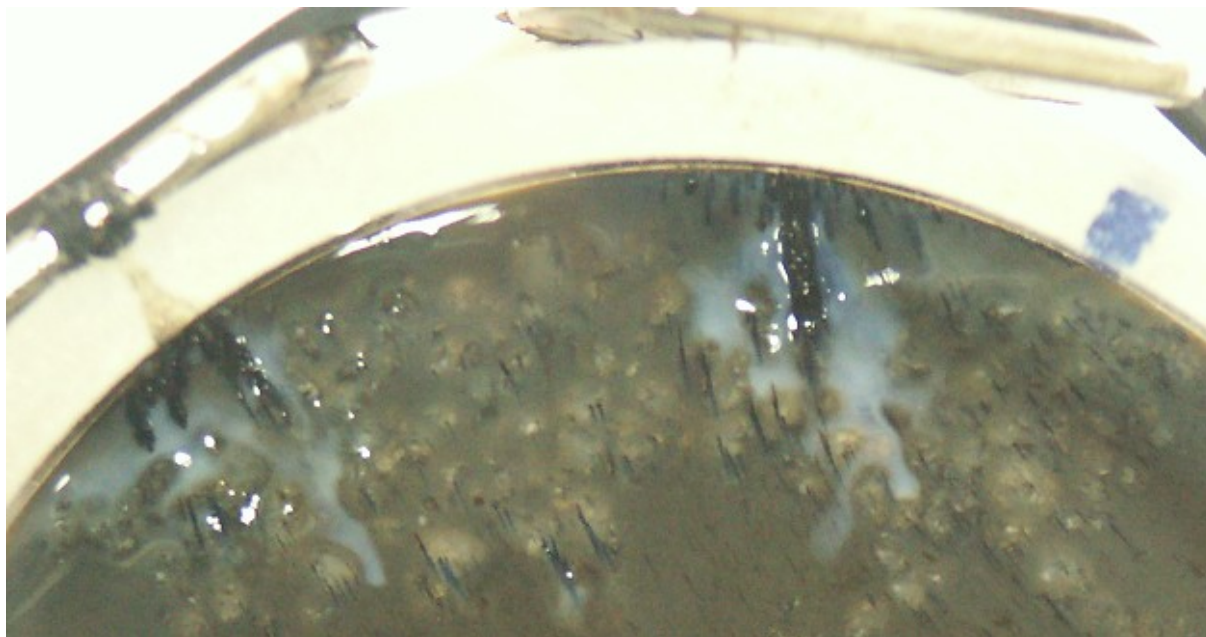
W wyniku dłuższego mieszania powstaje żelująca substancja magnetyczna o jednolitym wyglądzie. Podczas żelowania zauważyć można niewielkie zmiany na powierzchni zewnętrznej żelującej substancji. Wpływ pola magnetycznego na substancję jest zauważalny dopiero po zniszczeniu struktury żelowej.

Na powyższych rysunkach widoczne jest, że podczas dokonywania badań czas mieszania cieczy magnetycznej z żelującą krzemionką ma istotny wpływ na końcowy stan żelującej substancji. W takim przypadku wygląd żelującej próbki nie zależy od działającego na nią pola magnetycznego.



Rys. 4.3.6. Powiększenie fragmentu z rys. 4.3.4, na którym są widoczne ustawienia elementów magnetycznych w żelu.

Na rys. 4.3.6. zauważyć można agregowanie się magnetycznych struktur pochodzących z cieczy magnetycznej. Struktury ferromagnetyczne układają się równoległe wzdłuż linii sił pola magnetycznego. Dzięki temu zobrazowany jest kierunek linii sił pola magnetycznego. Ponadto największe skupisko elementów magnetycznych jest w pobliżu magnesów. Wpływ pola magnetycznego na ciecz w żelu okazał się na tyle istotny, że przyczynił się na przemieszczenia cieczy magnetycznej do obszaru gdzie znajdują się magnesy stałe.

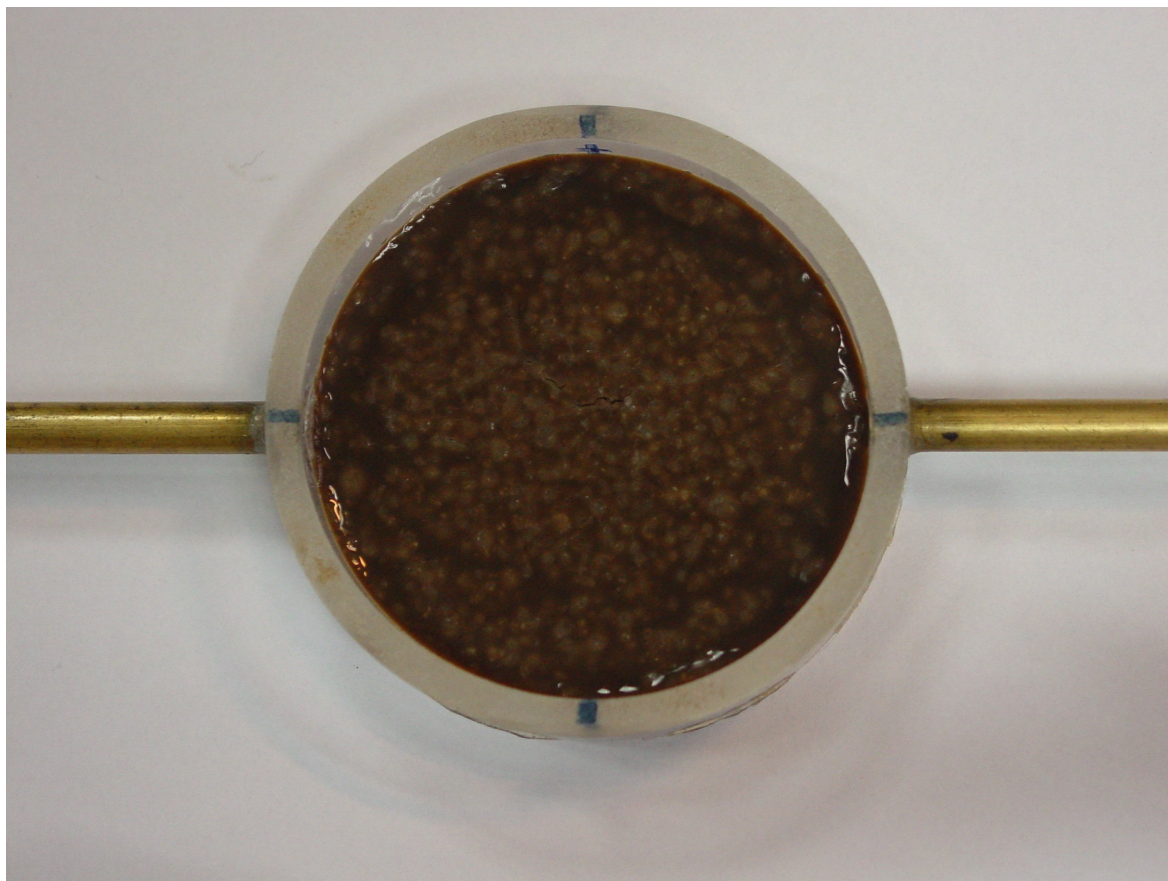


Rys. 4.3.7. Powiększenie fragmentu z rys. 4.3.4 gdzie widoczne jest zjawisko agregacji oraz wypiętrzenia cieczy magnetycznej.

