



**18-я
МЕЖДУНАРОДНАЯ
ПЛЕССКАЯ
НАУЧНАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО НАНОДИСПЕРСНЫМ
МАГНИТНЫМ
ЖИДКОСТЯМ**

**Посвящается 80-летию Орлова Дмитрия Васильевича –
основоположника магнитожидкостных технологий в ИГЭУ
и 40 летию Плесским конференциям по магнитным
жидкостям**

**сентябрь, 2018
Плес, Россия**

**Сборник
научных трудов**

Организована
Министерством образования и науки РФ
Ивановским государственным энергетическим университетом
имени В.И. Ленина
Академией электротехнических наук РФ
при поддержке Российского фонда фундаментальных
исследований проект № 18-08-20056-г



18-я Международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям организована Министерством образования и науки РФ, ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», Академией электротехнических наук РФ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект 18-08-20056-г.

В сборнике научных трудов конференции рассмотрены вопросы физикохимии магнитных коллоидных систем, физических свойств и гидродинамики, тепло- и массообмена, применения магнитных жидкостей в медицине, биологии, экологии и технике. В него включены доклады об исследованиях, которые представляют научный, учебный и практически-методический интерес.

Сборник научных трудов подготовлен в рамках базовой части задания Министерства образования и науки РФ.

Под общей редакцией
доктора технических наук, профессора Ю.Б. Казакова

Отпечатано с оригиналов, представленных авторами – участниками конференции.

ISBN 978-5-00062-343-5 ©ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина», 2018

Содержание

Казakov, Ю.Б., Морозов Н.А., Страдомский Ю.И. 80 лет со дня рождения Д.В. Орлова – основоположника магнитожидкостных технологий в ИГЭУ и 40 лет Плесским конференциям по магнитным жидкостям	7
СЕКЦИЯ «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА НОВЫХ МАГНИТНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ» (магнитные жидкости, магнитореологические суспензии, ферросмектики, ферронематики, магнитные полимеры и др.)	16
Калаева С.З., Макаров В.М., Шипилин А.М., Захарова И.Н., Лосева К.А., Маркелова Н.Л. Новые доступные способы получения магнетита для синтеза магнитных жидкостей	17
Бушина Т.А., Шипилин А.М. Калаева С.З., Макаров В.М., Захарова И.Н. О дефектности магнитных наночастиц	24
Федоров О.Л., Скроботова Т.В. Разделение гетерогенных сред электромагнитным полем	29
Петров Д.А., Захлевных А.Н., Манцуоров А.В. Статистическая теория жидкокристаллических суспензий магнито-допированных углеродных нанотрубок	36
Хабибуллин В.Р., Степанов Г.В. Получение и использование магнитных игольчатых порошков в магнитной гипертермии	42
Тихонов А.И., Шипко М.Н., Севрюгов Д.М. Модели на основе методов Монте-Карло для исследования процессов в магнитных жидкостях, сталях и ферритах	51
Мизонов В.Е., Шуина Е.А., Berthiaux H., Gatamel C. Модель седиментации дисперсного материала при действии нестационарной массовой силы	60
Захлевных А.Н., Краузин П.В. Двuosные фазы в жидкокристаллических суспензиях феррочастиц в магнитном поле	66
Дюповкин Н.И. Синергетические процессы в магнитных жидкостях	72
Жуков В.П., Осипов Д.А., Огурцов А.В., Otwinowski H. Энтропийное моделирование измельчения смеси тонкодисперсных материалов	77
СЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОЛЛОИДНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, ПРОЦЕССЫ АГРЕГАЦИИ»	85
Иванов А.О., Елфимова Е.А. Равновесные магнитные свойства ансамбля суперпарамагнитных наночастиц с учетом межчастичного магнитодипольного взаимодействия	86
Зубарев А.Ю., Чириков Д.Н. Модуль сдвига магнитных гелей с внутренними структурами	91
Зубарев А.Ю., Мусихин А.Ю. Модуль сдвига изотропных феррогелей	101
Скоков П.К., Петров Д.А., Захлевных А.Н. Теория магнитооптического отклика жидкокристаллической суспензии углеродных нанотрубок с инкапсулированными магнитными частицами	107
Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Чуенкова И.Ю. Исследование физико-химических свойств магнитных жидкостей с целью определения ресурса её работоспособности	114

Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Чуенкова И.Ю. Электрофоретические и поляризационные явления в оптическом преобразователе на основе магнитной жидкости	121
Морозов Н.А., Арефьев И.М., Пискарев К.П. Влияние механического воздействия на свойства магнитных жидкостей	128
Иванов А.С. Некоторые механические и магнитные свойства капельных агрегатов в магнитной жидкости, образованных в результате фазового перехода первого рода	138
Диканский Ю.И., Беджания М.А., Колесникова А.А. Динамические эффекты в магнитной жидкости с микрокапельными агрегатами во вращающемся магнитном поле	144
Демин М.С., Морозова Т.Ф. Построение нелинейных регрессионных моделей электрической емкости микрослоев магнитных наножидкостей	152
Демин А.А., Меркулов Д.И., Пелевина Д.А., Турков В.А., Налетова В.А. Определение параметров модели анизотропного намагничивающегося эластомера	158
Субботин И.М. Математическое моделирование обратной ферроэмульсии: нелинейный закон намагничивания	166
Макаров Д.В., Захлевных А.Н., Хайртдинов Д.Ф. Магнито-ориентационный отклик суспензии спиральных феррочастиц в нематическом жидком кристалле	171
Новак Е.В., Пьянзина Е.С., Рожков Д.А., Новак В.И., Пьянзин С.А., Санчес П. Влияние дополнительных межчастичных взаимодействий на самоорганизацию супрамолекулярных магнитных полимеров	177
Закинян А.Р. Влияние поверхностных процессов на магнитные свойства эмульсий магнитной жидкости	186
Диканский Ю.И., Гладких Д.В. Особенности магнитных свойств магнитных коллоидов, находящихся в пористых средах	191
Зверев В.С., Батрудинов Т.М., Елфимова Е.А., Иванов А.О. Влияние межчастичных корреляций на нелинейную динамическую магнитную восприимчивость феррожидкости	198
Белых С.С., Ерин К.В. Исследование магнитных эмульсий методом вращающейся кюветы	203
Куникин С.А. Температурная зависимость намагниченности насыщения магнетитовых наночастиц	208
Степанов Г.В., Борин Д.Ю., Крамаренко Е.Ю., Стороженко П.А. Магнитореологические свойства магнитоактивного эластомера с пермаллоевым наполнителем	215
Косков М.А., Пшеничников А.Ф. Диссипация энергии в магнитной жидкости под действием переменного магнитного поля	223
Добросердова А.Б., Смагин Д.А., Шапочкин В.Э., Санчес Ромеро П.А., Канторович С.С. Метод обратных кривых (намагниченности) первого порядка для изучения магнитных свойств магнитоактивных эластомеров	229
Кузнецов А.А. Статические и динамические магнитные свойства квазисферических кластеров однодоменных наночастиц	239
Полунин В.М., Ряполов П.А., Шельдешова Е.В., Бридский А.В. Исследование вязкоупругих параметров магнитной жидкости во внешнем магнитном поле	245

