

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 532.135, 537.622, 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>

Получение и характеристика ферритов кобальта и кобальта-цинка для магнитореологических материалов

Ю. С. Гайдук^{1✉}, Е. В. Коробко², Д. А. Котиков¹, И. А. Свито¹, А. Е. Усенко¹, В. В. Паньков¹

¹Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск 220030, Республика Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной Академии Наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск 220072, Республика Беларусь

Аннотация

Целью работы являлось получение образцов и определение структурных, морфологических, магнитных и магнитореологических свойств порошков феррита кобальта и феррита кобальта-цинка с целью использования их в качестве функционального компонента магнитореологических жидкостей.

Ферриты кобальта CoFe_2O_4 и кобальта-цинка $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ получены методом соосаждения водных растворов солей с последующей термической обработкой осадков и исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и магнитометрии.

Синтезированные ферриты являются полидисперсными порошками с размером первичных частиц 300–400 нм, размером областей когерентного рассеяния 22–33 нм и обладают высоким напряжением сдвига в магнитореологических суспензиях, в 2.5 раз превышающим соответствующую величину для наноразмерных частиц. Высокотемпературный отжиг приводит к существенному росту удельной намагниченности порошков, а также напряжения сдвига в суспензиях, приготовленных на их основе. Легирование цинком феррита кобальта приводит к увеличению удельной намагниченности и реологических характеристик.

Исследованные материалы обладают высоким напряжением сдвига в суспензиях (~ 2.5 кПа при 650 мТл), и могут быть использованы в качестве функционального наполнителя магнитореологических материалов.

Ключевые слова: феррит кобальта, феррит кобальта–цинка, магнитореологические материалы

Для цитирования: Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Паньков В. В. Получение и характеристика ферритов кобальта и кобальта-цинка для магнитореологических материалов *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 19–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>

For citation: Haiduk Yu. S., Korobko E. V., Kotikov D. A., Svito I. A., Usenka A. E., Pankov V. V. Preparation and characterization of cobalt and cobalt-zinc ferrites for magnetorheological materials. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 19–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>

✉ Гайдук Юлиан Станиславович, e-mail: j_hajduk@bk.ru

© Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Паньков В. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Магнитные жидкости (МЖ) и магнитореологические жидкости (МРЖ) относятся к материалам, управляемым магнитным полем. Различие между ними связывается с величиной магнитореологического эффекта, который в случае МРЖ значительно превышает таковой в МЖ. Как правило, МЖ содержат наноразмерные магнитные частицы, а их концентрация в композиции не превышает нескольких объемных процентов. В МРЖ содержание магнитных частиц может достигать 50 об. %, а размер этих частиц обычно больше 0.1 мкм [1]. МРЖ находят практическое применение в качестве активной среды демпфирующих устройств, предназначенных для защиты транспортных средств, промышленного оборудования, зданий и сооружений от вибраций и других механических воздействий, герметизации валов, для изготовления протезов, устройств отката и наката артиллерийских орудий и др. [2].

Главным способом увеличения магнитореологического отклика суспензий является увеличение намагниченности микро- и наноразмерных магнитных частиц с одновременным снижением коэрцитивной силы, а также получение анизометричных частиц (например, игольчатой формы). Для решения указанной задачи необходимо совершенствование методик синтеза магнитных материалов. Перспективно использование не только отдельно микрочастиц или наночастиц, но и их комбинирование. Известно, что микронные частицы проявляют более выраженный магнитореологический эффект, а добавка к ним наночастиц оказывает стабилизирующее влияние на суспензию, предотвращая или замедляя процессы агрегации и седиментации. При совокупном действии ряда факторов (морфология частиц, намагниченность, коэрцитивная сила, массовая доля в суспензии) возможно проявление синергического эффекта, в результате которого происходит сверхсуммарное увеличение вязкости.

В качестве перспективных ферромагнитных материалов активно исследуются феррит кобальта и ферриты кобальта-цинка, которые получают обычно методами соосаждения [3–6], золь-гель методом [7], методом электростатического распыления [8] и другими способами. Феррит цинка имеет решетку кубической шпинели с нормальным типом распределения катионов по подрешеткам, а феррит кобальта обладает обратным распределением катионов. Структурные отклонения вызывают неравновесное

распределение катионов в решетке, что является причиной изменения магнитных свойств [9–11]. Кроме того, изменяя распределение катионов в решетке феррита, за счет образования твердых растворов между отдельными составами ферритов можно в известных пределах менять магнитные свойства материала. Например, введение немагнитного иона Zn^{2+} в решетку феррита кобальта, занимающего преимущественно тетраэдрические позиции, приведет к миграции ионов Fe^{3+} в октаэдрические позиции, что вызовет увеличение магнитного момента.

В предыдущей работе [12] нами был разработан метод управления магнитными свойствами кобальт-цинкового феррита путем замещения ионов кобальта в структуре Co,Zn -шпинели немагнитным двухвалентным катионом, в данном случае цинком. Было обнаружено, что увеличение намагниченности и снижение коэрцитивной силы происходит вплоть до содержания цинка $x = 0.35$ ($Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$). Полученный методом распылительной сушки с последующим отжигом в матрице инертного компонента $NaCl$ феррит указанного состава представлял собой однородные по размеру (~ 50 нм) частицы, часть из которых находилась в суперпарамагнитном состоянии. Порошок имел удельную намагниченность около $\sim 45 \text{ A}\cdot\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$ и в суспензии индустриального масла показывал напряжение сдвига $\sim 1 \text{ кПа}$ при индукции магнитного поля 600 мТл [12].