4.4. Badania z wykorzystaniem cewki Helmholtza

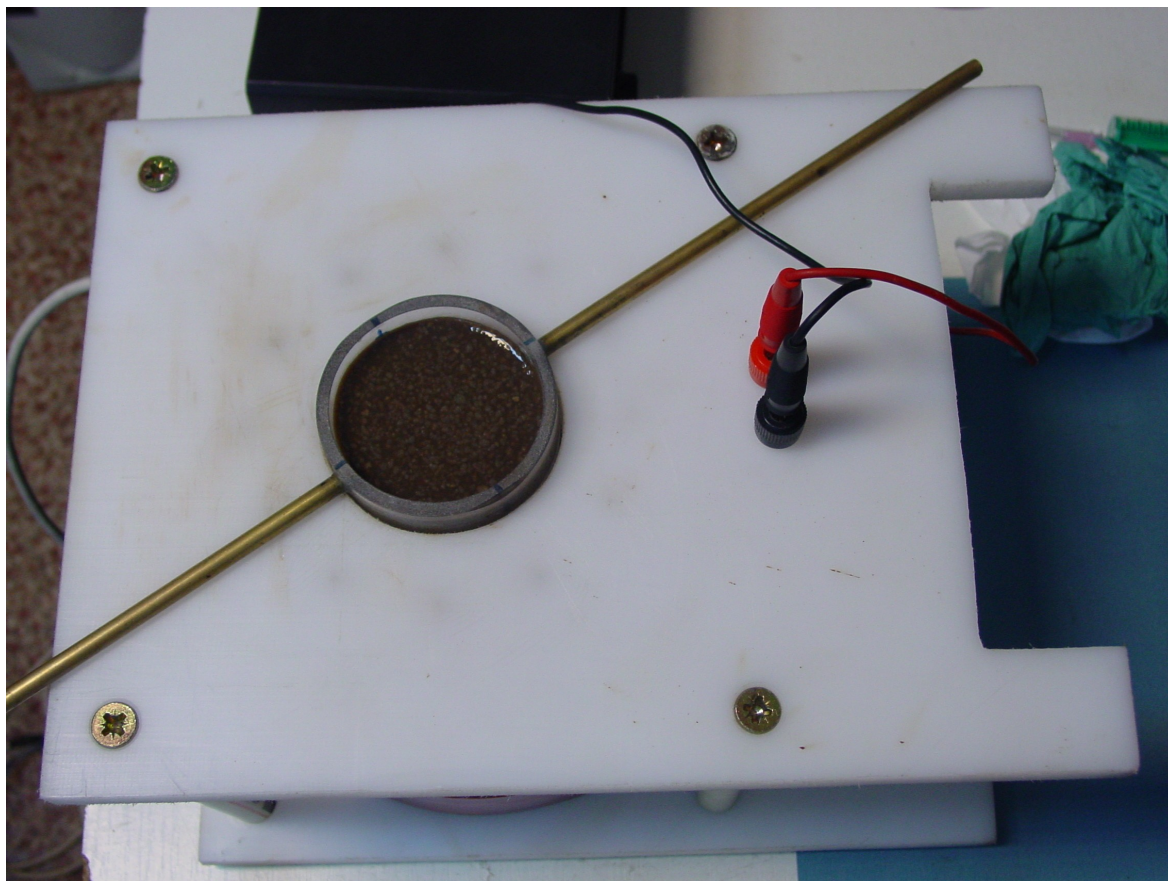
Podczas badań przy zastosowaniu cewki Helmholtza konieczne było odizolowanie cewki od aparatury pomiarowej Ultran. Powodem tego było istotne zagrożenie (uszkodzenie głowic lub oscyloskopu) płynące ze stosowania pola magnetycznego cewki i olbrzymiej siły elektromotorycznej, jaką wytwarza zwłaszcza podczas włączania i wyłączania. Dodatkowo podczas zmiany zakresów napięcia także stwierdzone zostało występowanie znacznego pola elektromagnetycznego. Dokonywano dwóch zapisów pomiarów – pomiar przed żelowaniem oraz pomiar po żelowaniu.

Istotnym faktem zapewniającym dokładność pomiaru było zachowanie stałego odstępów pomiędzy głowicami. Proces żelowania odbywał się w czasie 50min.



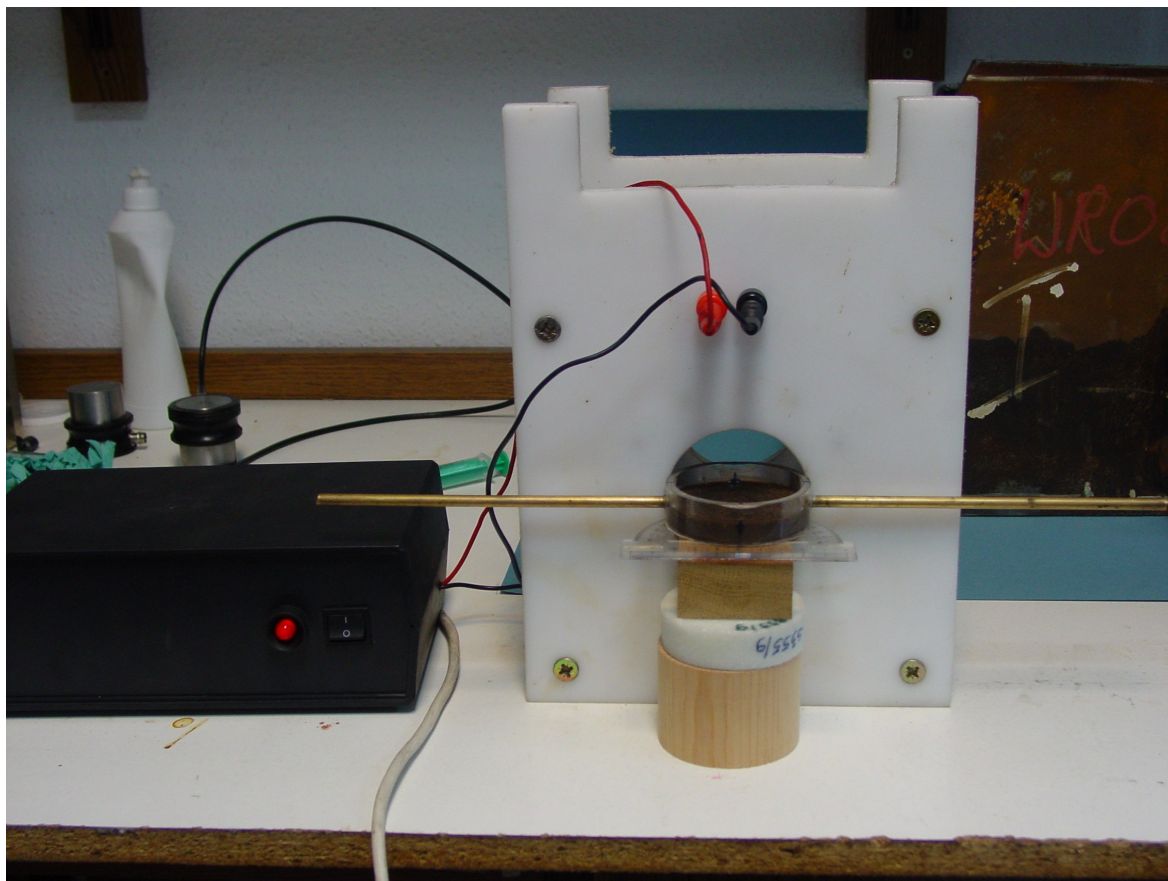
Rys. 4.4.1. Efekt finalny procesu żelowania w cewce Helmholtza.

Pomimo dużej wartości indukcji magnetycznej i krótkiego czasu mieszania składników, nie obserwuje się na powierzchni zewnętrznej widocznych niejednorodności (zmian struktury) (rys. 4.4.1.). Powierzchnia zewnątrz finalnego procesu żelowania w jednorodnym polu magnetycznym przypomina początkowe stadium żelującej substancji, na którą działa pole z magnesów neodymowych. Efekt przemieszczania się cieczy jest widoczny od spodniej strony próbki (rys. 4.4.4.), jak również na strukturze przełomu próbki tj. wewnątrz próbki (analogicznie z rys. 4.3.5.).