Морозов Н.А., Арефьев И.М., Пискарев К.П. Влияние механического воздействия на дисперсный состав магнитных жидкостей	250
СЕКЦИЯ «МАГНИТНАЯ ГИДРОДИНАМИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН, КОНВЕКЦИЯ И ВОЛНЫ»	261
Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Усманов Г.Х. Фототермокапиллярный эффект на поверхности магнитной жидкости	262
Баштовой В.Г., Рекс А.Г., Мороз В.С., Моцар А.А., Ряполов П.А. Некоторые формы и устойчивость поверхности магнитной жидкости в однородном магнитном поле	267
Макаров Д.В., Новиков А.А., Захлевных А.Н. Ориентационная структура хиральных жидкокристаллических суспензий магнитных наночастиц во вращающемся магнитном поле	273
Мизонов В.Е., Митрофанов А.В., Camelo A., Tannous K. Влияние временной задержки в контуре циркуляции реактора с газодисперсной средой	279
Яновский А.А., Симоновский А.Я., Ассоров П.С., Шаталов Н.А. Теплообмен при кипении магнитной жидкости в переменном магнитном поле	286
Коровин В.М., Кажан В.А. Влияние продольного магнитного поля большой напряженности на цилиндрическую струю магнитной жидкости	294
Стороженко А.М., Шабанова И.А., Арефьев И.М., Беседин А.Г., Крипачев А.В. О возможности реализации рэтчет-эксперимента на магнитных жидкостях	301
Хохрякова (Бушуева) К.А. Вес немагнитного тела в магнитной жидкости в однородном магнитном поле	306
Стишков Ю.К., Нечаев Д.А., Васильков С.А. ЭГД-течения от твердых диэлектрических деталей, находящихся в жидких диэлектриках	312
Лабкович О.Н., Чернобай В.А. Ориентационные эффекты углеродных нанотрубок в магнитной жидкости во внешнем магнитном поле	322
Ассоров П.С., Симоновский А.Я., Шаталов Н.А., Яновский А.А. Критериальные уравнения теплообмена при кипении магнитной жидкости на одиночном центре парообразования в магнитном поле	330
Голубятников А.Н. Нелинейные кольцевые волны в тонком слое магнитной жидкости переменной толщины	335
Бочкова Т.С., Игонин С.В., Постельга А.Э., Усанов Д.А. Влияние учета агломератов ферромагнитных наночастиц на определение параметров магнитной жидкости по температурной зависимости спектра отражения сверхвысокочастотного излучения	341
Новиков А.А., Захлевных А.Н. Влияние магнитного поля на спиральную структуру феррохолестерического жидкого кристалла	353
Полунин В.М., Ряполов П.А., Рябцев К.С., Шабанова И.А., Соколов Е.А., Карпов Н.Э. Механизм захвата воздушной полости магнитной жидкостью в «магнитном вакууме» кольцевого магнита	359
СЕКЦИЯ «Применение нанодисперсных систем в технике, медицине, биологии и экологии»	368
Казakov Ю.Б. Электродвигатели с магнитожидкостной герметизацией выходного вала	369

Кашевский С.Б., Терпинская Т.И. Влияние распределения магнитной суспензии и параметров нагрева на выживаемость животных-опухолонесителей в сеансах локальной магнитной гипертермии	376
Брусенцов Н.А., Полянский В.А., Пирогов Ю.А., Анисимов Н.В., Гуляев М.В., Бочарова О.А. Нанотехнологии экспериментальной диагностики и терапии онкологических заболеваний	382
Ольховская И.П., Богословская О.А., Глущенко Н.Н., Юрина Т.А., Дробин Д.В. Предпосевная обработка семян наночастицами железа как фактор оздоровления растений и повышения продуктивности озимой пшеницы	395
Полетаев В.А., Власов А.М. Исследование влияния величины рабочего зазора на изменение температуры магнитожидкостных устройств	400
Власов А.М., Полетаев В.А. Планирование и проведение эксперимента по исследованию момента трения магнитожидкостных уплотнений	410
Казakov Ю.Б., Морозов Н.А., Нестеров С.А. Эффект магнитной пружины в магнитожидкостных устройствах	418
Болотов А.Н., Новикова О.О., Новиков В.В. Ресурс триботехнических устройств с магнитной жидкостью, функционирующих газовой среде	427
Баженов В.С., Сайкин М.С., Федосеева В.П. Разработка магнитожидкостных герметизаторов с дополнительным защитным элементом	435
Страдомский Ю.И., Филиппов В.А. Этапы проектирования магнитожидкостного сепаратора дисперсных немагнитных материалов	441
Нестеров С.А., Морозов Н.А., Арефьев И.М. Экспериментальное исследование электромеханического магнитожидкостного демпфера	447
Панкратьева И.Л., Полянский В.А. Влияние ионного состава среды на работу электрогидродинамического компрессора	455
Лагуткина Д.Ю., Королёв Н.Н., Сайкин М.С. Определение объема заправки магнитожидкостного датчика	460
Кузько А.Е., Кузьменко А.П., Кузько А.В., Куценко А.В. Влияние структурной модификации поверхностей электродов на параметры ЭГД-систем с ПМС-50	467
Жолудь А.М. Определение минимально необходимой концентрации частиц для развития гидродинамической неустойчивости в суспензии при высокоградиентной магнитной сепарации в ячейке Хеле-Шоу	475
Сизов А.П., Еловский В.С., Колбашов М.А., Комельков В.А., Топоров А.В., Зарубина Е.В. Разработка комбинированного магнитожидкостного уплотнения водяного насоса	482
Сайкин М.С., Арефьев И.М. Технические аспекты повышения ресурса работы магнитожидкостных герметизаторов	489
Мартынов Л.Ю., Яшгулов Н.А., Зайцев Н.К. Синтез, исследование и использование функционализированных магнитных наночастиц для модификации мембран амперометрических ионселективных электродов	495
Богословская О.А., Ольховская И.П., Глущенко Н.Н. Применение наночастиц железа при культивировании перца на синтетической среде	502