Целью настоящей работы являлось изучение структуры, морфологии, магнитных и магнитореологических свойств порошков феррита кобальта и феррита кобальта-цинка с целью использования их в качестве функционального компонента магнитореологических материалов, в частности, магнитореологических жидкостей. Для увеличения среднего размера частиц, удельной намагниченности и, как следствие, напряжения сдвига в суспензиях ферритов, была использована методика осаждения из растворов с последующей высокотемпературной обработкой осадков на воздухе.

2. Экспериментальная часть

Порошок феррита $CoFe_2O_4$ получали из растворов исходных солей с последующим высокотемпературным отжигом. Навески $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ массой 36.54 г, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ массой 52.54 г растворяли в 1 л дистиллированной воды, при интенсивном перемешивании быстро вливали раствор аммиака. Проводили контроль значения кислотности образовавшейся суспензии

(pH = 11.0). Суспензию нагревали до 90 °С. Выпавший осадок отмывали методом магнитной декантации, после чего прокаливали при 740 °С в течение 8 ч на воздухе и перетирали в агатовой ступке.

Для получения $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ навески $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 16.25 г, ZnCl_2 массой 4.26 г, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ массой 49.81 г растворяли в 1.5 л дистиллированной воды. Раствор выдерживали в магнитной мешалке 5 минут для достижения полной гомогенизации. В полученный раствор солей при интенсивном перемешивании вливали раствор аммиака и при помощи индикаторной бумаги проводили контроль значения кислотности образовавшейся суспензии (pH = 11.0). Суспензию нагревали до 90 °С. Выпавший осадок отмывали методом магнитной декантации [12], после чего прокаливали при 740 °С в течение 8 ч и перетирали в агатовой ступке.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CoK_α -излучение, $\lambda = 0.1790$ нм) в интервале углов $2\theta = 6 - 90^\circ$. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера).

Рентгеновская плотность рассчитывалась по формуле:

$$d_x = \frac{8M}{a^3 N_A}, \quad (1)$$

где M – формальная молекулярная масса; a – параметр кристаллической решетки, Å; N_A – число Авогадро.

Для оценки степени кристалличности образцов пользовались соотношением:

$$\left(1 - \frac{I_{\text{фон}}}{I_{311}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где I_{311} – интенсивность рефлекса шпинели, соответствующего кристаллографическому направлению 311; $I_{\text{фон}}$ – интенсивность фоновой линии рентгенограммы.

Плотность дислокаций δ (число линий на 1 м^2) оценивали по формуле:

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (3)$$

ИК-спектры записывали на спектрометре AVATAR FTIR-330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел (ν) 400–700 см^{-1} с разрешением $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Запись производили методом диффузионного рассеяния при помощи приставки Smart Diffuse Reflectance.

Метод сканирующей электронной микроскопии применяли для изучения структуры поверхности поликристаллических и плёночных образцов на приборе LEO 1420. Одновременно методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определяли соотношение концентрации атомов металлов в порошках ферритов и особенности их распределения на поверхности частиц.

Исследования магнитных характеристик проводилось на установке Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd, где были записаны петли гистерезиса при температурах 10 и 300 К и индукции магнитного поля $B_{\text{max}} = 8$ Тл. Масса образцов без капсулы составляла 0.04134 г для CoFe_2O_4 и 0.0685 г для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Зависимость напряжения сдвига (τ) суспензий от величины магнитной индукции приложенного магнитного поля измеряли на ротационном вискозиметре Physica MCR 301 Anton Paar в режиме постоянной скорости сдвига (связующее Mobil 22, скорость сдвига $\gamma = 200 \text{ с}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$). Суспензии порошков в связующем были приготовлены при помощи ультразвукового диспергатора UZDM–2 с частотой 44 кГц.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры РФА ферритов CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом соосаждения с последующей термической обработкой на воздухе (740 °С, 8 ч), и, для сравнения, спектр РФА феррита $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного ранее [12] методом распылительной сушки с последующей термической обработкой на воздухе (740 °С, 8 ч).

Исходя из анализа спектров РФА, можно сделать вывод о том, что во всех трех случаях в выбранных условиях термообработки полностью завершается образование шпинельной структуры феррита (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). При этом дифракционные рефлексы отличаются высокой интенсивностью и малым уширением, что свидетельствует о формировании высокопорядоченной кристаллической решетки. Позиции рефлексов и их относительные интенсивности указывают на наличие лишь одной фазы со структурой шпинели. Структурные параметры кристаллической решетки приведены в табл. 1.