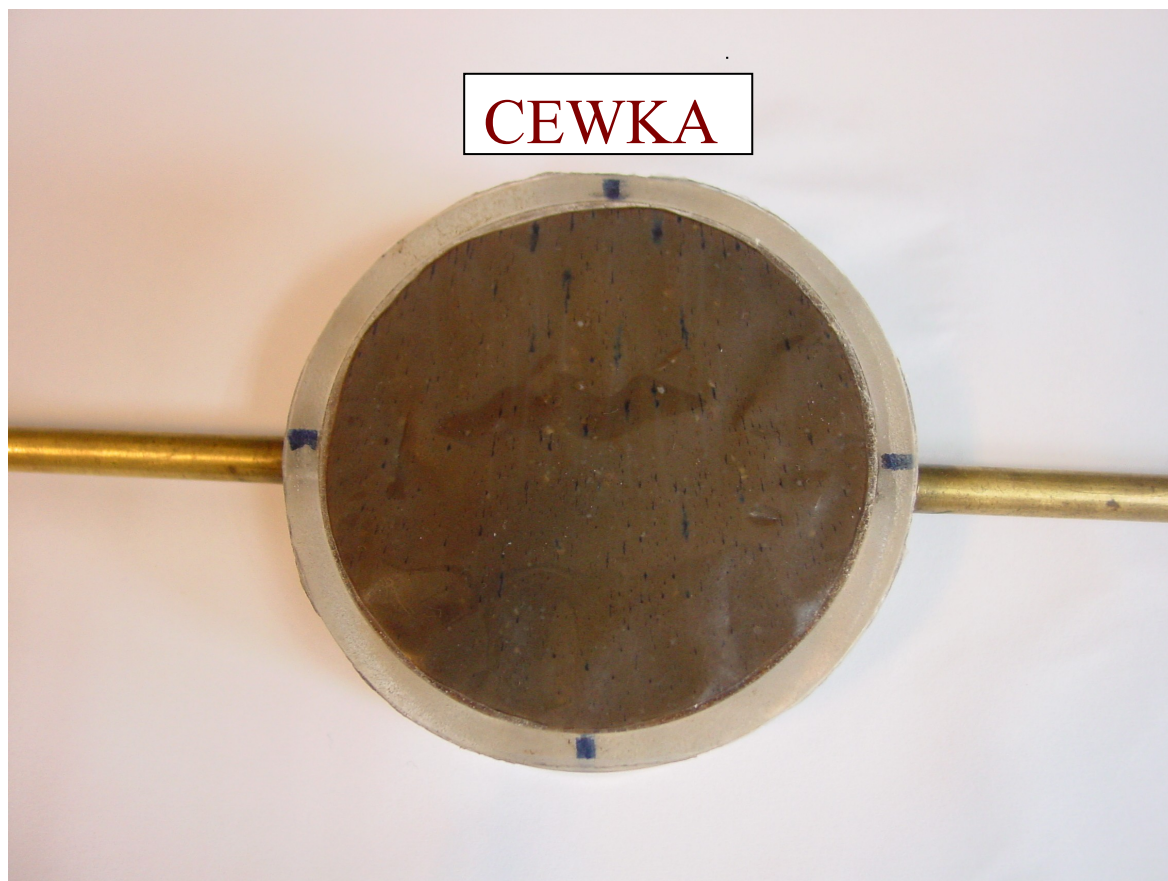
Rys. 4.4.2. Stanowisko, na którym odbywał się proces żelowania (pole grawitacyjne oddziałuje prostopadle do cewki).

Pomiar ultradźwiękowy żelującej substancji odbywał się dwuetapowo. W pierwszym etapie dokonywano pomiaru substancji w początkowej fazie żelowania. Natomiast drugi etap polegał na umieszczeniu próbki z substancją żelującą w cewce Helmholtza. Proces żelowania odbywał się przez 50 minut. Po tym okresie dokonywano pomiaru na zżelowanej próbce.



Rys. 4.4.3. Układ pomiarowy z próbką ferro-żeluzustawioną jest prostopadle do kierunku pola magnetycznego.

Podczas wytwarzania żeli magnetycznych z równoległe działającym jednorodnym polem magnetycznym w stosunku do płaszczyzn czołowych próbki (rys. 4.4.3.) stosowana była podobna procedura jak na rys. 4.4.2. Różnicą było ustawienie cewki w taki sposób, że linie sił pola magnetycznego są odwrócone o 90° w stosunku do pola grawitacyjnego. Naczynie z substancją żelującą było umieszczone w bliskim polu magnetycznym cewki.



Rys. 4.4.4. Efekt końcowy procesu żelowania w cewce Helmholtza (widok od dołu).

Dla próbki pokazanej na rys. 6.4.4. linie sił pola magnetycznego działały równoległe do płaszczyzny próbki. Agregująca się ciecz magnetyczna obrazuje w jaki sposób układają się linie sił pola magnetycznego wytworzone przez cewkę Helmholtza. Ciekawą właściwością zżelowanej substancji magnetycznej w jednorodnym polu magnetycznym jest to, że możliwość zaobserwowania efektów działania pola ujawnia się dopiero po odwróceniu próbki. Na powyższym rysunku widoczne jest także zmniejszenie oddziaływania pola magnetycznego w miarę oddalania się od osi cewki.

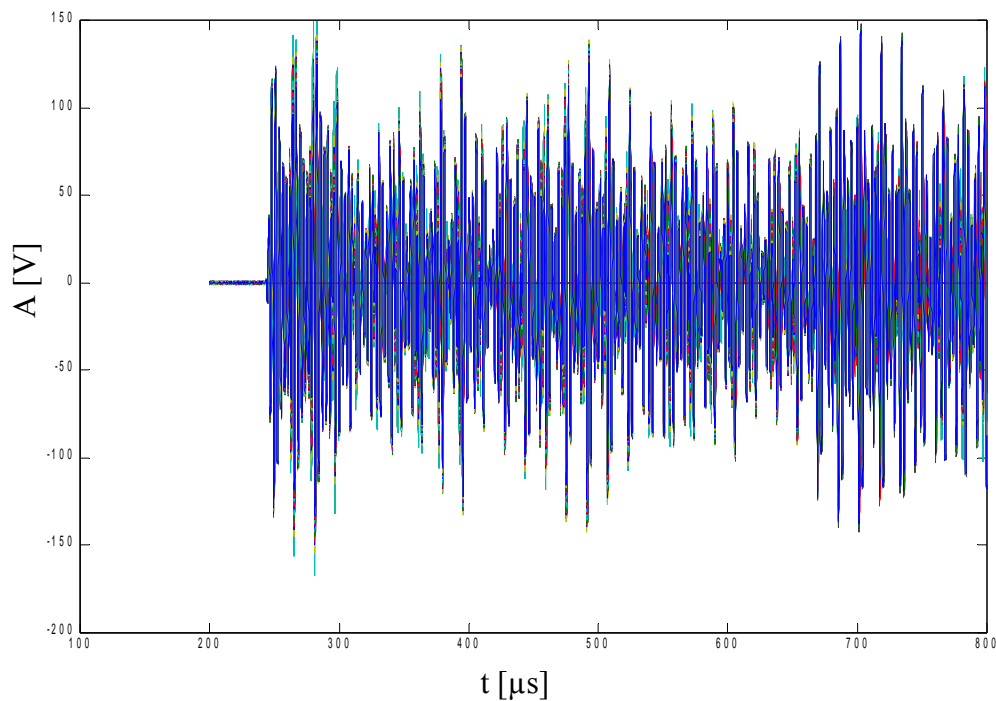
5. Wyniki badań ultradźwiękowych

Badania zostały prowadzone zgodnie z przyjętym wcześniej planem:

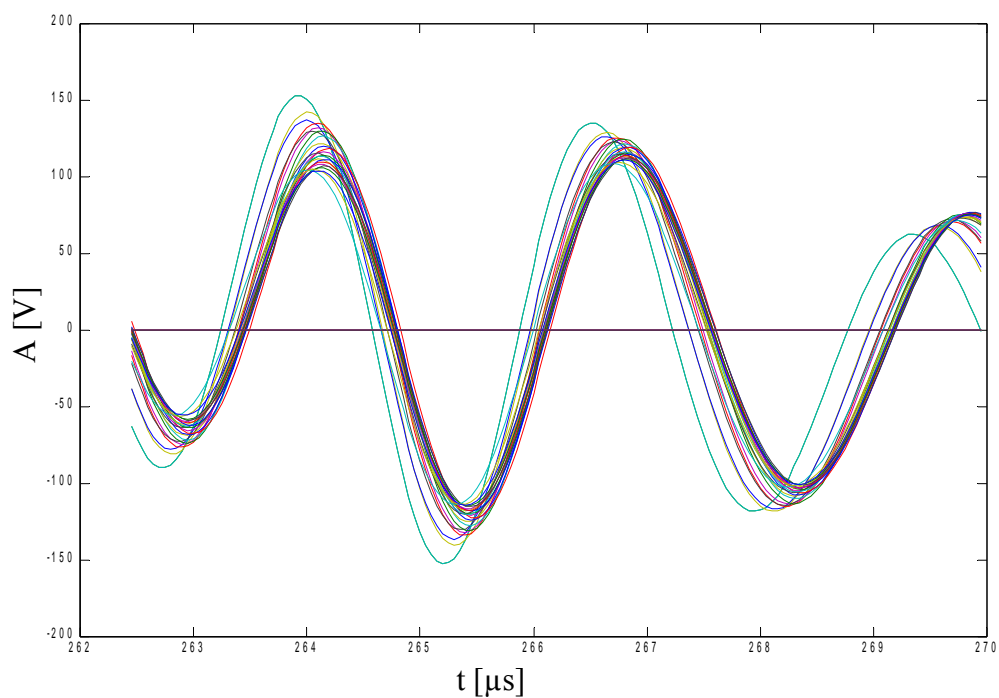
- badania żeli krzemionkowych bez pola magnetycznego
- badania żeli krzemionkowych w polu magnetycznym
- badania żeli magnetycznych bez pola magnetycznego
- badania żeli magnetycznych w polu magnetycznym pochodzącym z magnesów stałych
- badania żeli magnetycznych w polu magnetycznym pochodzącym z cewki Helmholtza

5.1. Wyniki dla żeli krzemionkowych

Na rys. 5.1.1. przedstawiono sygnał napięcia w czasie uzyskany metodą fali przechodzącej przez próbkę żelu krzemionkowego.