**80 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Д.В. ОРЛОВА –
ОСНОВОПОЛОЖНИКА МАГНИТОЖИДКОСТНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ В ИГЭУ
И 40 ЛЕТ ПЛЕССКИМ КОНФЕРЕНЦИЯМ
ПО МАГНИТНЫМ ЖИДКОСТЯМ**

Казаков, Ю.Б., Морозов Н.А., Страдомский Ю.И.
ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический
университет имени В.И. Ленина», г. Иваново, Российская Федерация,
E-mail: elmash@em.ispu.ru

Аннотация: К 80-летию со дня рождения приведена биографическая справка об Д.В. Орлове – основоположнике магнитожидкостных технологий в ИГЭУ. Показано его влияние на становление и развитие исследований магнитных жидкостей и применения их в устройствах. Описана 40-летняя история организаций и итоги проведения прошедших семнадцати Плесских конференций по магнитным жидкостям.

Ключевые слова: магнитная жидкость, история, магнитожидкостные устройства, конференции по магнитным жидкостям.

**80 YEARS FROM THE BIRTHDAY D.V. ORLOV –
FUNDAMENTAL OF MAGNETIC FLUID TECHNOLOGIES IN
IGEU AND 40 YEARS OF PLESK CONFERENCES ON MAGNETIC
FLUID**

Kazakov Yu.B., Morozov N.A., Stradomsky Yu.I.
Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russian Federation,
E-mail: elmash@em.ispu.ru

Abstract: On the 80th anniversary of his birth, a biographical note on D.V. Orlov - the founder of magnetic fluid technologies in IGEU. Its influence on the formation and development of the investigation of magnetic fluids and their application in devices is shown. The 40-year history of organizations and the results of the past seventeen Plesk conferences on magnetic fluids are described.

Key words: magnetic fluid, history, magnetic fluid devices, conferences on magnetic fluids.

21 апреля 2018 года исполнилось 80 лет Дмитрию Васильевичу Орлову, основателю научного направления «Магнитные жидкости» в Ивановском государственном энергетическом университете.



Дмитрий Васильевич родился в городе Иваново в семье известных педагогов. В 1955 году поступил и в 1960 году с отличием окончил Ивановский энергетический институт (ИЭИ) по специальности «Электрические машины и аппараты». Его незаурядные способности и стремление к науке были замечены, и он был оставлен на кафедре в должности ассистента по курсам специализации «Электрические аппараты».

В 1962–1965 годах Д.В. Орлов обучается в аспирантуре Московского энергетического института. В 1965 году защищает кандидатскую диссертацию по электромагнитным реле времени. Результаты исследований легли в основу монографии «Электромагниты с замедлением», выпущенной в издательстве «Энергия». Обучаясь в аспирантуре Дмитрий Васильевич активно участвует в работе научных семинаров, воспринимает научные проблемы электромеханики при освоении космоса. В 1965 году он возвращается в ИЭИ и с 1966 года работает в должности доцента.

С 1965 года по его инициативе и под его началом начались работы по созданию герметизирующих устройств космических аппаратов. Д.В. Орлов предложил использовать жидкий металл – галлий. Организованным им научным коллективом был выполнен комплекс научно-исследовательских работ по созданию индукционных жидкометаллических уплотнений, которые использовались для стендовых испытаний подшипниковых узлов колес советских луноходов «Луноход-1» и «Луноход-2». По результатам в 1973 году Н.А. Морозов, первый аспирант Д.В. Орлова, защитил кандидатскую диссертацию. Однако подобные уплотнения, обладая высокой герметичностью, не получили большого распространения вследствие небольшого удерживаемого перепада давления.