Размер областей когерентного рассеяния, соответствующий физическим размерам кристаллитов, составляет для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного методом соосаждения, 33 нм, что значительно больше, чем для образца, полученно-

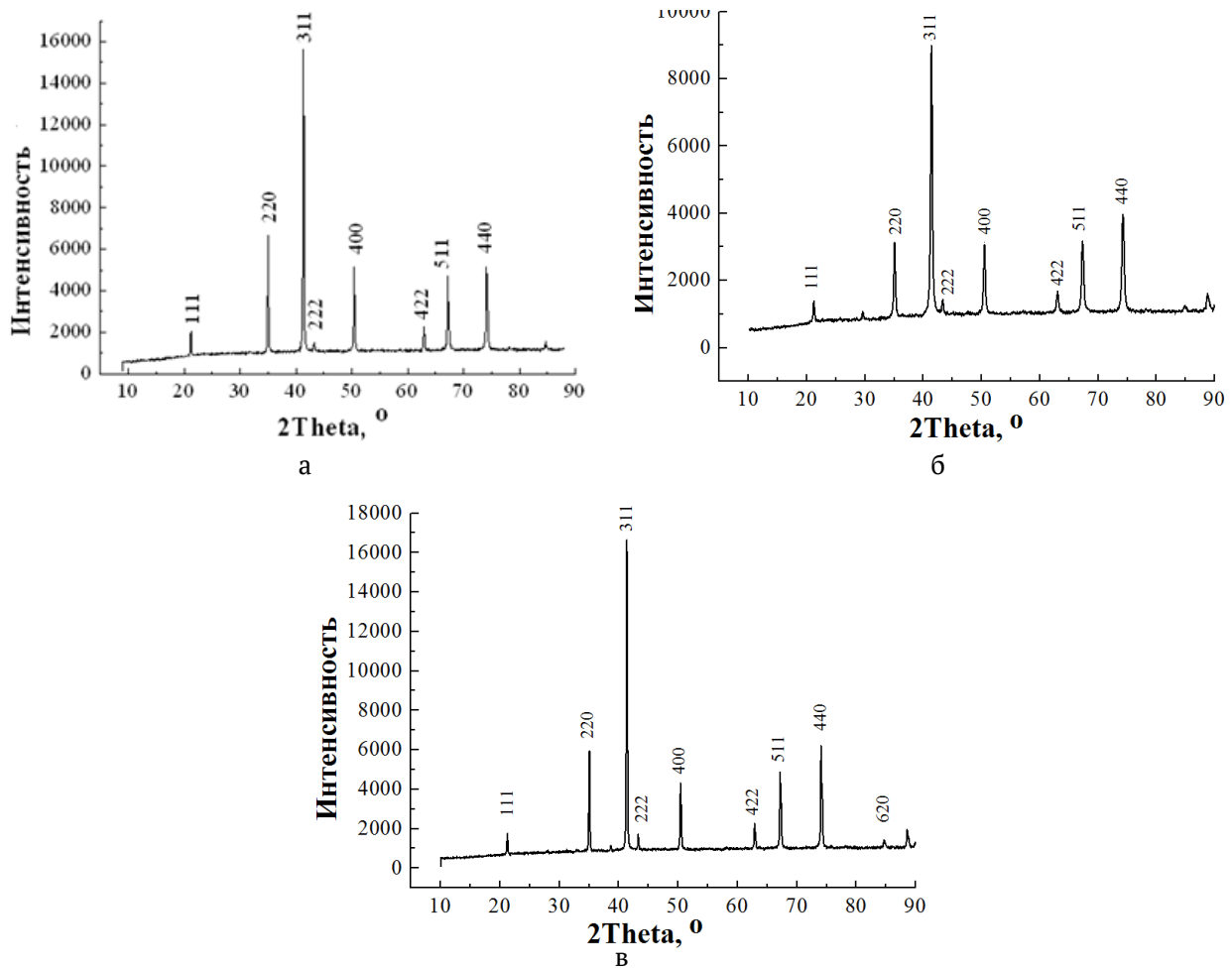


Рис. 1. Спектры РФА: а) $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (распылительная сушка); б) CoFe_2O_4 (соосаждение); в) $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (соосаждение)

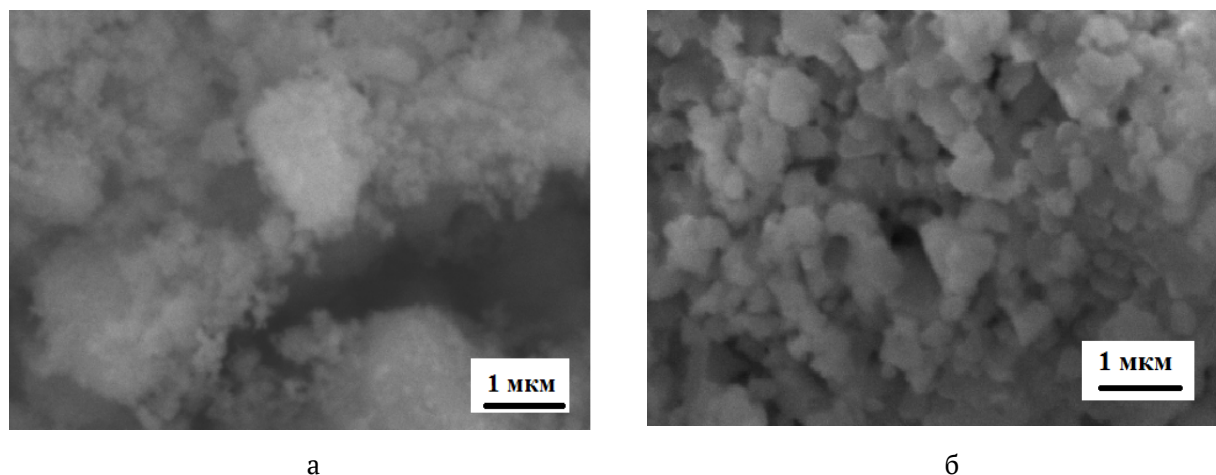
Таблица 1. Структурные параметры кристаллической решётки: постоянная решётки a , объём элементарной ячейки V , размер ОКР D , плотность дислокаций δ , рентгеновская плотность d_x , степень кристалличности d_c для порошков $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (распылительная сушка) (1), CoFe_2O_4 (соосаждение) (2), $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (соосаждение) (3)