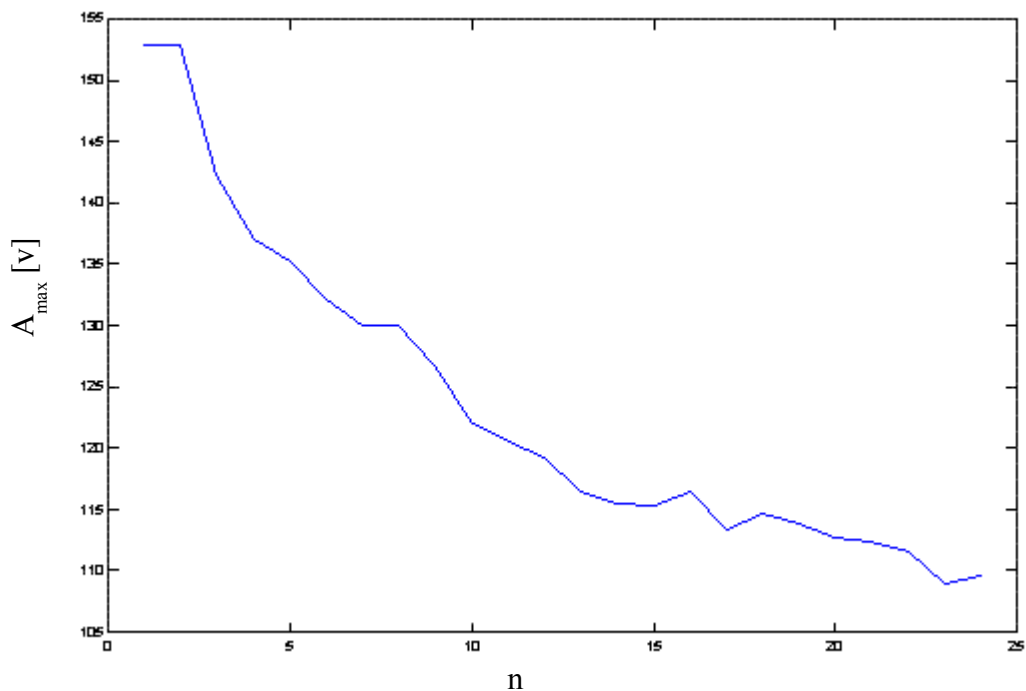
Rys. 5.1.1. Zależność amplitudy fali od czasu.



Rys. 5.1.2. Zależność amplitudy fali od czasu.

Aby możliwa była dokładniejsza akwizycja danych, niektóre przebiegi zostały wyeksponowane poprzez wycięcie danych w pewnym zakresie (rys 5.1.2.).

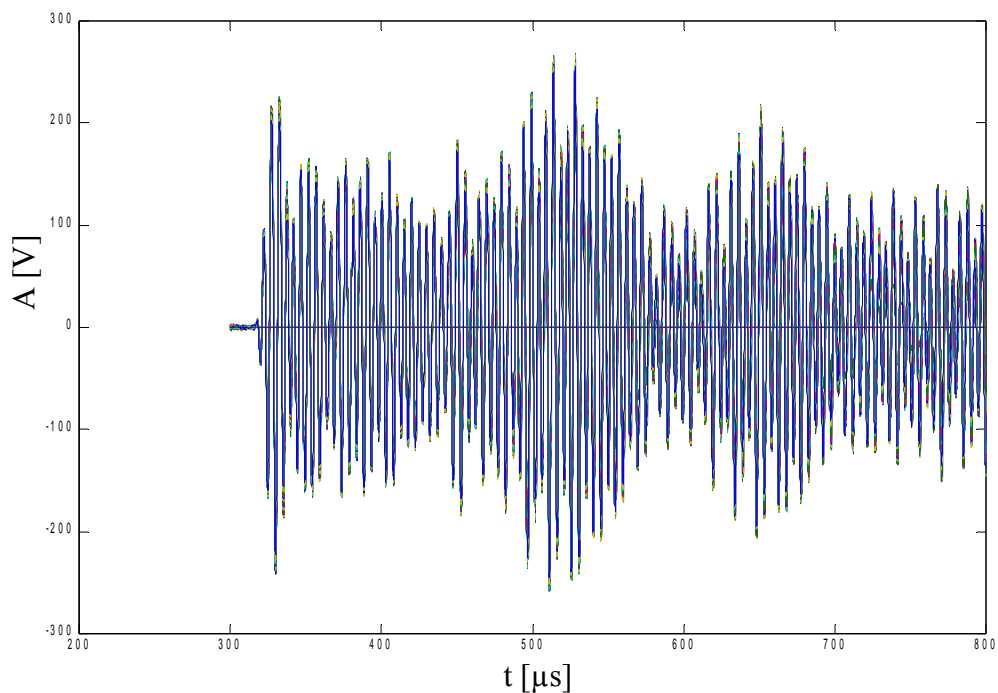
Jak widać z wykresu (rys. 5.1.2.) podczas propagacji fali ultradźwiękowej przez żelującą substancję zaobserwować można zmniejszenie się amplitudy sygnału w miarę postępowania żelowania. Na rys. 5.1.3. przedstawiono zależność amplituda – czas.



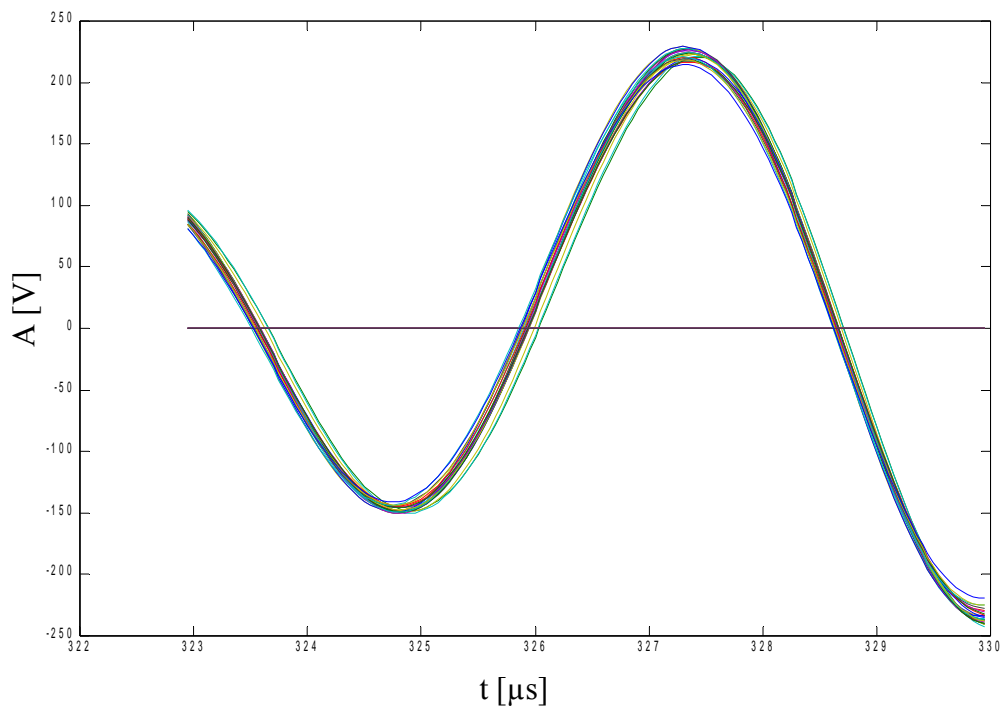
Rys. 5.1.3. Zależność wartości maksymalnej amplitudy fali od numeru pomiaru.

5.2. Wyniki dla żeli magnetycznych badanych bez pola magnetycznego

Rys 5.2.1 pokazuje przebieg zmian napięcia sygnału fali przechodzącej dla hydrożelu magnetycznego bez pola.