Поиск более эффективного метода решения проблемы герметизации привел научную группу Д.В. Орлова в 1970 году к идее использования магнитных жидкостей. В ИЭИ по научному направлению «Магнитные жидкости» был создан и работал большой коллектив из сотрудников научно-исследовательского сектора, преподавателей кафедр, аспирантов, студентов. В 1977 году Дмитрий Васильевич защищает докторскую диссертацию «Теория, исследование и разработка электромеханических систем герметизации».

В связи с перспективностью применения новых магнитоуправляемых материалов Совет Министров СССР выпустил постановления № 409-147 от 31.05.76 «О развитии научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по созданию и внедрению в народном хозяйстве конструкций, оборудования, машин и приборов с использованием магнитных жидкостей» и № 485 от 14.11.86 «О создании конструкций, оборудования, машин и приборов различного назначения с использованием магнитных жидкостей» по координации этих работ для космической техники, а в 1980 г. при ИЭИ по решению Министерства общего машиностроения СССР и Минвуза РСФСР были открыты Специальное конструкторско-технологическое бюро «Полус» и Проблемная научно-исследовательская лаборатория прикладной феррогидродинамики – первые в стране организации по изучению магнитных жидкостей. Директором – главным конструктором и научным руководителем вновь созданных первых в стране специализированных организаций в области наукоемких магнитожидкостных технологий был назначен профессор Д.В. Орлов. На этом поприще он проработал до 1986 г.

Комплексные теоретические и экспериментальные исследования, проведенные в СКТБ «Полус», позволили создать высокоэффективные магнитные жидкости и новые электромеханические устройства на их основе: абсолютно герметичные магнитожидкостные уплотнения (МЖУ) валов и штоков; быстроразъемные уплотнения крышек и фланцевых соединений для вакуумной, химической и биологической технологий; пылезащитные уплотнения для прецизионного оборудования и приборов; герметичные подшипниковые узлы и зубчатые передачи с магнитоуправляемыми смазочными материалами для работы в условиях неблагоприятного воздействия пара, морского климата и широкого диапазона температур; магнитоуправляемые муфты и тормоза для техники нового поколения; высокоточные магнитожидкостные датчики угла наклона, ускорения и малых перепадов давлений для систем автоматического регулирования и измерения; демпфирующие и виброизолирующие устройства.

В СКТБ «Полус» подготовлено и освоено мелкосерийное производство 7 наименований МЖ и различных устройств на их основе, оказана помощь по подготовке серийного производства МЖУ на предприятиях аэрокосмического комплекса: ФГУП «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина», ОАО «Научно-производственное объединение «Геофизика-НВ», Государственный научно-производственный ракетно-космический центр «ЦСКБ–Прогресс», Ракетно-космическая корпорация «Энергия», ФГУП «Научно-производственное объединение «Техномаш» Российского авиационно-космического агентства.

Разработанные ЭМУ опробованы и широко применяются в космической технике, химических и биологических реакторах, в криогенной и атомной энергетике, в установках по вакуумной плавке и электронно-лучевой сварке, в накопителях памяти персональных компьютеров, в технологических лазерах и текстильном отделочном оборудовании, в механизмах передачи движения. Благодаря применению новых ЭМУ удалось создать принципиально новую технику, не имеющую аналогов в отечественной и зарубежной практике, например спецаппарат для дистанционного космического зондирования Земли, установку для электронно-лучевой сварки крупногабаритных конструкций с локальным вакуумированием шва, высокоскоростную систему горизонтирования платформы и др. Гарантийные сроки эксплуатации ЭМУ в космической технике были доведены до 10–15 лет и в реальных условиях подтверждены (например, МЖУ космической орбитальной станции «Мир»).

Сравнительные испытания МЖ и ЭМУ Ferrofluidics Corp. (США) и СКТБ «Полюс», проведенные в 1989–1996 гг. в России и Южной Корее, показали, что МЖ, производимые в СКТБ «Полюс», по основным физико-химическим свойствам соответствуют мировому уровню.