Образец	$a, \text{Å}$	$V, \text{нм}^3$	$D, \text{нм}$	$\delta \times 10^2 \text{ нм}^{-2}$	$d_x, \text{г/см}^3$	$d_c, \%$
1	8,3998	592,626	20	0,2500	5,310	85
2	8,3898	590,554	22	0,2066	5,279	88
3	8,4037	593,488	33	0,0918	5,293	94

го методом распылительной сушки (20 нм). Это объясняется тем, что отжиг феррита в инертной среде хлорида натрия затрудняет рост кристаллитов. Также образцы, полученные методом соосаждения, отличаются более высокой степенью кристалличности и значительно меньшей плотностью дислокаций.

На рис. 2. представлены фрагменты СЭМ микрофотографий исследованных порошков CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, которые показывают высокую степень агломерации частиц порош-

ков. Агломераты размером более 1 мкм возникают либо за счет свойств поверхности частиц, либо за счет того, что при данных условиях термообработки начался первый этап спекания частиц с образованием небольших перешейков между ними. Первичные частицы имеют размеры 300–400 нм и характерную форму с выраженной огранкой. Более закристаллизованными выглядят частицы $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, так как температура синтеза и спекания феррита цинка гораздо ниже, чем феррита кобальта.



а

б

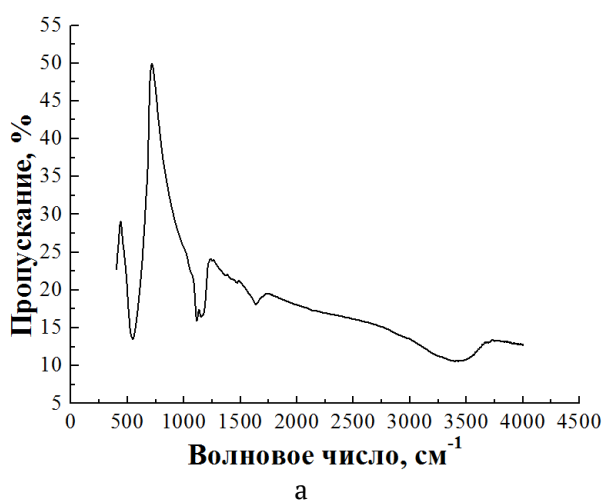
Рис. 2. СЭМ-микрофотографии: а) CoFe_2O_4 (соосаждение); б) $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (соосаждение)

Сравнение размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния), рассчитанных по методу рентгеновской порошковой дифракции (табл. 1), с размерами частиц показывает, что отдельные частицы включают в себя несколько кристаллитов и являются многодоменными после проведенной термообработки при 740 °С. Известно, что критический размер перехода однодоменной частицы в область многодоменности при 300 К находится в области 40 нм, например, для феррита кобальта [13]. В области перехода к ферромагнитному состоянию с ростом размера частиц кристаллит самопроизвольно распадается на несколько доменов, чтобы уменьшить большую энергию намагничивания, которой обладает частица с одним доменом.

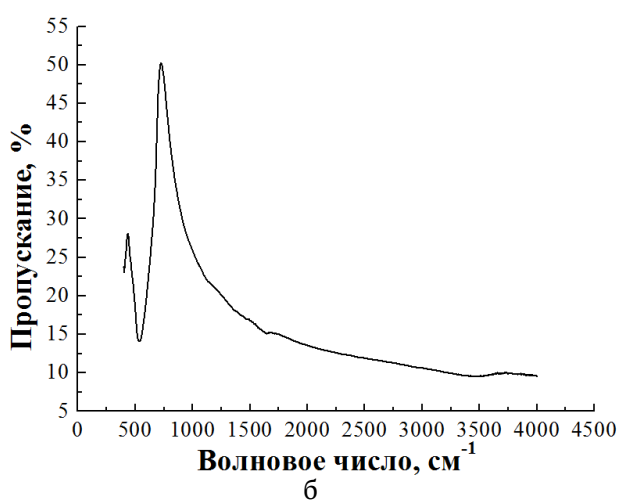
На рис. 3. представлены ИК-спектры поглощения порошков CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

В области характеристических частот в обоих спектрах CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ хорошо выражены комбинированные полосы колебаний валентных связей $\text{Me}-\text{O}$ (при 414 и 567 cm^{-1}). Полосу при 414 cm^{-1} принято относить к октаэдрическим колебаниям металла $\text{Me}_{\text{окта}} \leftrightarrow \text{O}$, а полосу при 567 cm^{-1} – к внутренним валентным колебаниям металла в узле $\text{Me}_{\text{тетра}} \leftrightarrow \text{O}$ [5]. Указанные полосы поглощения имеются и на спектре $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученном методом распылительной сушки [12]. Во всех случаях полосы имеют высокую степень разрешения, что может быть связано с высокой степенью упорядоченности кристаллической структуры.