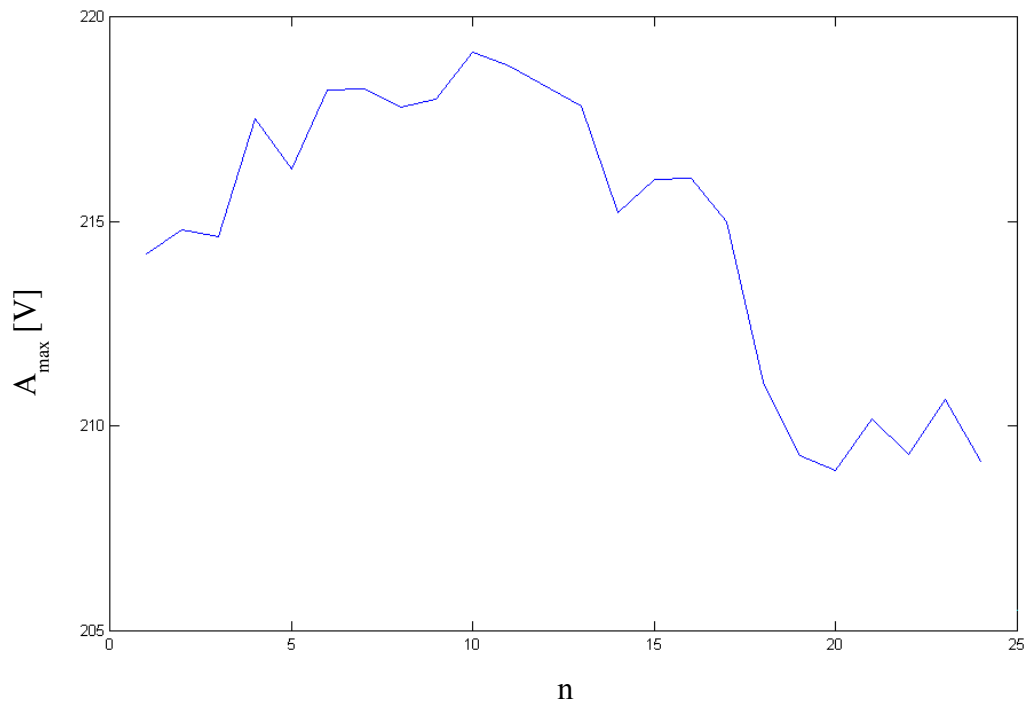


Rys. 5.2.1. Zależność amplitudy fali od czasu.



Rys. 5.2.2. Zależność amplitudy fali od czasu.

Wyniki badań widoczne na wykresie (rys. 5.2.2.) jednoznacznie wskazują na ustabilizowanie się amplitudy podczas procesu żelowania. Zaobserwować można łagodny spadek wartości amplitudy fali przechodzącej przez badaną substancję. Dodatkowo wyniki wskazują na ujednolicenie całego procesu żelowania. Wyniki pomiarów obrazują niewielkie zmiany wartości amplitudy.

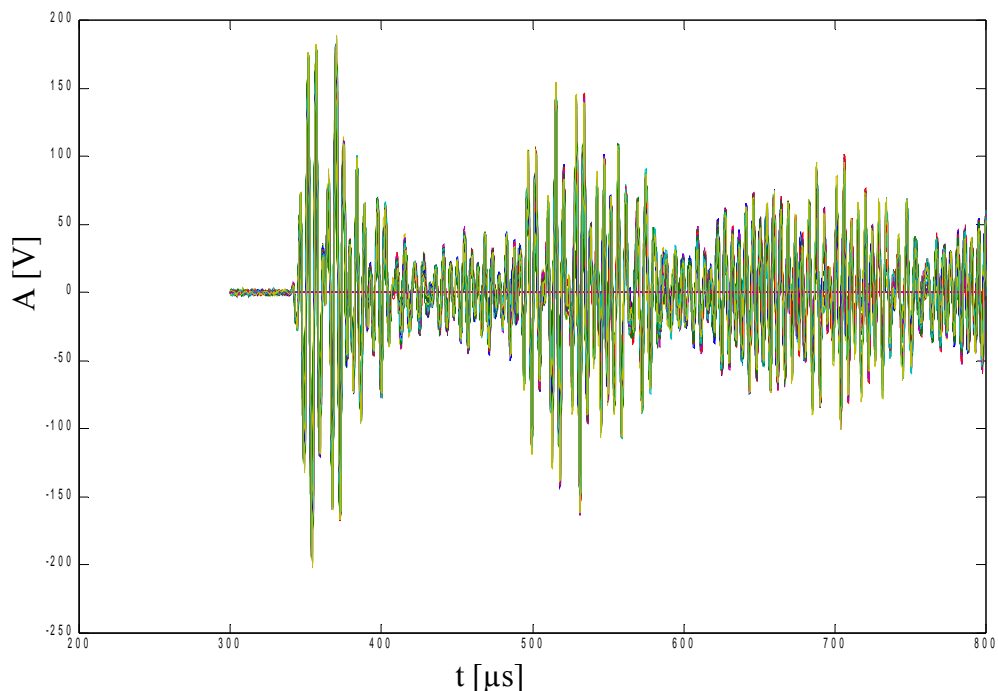


Rys. 5.2.3. Zależność wartości maksymalnej amplitudy fali od numeru pomiaru.

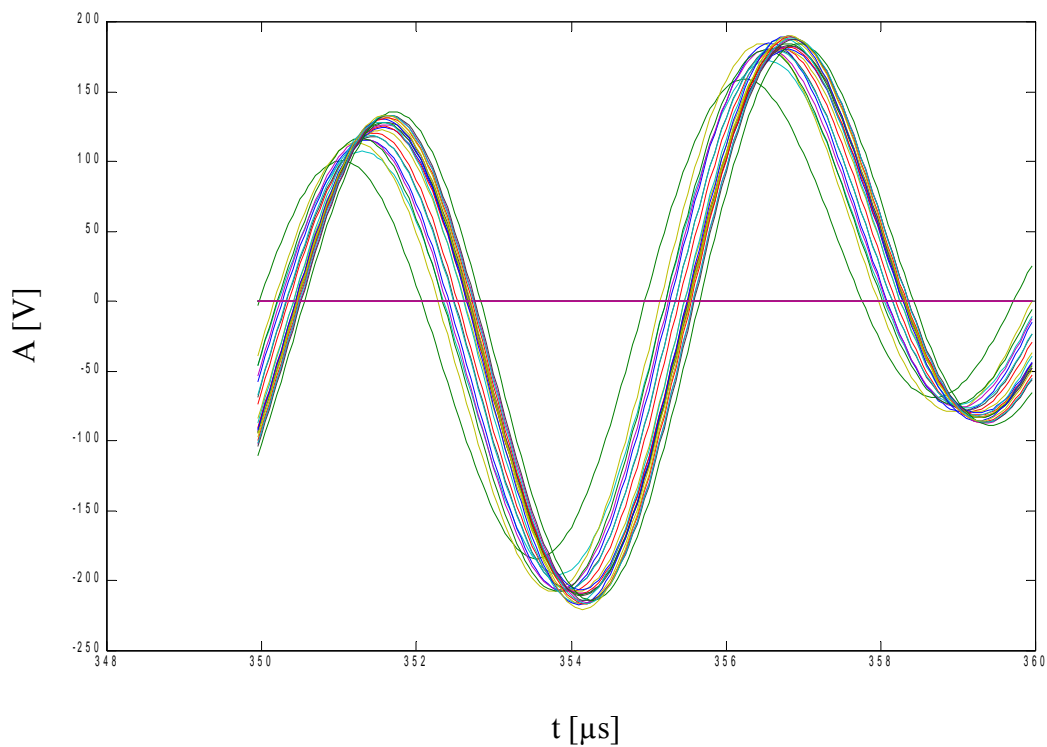
Dokładna analiza zależności amplitudy od czasu (rys. 5.2.3) pokazuje jak niejednorodny jest proces żelowania substancji magnetycznej. Podczas przejścia z fazy ciekłej do fazy stałej widoczne są nieliniowe wahania amplitudy pomiędzy kolejnymi zapisami. Charakterystyka jest bardziej nieliniowa w porównaniu do samego żel krzemionkowego. Zauważyć można nieliniowe zmniejszenie się amplitudy przechodzącego sygnału w czasie.

5.3. Wyniki dla żeli magnetycznych badanych w polu magnetycznym z magnesów stałych

Rys 5.3.1 pokazuje przebieg zmian napięcia sygnału fali przechodzącej dla hydrożelu magnetycznego w polu magnetycznym z magnesów stałych.