В свою очередь в ПНИЛ феррогидродинамики ИЭИ, под научным руководством Д.В. Орлова, были получены фундаментальные и прикладные научные результаты по исследованию магнитных жидкостей. Проведена широкая серия синтеза магнитных коллоидов с изменением условий посадки поверхностно-активного вещества на ультрадисперсную магнитную фазу с варьированием температуры, концентрации, типов растворителей. Проведены комплексные калориметрические измерения процессов смешения компонентов МЖ с органическими растворителями и закономерностей адсорбции ПАВ на поверхности ультрадисперсных частиц.

Выполнены разработка и исследование способов получения магнитных жидкостей и ультрадисперсных магнитных порошков химическим соосаждением в водно-органических средах в тонких слоях. Исследованы методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, электронографии, дериватографии, Мессбауэровской и ЯГР-спектроскопии устойчивость и физико-химические свойства магнитных жидкостей, определены закономерности состава и активации приповерхностных состояний супердисперсных кристаллитов.

Разработаны, исследованы и внедрены МЖУ вводов возвратно-поступательного движения (ВПД), созданы оригинальные конструкции, методика их проектирования и расчета. Исследованы газодинамические процессы в многозубцовой системе МЖУ ВПД в условиях пробоя, изучены и промоделированы гидродинамические аспекты механизма уноса и увлечения МЖ движущейся подложкой, исследованы закономерности

взаимодействия МЖ с твердыми граничными поверхностями и их влияние на адгезию МЖ в МЖУ ВПД. Разработаны конструкции и методы расчета магнитожидкостных опор, исследованы их функциональные характеристики. Разработаны пылегазозащитные МЖУ.

Выполнено численное моделирование магнитных, электрических, температурных полей в магнитожидкостных устройствах. Разработаны методики и программы расчета и оптимизации их магнитных систем. Проведено моделирование гидродинамических процессов в МЖУ, разработаны программы, алгоритмы, методы расчета и прогнозирования момента трения, реализованные методом конечных разностей на ЭВМ.

Разработаны, исследованы и внедрены в различные отрасли промышленности МЖУ для герметизации жидких сред, подвергаемых воздействию переменных скоростей вращения вала, температур, исследованы закономерности влияния на удерживающую способность внешних факторов. Разработаны, исследованы и внедрены МЖУ для герметизации химически агрессивных, биологически активных сред, подвергаемых воздействию циклических и длительных непрерывных воздействий высоких температур.

Во многом благодаря его организационным способностям и пробивной настойчивости были сформированы различные государственные программы по развитию научного направления «Магнитные жидкости», утвержденные постановлениями Совета Министров СССР, ГКНТ СССР, АН СССР, Минвуза РСФСР.

Дмитрий Васильевич был основателем ивановской научной школы по магнитным жидкостям. При его руководстве и консультациях защищены 5 докторских и более 10 кандидатских диссертаций. Он автор более 200 научных работ и более 50 изобретений. По итогам выполнения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по важнейшей тематике в 1985 году директор СКТБ «Полос» Д.В. Орлов награжден орденом «Знак Почета» и золотой медалью ВДНХ СССР. В 1986 году Дмитрий Васильевич переезжает в Москву, где работает ведущим научным сотрудником Института машиноведения АН СССР, руководит филиалом кафедры Института приборостроения в биологическом центре АН СССР в городе Пушкино, продолжая активно сотрудничать с ИГЭУ по научному направлению «Магнитные жидкости». В 2004 году за решение важных государственных научно-технических задач с использованием магнитожидкостных устройств он награжден премией Правительства Российской Федерации.

В общении он был интересным, обаятельным, культурным собеседником, генератором различных идей, прекрасно пел и играл на фортепьяно,

участвовал в художественной самодеятельности, написал «Гимн электро-механика». Будучи страстным охотником и рыболовом, он любил Плес, волжские просторы и всегда стремился в эти края.

10 октября 2002 года Дмитрий Васильевич умер вследствие тяжелой болезни. По прошествии времени понимаешь, что имел счастье работать с истинным ученым и, благодаря ему, участвовать в становлении нового научного направления.