Широкая полоса поглощения при 1600 cm^{-1} [12], связанная с колебаниями адсорбированной воды [11], выражена значительно слабее в образце CoFe_2O_4 (рис. 3а) и почти отсутствует в образце $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (рис. 3б). Также в спект-



а



б

Рис. 3. ИК-спектр поглощения: а) CoFe_2O_4 ; б) $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$

ре $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученном методом распылительной сушки, наблюдалось поглощение при $2100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, вблизи 1000 см^{-1} (предположительно связанные с адсорбированными молекулами CO_2 и ионами NO_3^-). Соответствующие полосы поглощения значительно слабее выражены в спектре образца CoFe_2O_4 (рис. 3а) и отсутствуют в спектре образца $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного методом соосаждения (рис. 3б).

На рис. 5 показано изменение намагниченности CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом соосаждения, в зависимости от индукции магнитного поля. Оба порошка демонстрируют ферромагнитное поведение. При этом значения удельной намагниченности порошка для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в нашем случае превышают значения удельной намагниченности кобальт-цинковых ферритов того же состава, полученных с помощью других подходов, например, золь-гель методом ($60\div 80\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$) [14, 15], методом соосаждения из водных растворов неорганических солей ($40\div 70\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$) [16], $60\div 90\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$) [17].

В предыдущей работе было показано, что с увеличением содержания цинка в составе кобальт-цинкового феррита отмечается рост намагниченности насыщения. Так для порошка $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ намагниченность составила $M_s = 42.6\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$, а для CoFe_2O_4 $M_s = 25.0\text{--}26.0\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$. При увеличении концентрации ионов Zn^{2+} от 0 до 0.35 общая намагниченность ($M_{\text{окт}}/M_{\text{тет}}$) для $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ также повышается из-за вытеснения ионами цинка части ионов железа в октаэдрические позиции шпинели. При этом происходит увеличение межподрешеточного АВ сверхобменного взаимодействия с ростом намагниченности феррита [12]. Когда же количество замещающих ионов Zn^{2+} становится достаточно велико ($x > 0.35$) начинается антиферромагнитное взаимодействие ионов Fe^{3+} , находящихся в соседних положениях в октаэдрической подрешетке, то есть ВВ взаимодействие,

что приводит к уменьшению общего магнитного момента [12].

Также ранее было установлено, что легирование ионами цинка феррита кобальта приводит к снижению коэрцитивной силы при одинаковых размерах частиц [7, 12], что связывается с уменьшением магнитной анизотропии легированных порошков. Максимальным значением коэрцитивной силы обладают частицы критического размера, то есть на границе перехода в ферромагнитное состояние. В случае феррита кобальта этот размер составляет $\sim 40\text{ нм}$, с дальнейшим увеличением размера частиц коэрцитивная сила начинает снижаться. Такую зависимость можно объяснить на основе доменной структуры, критического размера частиц, а также на основании величины анизотропии поверхности и межкристаллитных границ. Полученное нами значение коэрцитивной силы при 300 К равно 0.27 кЭ , гораздо меньше теоретически рассчитанного для феррита кобальта 5.3 кЭ [13], что свидетельствует о ферромагнитном состоянии частиц.

Магнитные параметры порошков, рассчитанные из петель магнитного гистерезиса CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, приведены в табл. 2.

Форма кривых намагниченности, представленных на рис. 4, близка к форме, известной из литературных данных, и характеризуется значительной прямоугольностью [18]. Как следует из данных табл. 2, величина M_s с увеличением температуры снижается незначительно, в то время как значения приведенной остаточной намагниченности M_r/M_s и коэрцитивной силы H_c снижаются очень заметно. Такая зависимость связывается с тепловыми флуктуациями намагниченности индивидуальных частиц [18–20]. Для CoFe_2O_4 при низких температурах $M_r/M_s = 0.83$, что в соответствии с моделью Стоунера–Вольфарта (Stonerand–Wohlfarth) указывает на проявление кубической анизотропии, в то время как для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ она отсутствует ($M_r/M_s < 0.5$)

Таблица 2. Параметры кривых намагничивания порошков CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (намагниченность насыщения M_s , приведенная остаточная намагниченность M_r/M_s , коэрцитивная сила H_c)