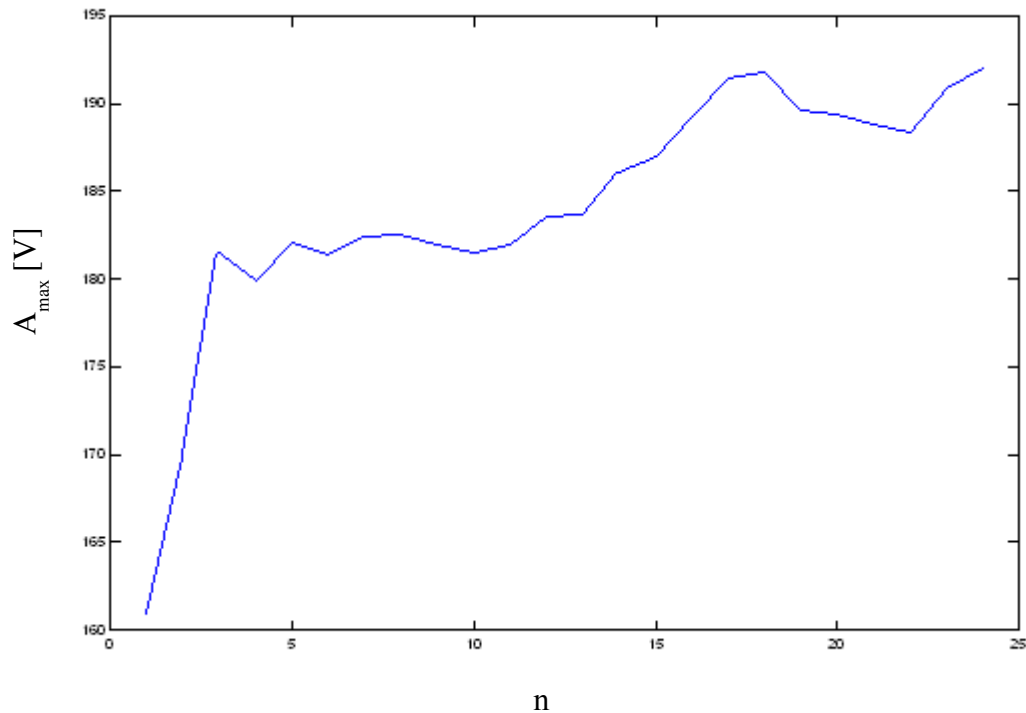


Rys. 5.3.1. Zależność amplitudy fali od czasu.



Rys. 5.3.2. Zależność amplitudy fali od czasu.

Wyniki zamieszczone na wykresie (rys. 5.3.2) jednoznacznie wskazują na wpływ pola magnetycznego na żelującą substancję stanowiącą mieszaninę cieczy magnetycznej i żelującej krzemionki. Zaobserwować można wzrost amplitudy sygnału ultradźwiękowego przechodzącego przez badaną próbkę.



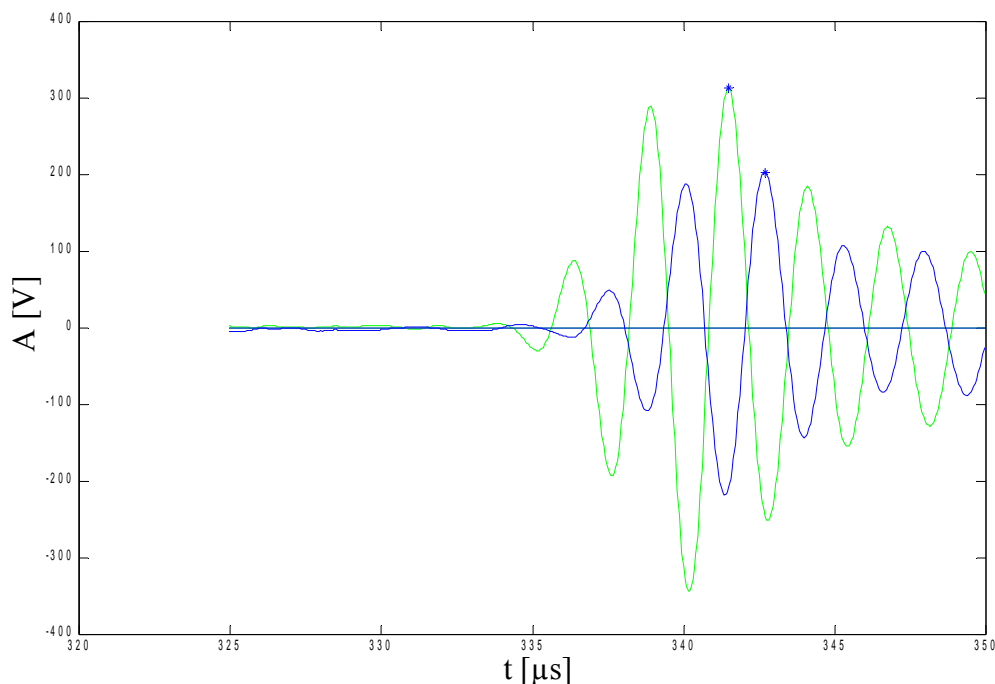
Rys. 5.3.3. Zależność wartości maksymalnej amplitudy fali od numeru pomiaru.

Z analizy przebiegu widocznego na rys. 5.3.3 wyraźnie zauważalny jest wzrost wartości amplitudy w kolejnych pomiarach.

5.4. Wyniki dla żeli magnetycznej żelowanych w polu magnetycznym z cewki Helmholtza

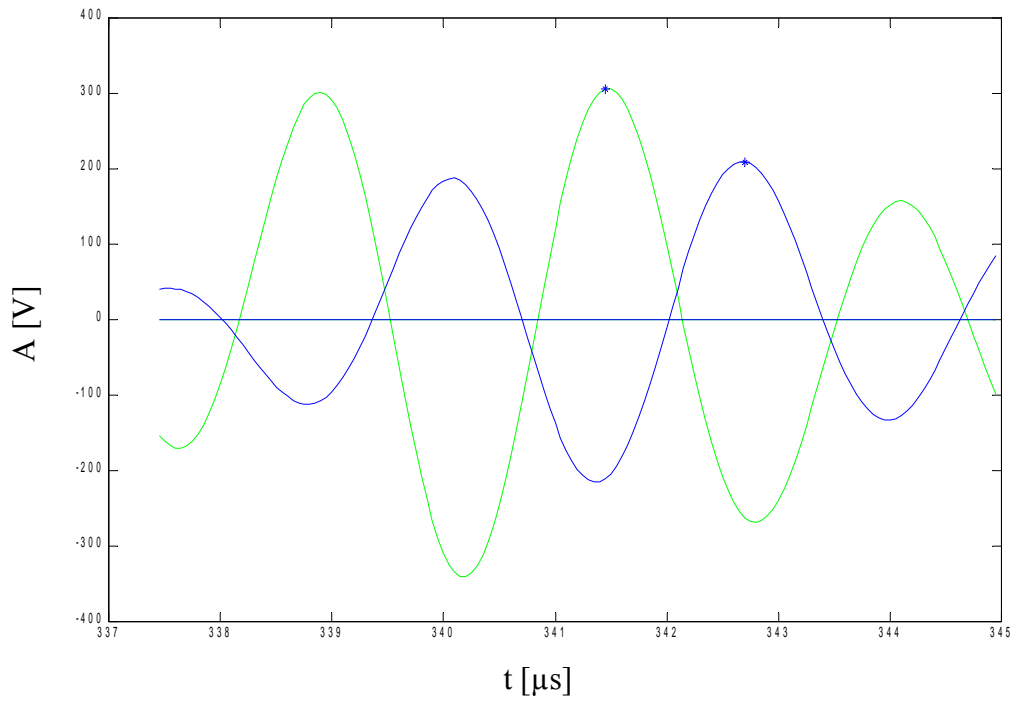
W punktach (a, b, c,) pokazane zostały przebiegi zmian napięcia sygnału fali przechodzącej dla hydrożelu magnetycznego w polu magnetycznym z cewki Helmholtza. Badania przeprowadzone dla różnych kierunków działania linii sił pola magnetycznego.

a) kierunek działania linii sił pola magnetycznego jest równoległy do kierunku pola grawitacyjnego, $U=50$ [V]:



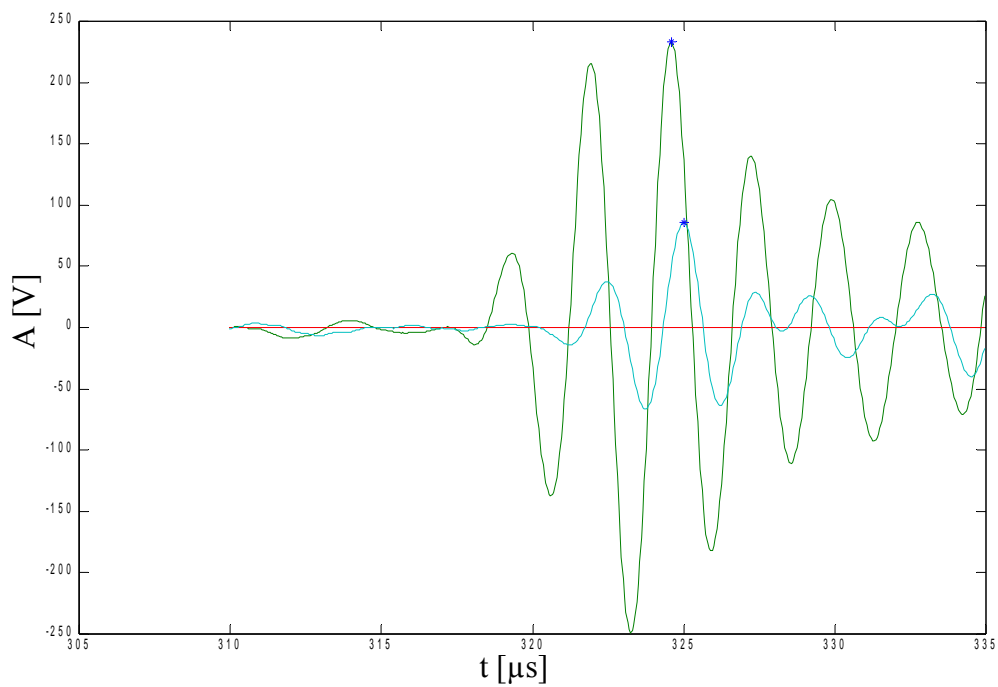
Rys. 5.4.1. Zależność amplitudy fali od czasu.

Na rys. od 5.4.1. do 5.4.6. przebiegi oznaczone na zielono przedstawiają wyniki pomiaru substancji żelującej w fazie początkowej. Z kolei niebieskie przebiegi obrazują wyniki dla końcowego etapu żelowania z cieczą magnetyczną. Jak widać amplitudy fal istotnie się różnią. Powodem odmiennego kształtu przebiegów jest działanie silnego pola magnetycznego.



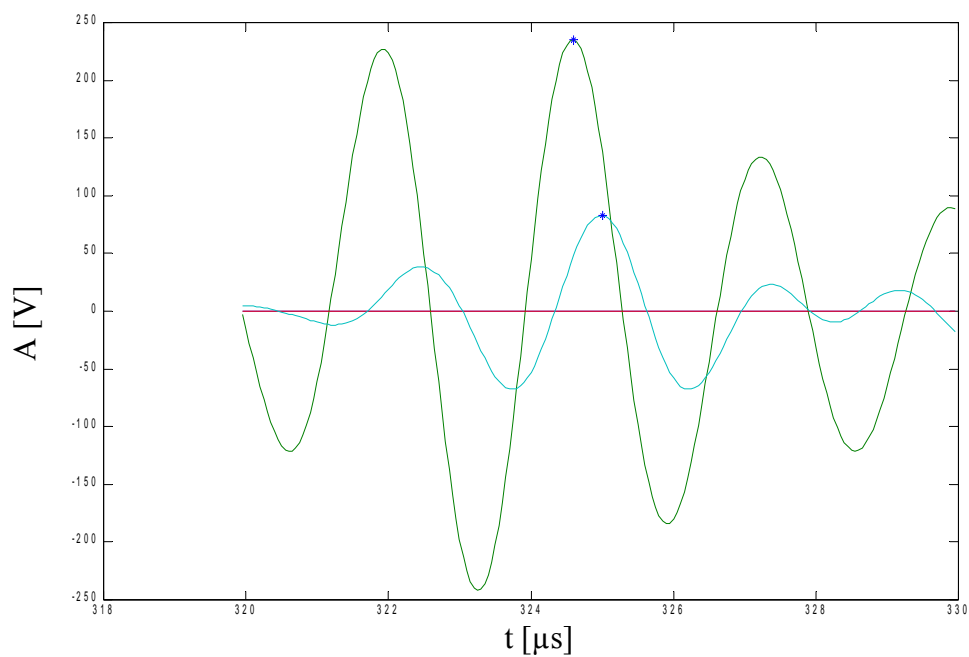
Rys. 5.4.2. Zależność amplitudy fali od czasu (wycinek z osi czasu).

b) kierunek działania linii sił pola magnetycznego jest równoległy do kierunku pola grawitacyjnego, $U=75$ [V]:



Rys. 5.4.3. Zależność amplitudy fali od czasu.

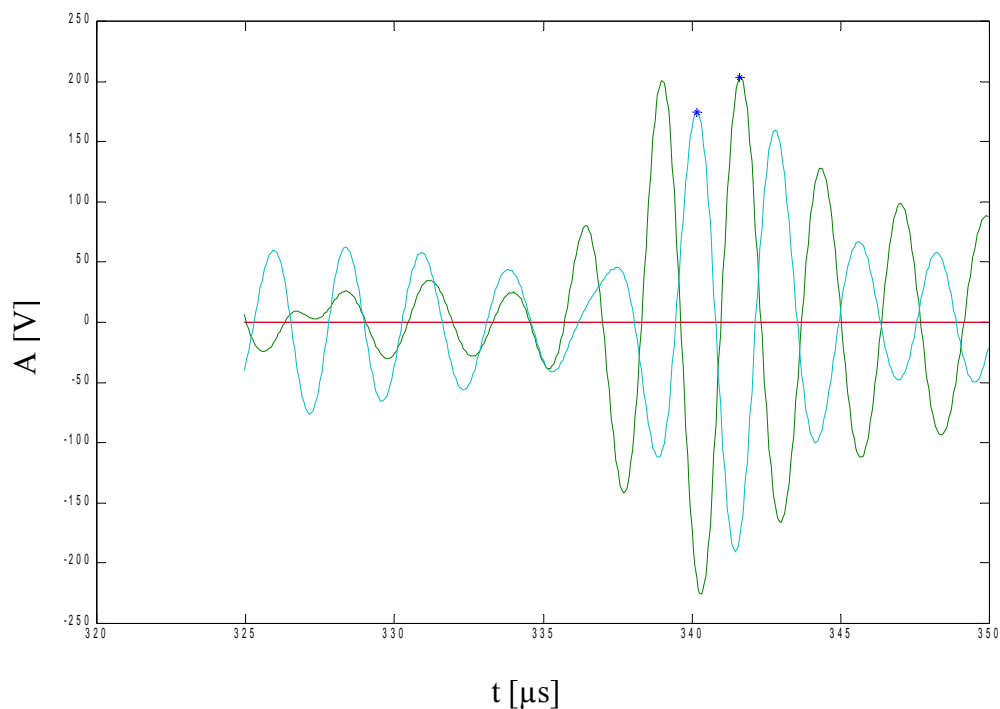




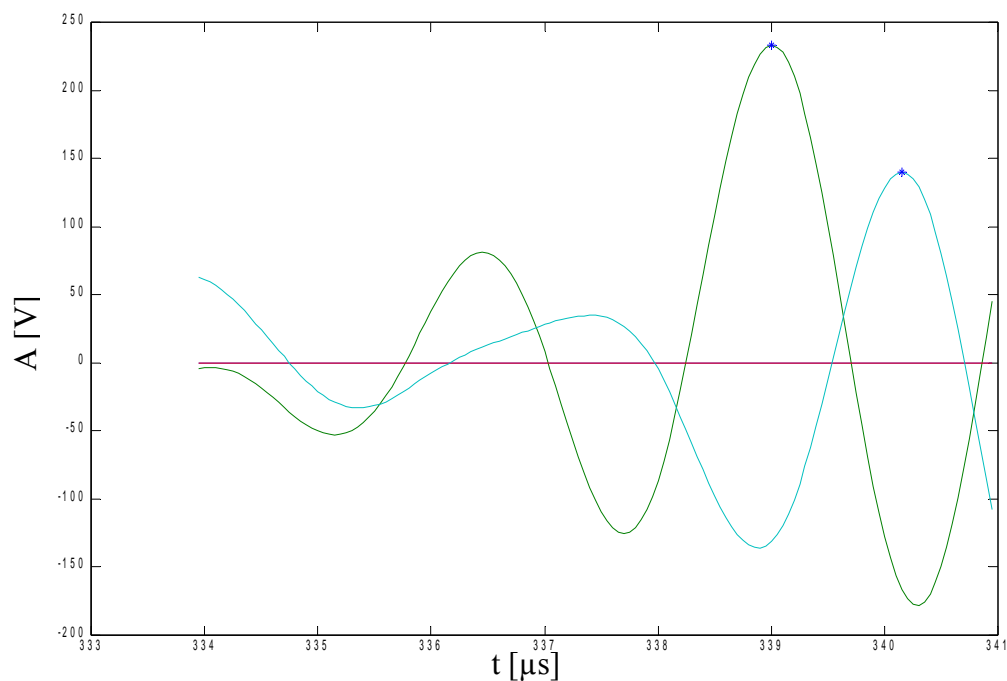
Rys. 5.4.4. Zależność amplitudy fali od czasu (wycinek z osi czasu).