40-летняя история Плесских конференций



Профессоры Д.В. Орлов (ИЭИ) и В.В. Гогосов (ИМ МГУ)

Исторически начало проведения Всесоюзных, а ныне Международных Плесских научных конференций по магнитным жидкостям было положено в 1978 году организацией 1-й Всесоюзной школы-семинара по намагничивающимся жидкостям. Организаторами выступили Научный совет АН СССР по механике жидкостей и газов, Минвуз РСФСР, Институт механики МГУ, Ивановский государственный энергетический университет при поддержке Ивановской областной администрации. Председатель оргкомитета конференции (школы-семинара) с 1978 г. – академик Г.Г. Черный (Институт механики МГУ). Заместителями председателя конференций по магнитным жидкостям начиная с 1978 года были д.ф.-м.н. В.В. Гогосов (Институт механики МГУ) и д.т.н., проф. Д.В. Орлов (ИГЭУ), который принимал в них самое активное участие вплоть до 2002 г.

В научный комитет Плесских конференций по магнитным жидкостям в разные годы, помимо упомянутых В.В. Гогосова и Д.В. Орлова, входили, в алфавитном порядке, ведущие ученые: проф. В.Г. Баштовой (Минск, Беларусь), проф. Е.Е. Бибик (С.-Петербург, Россия), проф. Э.Я. Блумс (Рига, Латвия), проф. Н.А. Брусенцов (Москва, Россия), проф. Ю.П. Грабовский (Краснодар, Россия), проф. Ю.И. Диканский (Ставрополь, Россия), проф. А.О. Иванов (Екатеринбург, Россия), проф. Ю.Б. Казаков (Иваново, Россия), проф. Б.Э. Кашевский (Минск, Беларусь), проф. В.М. Кожевников (Ставрополь, Россия), проф. М.С. Краков (Минск, Беларусь), проф. Ю.О. Михалев (Иваново, Россия), проф. В.М. Полунин (Курск, Россия), проф. В.А. Полянский (Москва, Россия), проф. А.Ф. Пшеничников (Пермь, Россия), проф. А.В. Радионов (Николаев, Украина), проф. Ю.Л. Райхер (Пермь, Россия), проф. А.П. Сизов (Иваново, Россия), проф. А.О. Цеберс (Рига, Латвия), проф. В.В. Чеканов (Ставрополь, Россия), проф. М.И. Шлиомис (Израиль), проф. Ю.Я. Щелькалов (Иваново, Россия). Учеными секретарями конференций по магнитным жидкостям в течение многих лет были: к.т.н., доц. Ю.И. Страдомский (ИГЭУ), к.ф.-м.н. В.А. Налетова (ИМ МГУ), к.ф.-м.н. Г.А. Шапошникова (ИМ МГУ).

В 1978 году на 1-ю школу-семинар по магнитным жидкостям было представлено 56 докладов от 94 авторов из Москвы, Минска, Риги, Ленинграда, Харькова, Саратова, Саранска, Краснодара, Ставрополя, Новосибирска, Перми, Гомеля, Пущино, Иваново и др.

В 1981 году на II-ю Всесоюзную школу-семинар было представлено 72 доклада от 116 авторов.

Более обширными и значимыми в научном плане оказались представленные на III-ю Всесоюзную Плесскую школу-семинар (1983 г.) 110 докладов от 152 авторов. Расширилась тематика, экспериментальный и теоретический уровень проводимых исследований, обозначились новые направления исследований.

На IV-ю Всесоюзную Плесскую конференцию в 1985 году было представлено 213 докладов от 347 авторов. Изданы тезисы докладов в 2-х томах. На конференции присутствовало около 200 участников и более 70 гостей из организаций Москвы, Риги, Киева, Ставрополя, Минска, Тбилиси, Сухуми, Ашхабада, Душанбе, Ташкента, Краснодара, Перми, Новосибирска и др.

В 1988 году на V конференции было представлено более 90 докладов от 167 авторов. В тематике Плесских конференций появляется новое направление исследований - применение магнитных жидкостей в медицине. Конференции по магнитным жидкостям в медицине стали проходить в Сухуми.

В работе VI-й Всесоюзной Плесской конференции в 1991 году приняли участие 150 ученых и исследователей. Изданы два тома тезисов докладов, включавших 160 докладов в общей сложности от 273 авторов.