T, К	CoFe_2O_4			$\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$		
	M_s , $\text{А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$	M_r/M_s	H_c , кЭ	M_s , $\text{А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$	M_r/M_s	H_c , кЭ
10	83.3	0.77	12.5	123.6	0.44	1.35
100	83.5	0.74	8.0	122.4	0.39	1.1
200	80.7	0.60	3.1	112.5	0.23	0.5
300	73.2	0.37	0.27	97.9	0.12	0.1

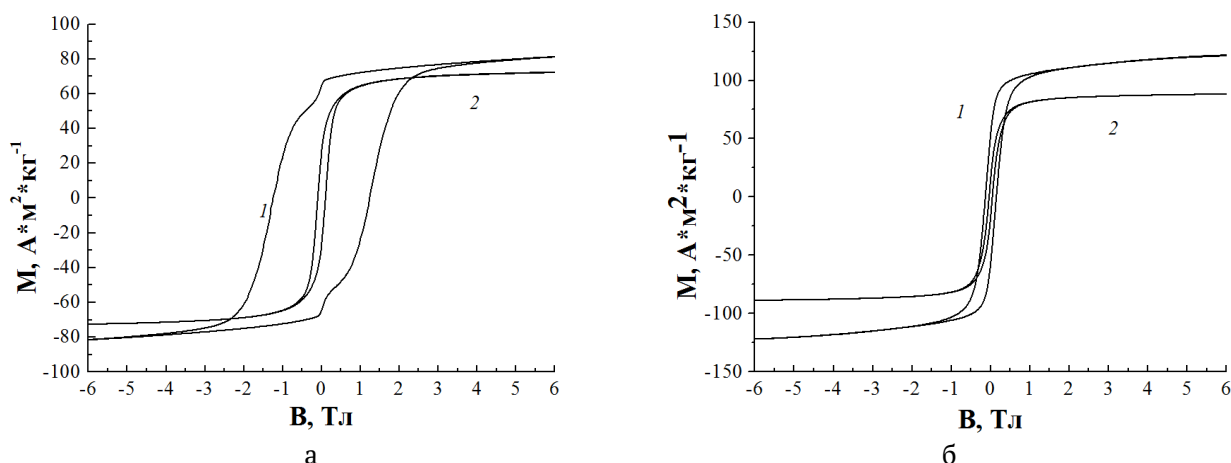


Рис. 4. Кривые зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля при различных температурах 1 – 10 К, 2 – 300 К: а) $CoFe_2O_4$; б) $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$

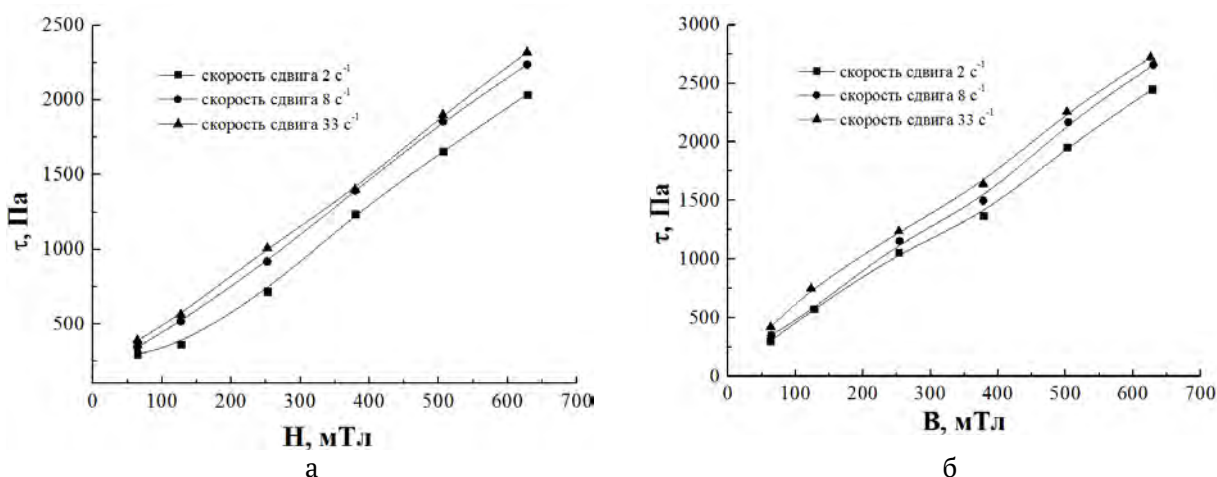


Рис. 5. Зависимость напряжения сдвига МРЖ, содержащей 20 масс. % порошка феррита, в Mobil 22, от индукции магнитного поля при скоростях сдвига 2, 8, 33 s^{-1} : а) $CoFe_2O_4$; б) $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$

[12]. Необычные перегибы на кривых намагничивания (рис. 4а) могут быть обусловлены взаимодействием между жестким и мягким режимами анизотропии, полидисперсностью порошка, формой частиц и их взаимодействием между собой [12].