Na wykresie (rys. 5.4.4) widoczny jest największy wpływ zwiększenia jednorodnego pola magnetycznego w żelującej substancji magnetycznej, na prędkość propagacji fali w hydrożelu magnetycznym.

c) kierunek działania linii sił pola magnetycznego jest prostopadły do kierunku pola grawitacyjnego, $U=75$ [V]:



Rys. 5.4.5. Zależność amplitudy fali od czasu.



Rys. 5.4.6. Zależność amplitudy fali od czasu (wycinek z osi czasu - początek propagacji fali w żeluz magnetycznym).

6. Podsumowanie i wnioski

Podczas badań Ultradźwiękowych nie stwierdzono wpływu pola magnetycznego na właściwości fizyczne żelu krzemionkowego.

Wyniki badań z wykorzystaniem stałych magnesów neodymowych:

Pomimo odmiennego wyglądu zewnętrznego próbek przedstawionych na rys. 4.3.4. i rys. 4.3.5. (próbka celowo uszkodzona) mają one podobne właściwości fizyczne (takie jak lepkość, sztywność, odporność mechaniczna), co można zaobserwować podczas prostych prób niszczenia próbek hydrożelu magnetycznego.

Stwierdza się, że czas mieszania żelującej substancji magnetycznej nie ma istotnego wpływu na wyniki badań ultradźwiękowych.

Zostało stwierdzone, że:

- dla samego żelu krzemionkowego amplituda sygnału maleje w czasie niezależnie od występowania pola magnetycznego, lub jego braku. Rodzaje oddziaływania z polem magnetycznym (magnesy, cewka) nie mają wpływu na przebieg żelowania. rys. 5.1.3.

- dla żeli magnetycznych bez pola magnetycznego amplituda mierzonego sygnału zmienia się w czasie w dużo mniejszych przedziałach, w porównaniu z samym żelem, czy żeli magnetycznych w polu magnetycznym. rys. 5.2.3.

- dla żeli magnetycznych w obecności pola magnetycznego widać wyraźne zwiększenie się amplitudy sygnału w czasie. rys. 5.3.3.

Uzyskane wyniki pomiarów nie dały jednoznacznych wniosków dotyczących zależności prędkości propagacji fali w ośrodku od wpływu pola magnetycznego. Najprawdopodobniej powodem niestabilnych wyników prędkości było przeprowadzanie pomiaru w nieizolowanych warunkach środowiskowych. Podczas badań nie była stosowana izobaryczna komora pomiarowa, w której przeprowadzane byłyby badania. Proste testy polegające na zmianie ciśnienia w pomieszczeniu doprowadziły do następującego wniosku: podczas chwilowego zwiększania ciśnienia stwierdzone zostało zwiększenie prędkości propagacji fali w badanym ośrodku co uniemożliwiało dokładny pomiar czasu przejścia fali.

Pomiary były prowadzone w odstępach dwuminutowych, podczas których stwierdzone zostały wahania prędkości propagacji fali pomiędzy pomiarami, jest to dodatkowy czynnik potwierdzający brak możliwości dokładnej analizy prędkości propagacji fali w badanym ośrodku. Badania żeli krzemionkowych wykazują większy spadek wartości amplitudy w stosunku do wyników badań mieszaniny żeli krzemionkowych z cieczą magnetyczną (zarówno w polu jak i bez pola).

Wyniki badań dla cewki Helmholtza:

Amplituda sygnału w polu magnetycznym generowanym przez napięcie 75 V jest znacznie mniejsza od amplitudy fali podczas pomiaru w polu magnetycznym generowanym przez napięcie 50 V.

Porównując amplitudy z rys. 5.4.1 oraz 5.4.3 widać wyraźną zależność pomiędzy siłą pola magnetycznego a amplitudą fali w ośrodku. Z badań jednoznacznie wynika, że większe pole magnetyczne będące składową procesu żelowania substancji magnetycznej istotnie obniża amplitudę fali przechodzącej przez żel magnetyczny będący końcowym efektem tego procesu. Na wykresach (rys. 5.4.2, 5.4.4 i 5.4.6) zaobserwować można zmniejszenie się prędkości propagacji fali w substancji po procesie żelowania. Amplituda sygnału w próbce będącej końcowym etapem żelowania jest mniejsza od amplitudy sygnału w próbce będącej w początkowej fazie procesu żelowania i zmniejsza się proporcjonalnie do wartości pola magnetycznego.

Wyniki badań wskazują na istotny wpływ pola magnetycznego na żelującą substancję magnetyczną w jednorodnym polu magnetycznym. Z wyników pochodzących z badań wynika, że prostopadle skierowane jednorodne pole magnetyczne ma większy wpływ na żelującą substancję magnetyczną niż pole magnetyczne działające równoległe do płaszczyzny poziomej badanej próbki.

Przebiegi przedstawione na rys. 5.4.1. i 5.4.5. są podobne. Pomimo różnych wartości napięcia oraz oddziaływania pola magnetycznego w innym kierunku, zaobserwować można niemal identyczne prędkości propagacji fali oraz podobne proporcje pomiędzy amplitudami. Amplitudy z rys. 5.4.1. są większe od amplitud z rys. 5.4.5., co znajduje potwierdzenie w ogólnej zależności wielkości napięcia zasilającego od amplitudy fali.

Z badań wynika jednoznacznie, że ze wzrostem jednorodnego pola magnetycznego działającego na żelującą próbkę amplituda fali przechodzącej istotnie się zmniejsza. Ważny jest także kierunek działania jednorodnego pola magnetycznego.



LITERATURA:

1. D. Szabo, I. Czako-Nagy, M. Zrinyi and A. Verte, *Magnetic and Mössbauer Studies of Magnetite-Loaded Polyvinyl Alcohol Hydrogels*, Journal of Colloid and Interface Science, **221**, October 8 1999.
2. T. Mitsumata, K. Ikeda, J. Ping Gong, and Yoshihito Osada *Magnetism and compressive modulus of magnetic fluid containing gels* Journal of applied physics VOLUME 85, NUMBER 12, 15 JUNE 1999
3. Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Université Bordeaux-1, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, *Magnetite silica nanoparticles for biological applications*, European Cells and Materials Vol. 3. Suppl. 2,2002 (pages 110-113)
4. G. Filipcsei and M. Zrinyi, *Preparation and Responsive Properties of Magnetically Soft Poly (N-isopropylacrylamide) Gels*, Macromolecules 2000, 33, 1716-1719
5. I. Yamamoto, S. Saito, T. Makino, M. Yamaguchi, T. Takamasu *The anisotropic properties of magnetically ordered gel* Science and Technology of Advanced Materials 7 (2006) 322-326
6. M. Zrinyi *Magnetic – field – sensitive Polymer Gels* Reviews (1997)
7. M. Zrinyi Dávid Szabo, Hanns - Georg Kilian *Kinetics of the shape change of magnetic field sensitive polymer gels* Polymer Gels and Networks 6 (1998) 441-454
8. M. Zrinyi *Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields* Colloid Polym Sci 278:98-103 (2000)
9. K. Kazimierska-Drobny, Jacek Konop, Bartosz Nowak *Ferro-ciecze. Propagacja fal ultradźwiękowych ultradźwiękowych w nasyconym ferro-cieczą miękkim magnetycznie materiale porowatym wrzesień 2005*