Как следует из данных табл. 2, коэрцитивная сила цинксодержащего феррита значительно ниже, чем для $CoFe_2O_4$. Это, прежде всего, связано с характеристической константой анизотропии материала и напрямую связано с введением в структуру феррита ионов цинка [12]. Кроме того, наличие в образцах неоднородностей, примесей, дефектов кристаллической решетки, препятствующих перемагничиванию образца, также приводит к росту H_c . Эти факторы связаны с методикой синтеза образца. Порошок $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$, полученный в данной работе, при 300 К обладает $H_c = 0.1$ кЭ, в то время как полу-

ченный методом распылительной сушки в среде хлорида натрия – 0.4 кЭ [12]. В случае МРЖ желательно использовать ферриты с меньшей коэрцитивной силой, чтобы повысить магнитоуправляемость композиции.

Сравнение значений M_s для $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$, полученного методом распылительной сушки, с последующим отжигом в среде NaCl, приведенных в работе [12] и полученного методом соосаждения с последующим обжигом на воздухе в тех же условиях, приведенные в табл. 2, показывает заметный рост удельной намагниченности для метода соосаждения. Высокотемпературный отжиг порошка $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ на воздухе по сравнению с отжигом в матрице NaCl приводит к формированию частиц большего размера и более высокими значениями степени кристалличности. Приповерхностный слой в таких частицах с неупорядоченной ориента-

цией спинов оказывает заметно меньшее влияние на магнитные свойства частиц, чем в первом случае, поэтому значения удельной намагниченности оказываются существенно выше. Таким образом, найденный режим термообработки оказался оптимальным для получения высоких значений намагниченности для состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. В этом случае была сведена к минимуму негативная роль немагнитного поверхностного слоя частиц, и сами они сохранили свою индивидуальность на наноуровне без спекания друг с другом.

Полученные методом соосаждения порошки CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обладали большой маслосемкостью и формировали устойчивые суспензии в индустриальном масле Mobil 22, что делает возможным их применение в качестве функционального наполнителя различных магнитореологических материалов, включая магнитореологические суспензии на основе карбонильного железа в синтетическом масле. В последнем случае добавки ферритов выполняли бы модифицирующую и стабилизирующую функции. На рис. 5 представлены зависимости напряжения сдвига от индукции магнитного поля при различных скоростях сдвига для МРЖ, содержащей 20 масс. % порошка феррита, в индустриальном масле Mobil 22.

Высокие значения напряжения сдвига (2500 Па и более) при 650 мТ позволяют рассматривать исследованные порошки как перспективные материалы для указанных выше целей. Для сравнения интересно отметить, что исследованный ранее порошок $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученный методом распылительной сушки при 650 мТ, показывал напряжение сдвига ~ 1000 Па [12]. Такое существенное, более чем в 2 раза, увеличение напряжения сдвига в полученных образцах следует связывать с условиями синтеза порошков, в особенности с высокотемпературным отжигом. Отжиг ведет не только к некоторому увеличению размера частиц и степени кристалличности (от 85 до 97 %), но и к изменению формы частиц от округлой к гранеобразной при сравнении порошков $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом распылительной сушки [12] и методом соосаждения. Такие морфологические изменения влияют на реологическое поведение порошков в суспензии, приводя к увеличению значений величины напряжения сдвига. При этом может увеличиваться плотность и маслосемкость частиц.

4. Выводы

Предложен способ получения феррита кобальта и феррита кобальта-цинка, основанный на методе соосаждения из водных растворов соответствующих солей, включающий высокотемпературную обработку осадков на воздухе, позволяющий получить высококристаллические полидисперсные порошки, обладающие высокой удельной намагниченностью насыщения ($97.9 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ при 300 К).

Синтезированные ферриты являются полидисперсными порошками с размером первичных частиц 300–400 нм, размером областей когерентного рассеяния 22–33 нм и обладают высоким напряжением сдвига в магнитореологических суспензиях, в 2.5 раз превышающим соответствующую величину для наноразмерных частиц.

Получены суспензии порошков ферритов с индустриальным маслом Mobil 22 (20 масс. %) для исследования зависимостей напряжения сдвига от индукции магнитного поля. Высокое значение напряжения сдвига (2.5 кПа) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (от 600 мТл и выше) позволяют считать полученные материалы перспективными для использования в качестве функционального наполнителя различных магнитореологических материалов, в том числе для магнитореологических суспензий демпферных устройств.

Заявленный вклад авторов

Гайдук Ю. С. – написание статьи, синтез материалов, проведение исследования, интерпретация результатов. Коробко Е. В. – проведение исследования (магнитореологические измерения), участие в интерпретации результатов, научное редактирование. Котиков Д. А. – проведение исследования (ИК-спектроскопия), научное редактирование. Свито И. А. – проведение исследования (магнитометрия), участие в интерпретации результатов. Усенко А. Е. – научное руководство, участие в интерпретации результатов. Паньков В. В. – научное руководство, концепция исследования, участие в интерпретации результатов, итоговые выводы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Vekas L. Ferrofluids and magnetorheological fluids. *Advances in Science and Technology*. 2008;54(1):127–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127>
2. Беляев Е. С., Ермолаев А. И., Титов Е. Ю., Тумаков С. Ф. *Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение*. Н. Новгород; Нижегород. гос. техн. ун-т им. П. Е. Алексеева. 2017. 94 с. <http://www.vntr.ru/lib/vntr18-VOL7.pdf>
3. Mayekar J., Dhar V., Radha S. Synthesis, Characterization and magnetic study of zinc ferrite nanoparticles. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2016;5(5): 83678371. <https://doi.org/10.15680/IJIR-SET.2016.0505268>
4. Rani B. J., Ravina M., Saravanakumar B., Ravi G., Ganesh V., Ravichandran S., Yuvakkumar R. Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018;14: 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.01.012>
5. Manouchehri S., Ghasemian Z., Shahbazi-Gahrouei D., Abdolah M. Synthesis and characterization of cobalt-zinc ferrite nanoparticles coated with DMSA. *Chem Xpress*. 2013;2(3):147–152. <https://www.tsijournals.com/articles/synthesis-and-characterization-of-cobaltzinc-ferritenanoparticles-coated-with-dmsa.pdf>
6. Lopez. P. P. J., Gonzalez-Bahamon L. F., Prado J., Caicedo J. C., Zambrano G., Gomez M. E., Esteve J. Study of magnetic and structural properties of ferrofluids based on cobalt-zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012;324(4): 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.040>
7. Singhal S., Namgyal T., Bansal S., Chandra K. Effect of Zn substitution on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles prepared via sol-gel route. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*. 2010;2(6): 376–381. <http://dx.doi.org/10.4236/jemaa.2010.26049>
8. Gaikwad R. S., Chae S.-Y., Mane R. S., Han S.-H., Joo O.-S. Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application. *International Journal of Electrochemistry*. 2011: 1–6. <https://doi.org/10.4061/2011/729141>
9. Ladole C. A. Preparation and characterization of spinel zinc ferrite ZnFe_2O_4 . *International Journal of Chemical Science*. 2012;10(3): 12301234. *Режим доступа*: <https://www.tsijournals.com/articles/preparation-and-characterization-of-spinel-zinc-ferrite-znfe2o4.pdf>
10. Raghuvanshi S., Kane S. N., Tatarchuk T. R., Mazaleyrat F. Effect of Zn addition on structural, magnetic properties, antistructural modeling of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrite. *AIP Conference Proceedings* 1953. 2018: 030055. <https://doi.org/10.1063/1.5032390>
11. Sawadzky G. A., Van der Woude F., Morrish A. H. Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*. 1968;39(2): 1204–1206. <https://doi.org/10.1063/1.1656224>
12. Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Шевцова К. А., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Ивашенко Д. В., Фахми А., Паньков В. В. Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 28–38. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>
13. Chinnasamy C. N., Jeyadevan B., Shinoda K., Tohji K., Djayaprawira D. J., Takahashi M., Joseyphus R. J., Narayanasamy A. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2003;83(14): 2862–2864. <https://doi.org/10.1063/1.1616655>
14. Lin Q., Xu J., Yang F., Lin J., Yang H., He Y. Magnetic and mössbauer spectroscopy studies of zinc-substituted cobalt ferrites prepared by the sol-gel method. *Materials*. 2018;11(10): 1799. <https://doi.org/10.3390/ma11101799>
15. Liu Y., Zhu X. G., Zhang L., Min F. F., Zhang M. X. Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. *Materials Research Bulletin*. 2012;47: 4174–4180. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.076>
16. Ranjani M., Jesurani S., Priyadharshini M., Vennila S. Sol-gel synthesis and characterization of zinc substituted cobalt ferrite magnetic nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*. 2016;5(6): 882886. <https://doi.org/10.17577/IJERTV5IS060665>
17. Copolla P., da Silva F. G., Gomide G., Paula F. L. O., Campos A. F. C., Perzynski R., Kern C., Depeyrot G., Aquino R. Hydrothermal synthesis of mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2016;18(138): 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3430-1>
18. Praveena K., Sadhana K. Ferromagnetic properties of Zn substituted spinel ferrites for high frequency Applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*. 2015;5(4): 121. <http://www.ijsrp.org/research-paper-0415.php?rp=P403877>
19. Комогорцев С. В., Патрушева Т. Н., Балаев Д. А., Денисова Е. А., Пономаренко И. В. Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния. *Письма в журнал теоретической физики*. 2009;35(19): 6–11. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20326999>
20. Комогорцев С. В., Исхаков Р. С., Балаев А. Д., Кудашов А. Г., Окотруб А. В., Смирнов С. И. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe_3C ,

капсулированных в углеродных нанотрубках. Физика твёрдого тела. 2007;49(4): 700–703. <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319789>

Информация об авторах

Гайдук Юлиан Станиславович, к. х. н., с. н. с., Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0003-2737-0434>

j_hajduk@bk.ru

Коробко Евгения Викторовна, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-2870-9658>

evkorobko@gmail.com

Котиков Дмитрий Анатольевич, к. х. н., доцент, доцент, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-3318-7620>

kotsikau@bsu.by

Свито Иван Антонович, к. ф.-м. н., с. н. с., Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>

ivansvito184@gmail.com

Усенко Александра Евгеньевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-2251-6193>

usenka@bsu.by

Паньков Владимир Васильевич, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>

pankov@bsu.by

Поступила в редакцию 09.09.2021; одобрена после рецензирования 01.10.2021; принята к публикации 15.12.2021; опубликована онлайн 25.03.2022.