В 1996 году после длительного перерыва в сложнейших финансово-экономических условиях было возобновлено проведение научных конференций по магнитным жидкостям в статусе 7-й Международной Плесской конференции. Изданы сборники тезисов более 100 докладов 226 авторов из 77 организаций в двух книгах – на русском и английском языках с участием ученых из Беларуси, Китая, Кореи, Кубы, Латвии, Польши, России, Туркменистана, Украины, Финляндии, Японии. В силу сложившихся после 1991 года обстоятельств Плесские конференции по магнитным жидкостям, приобретают статус не только национальной, но и сателлитной Международной конференции, ориентированной на русскоязычную научную аудиторию на постсоветском научном пространстве.

По прошествии 40 лет сегодня проводится уже 18 конференция (VIII – 1998, IX – 2000, X – 2002, XI – 2004, XII – 2006, XIII – 2008, XIV – 2010, XV – 2012, XVI – 2014, XVII – 2016, XVIII – 2018 гг.).

Плесские конференции являются крупным и значимым научным мероприятием, направленным на консолидацию и объединение научных сил по проблеме магнитных жидкостей. В сборники Плесских конференций включены материалы, полученные на стыке научных направлений: коллоидной химии и электрохимии, теории конденсированного состояния, физикохимии ультрадисперсных систем, магнитооптики и магнитоакустики, реофизики, гидродинамики, проблем моделирования устойчивости микро- и макросистем и др.

Исследования по магнитным жидкостям консолидируются и обобщаются также в рамках других родственных научных мероприятий:

- Международные конференции по магнитным жидкостям (International Conference on Magnetic Fluids - ICMF), основаны в 1977 году Р.Е. Розенцвейгом - I, Удине, Италия. Затем конференция проводилась в Орландо (II, США, 1980), Бангор (III, Великобритания, 1983), Сендаи (IV, Япония, 1986), Рига (V, Латвия, 1989), Париж (VI, Франция, 1992), Бхавнагар (VII, Индия, 1995), Тимошиара (VIII, 1998, Румыния), Дрезден (IX, 2001, Германия), Сан-Пауло (X, Бразилия, 2004), Кошице (XI, Словакия, 2007), Сендаи (XII, Япония, 2010), (Нью-Дели (XIII, Индия, 2013), Екатеринбург (XIV, 2016, Россия).

- Рижское совещание по магнитной гидродинамике с секцией по магнитным жидкостям. Организовано Институтом физики АН Латвии. С 1991 года Рижское совещание по МГД, приобретя статус Международной Рижской конференции по МГД, ориентировано на англоязычную научную аудиторию.

- Зимняя школа по механике сплошных сред. Организована ИМСС УрО РАН (г. Пермь) под эгидой Российской Академии наук, УрО РАН, Национального комитета по теоретической и прикладной механике.

- Russian Conference on Magneto Hydrodynamics. Организована Институтом механики сплошных сред УрО РАН (Пермь, Россия).

- В 2007 г. Ставропольским государственным университетом начато проведение Всероссийских научных конференций «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем».

- Регулярный научный семинар «Физика наноразмерных сред», проводимый в Юго-Западном государственном университете.

- С 2007 г. в рамках научно-технической конференции «Состояние и перспективы развития электротехнологии» (Бенардосовские чтения, Иваново, ИГЭУ), проводимой по нечетным годам, работает секция «Электромеханика и магнитожидкостные устройства».

Плесские конференции предоставляют исследователям возможность обмена научной информацией в области магнитных жидкостей в неформальной обстановке, в доброжелательной атмосфере, содействуя укреплению связей между различными научными школами, исследовательскими центрами вузовской и академической науки. Конференции помогают сохранить связь времен и научную преемственность, способствуют подготовке, росту и обновлению научных кадров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://магнитная-жидкость.рф/история/>.
2. <https://магнитная-жидкость.рф/орлов-дмитрий-васильевич/>
3. **Магнитные жидкости в ИГЭУ**: Тр. ИГЭУ / Под ред. Ю.Я. Щельякалова. – Иван. гос. энерг. ун-т, 2004. – 144 с.
4. **Ю.И. Страдомский, Ю.Б. Казаков**. К 70-летию Орлова Дмитрия Васильевича // Сборник научн. трудов XIII Междун. Плесской конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям. – Плес, 2008. С. 9-19 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА
НОВЫХ МАГНИТНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
(МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ, МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ
СУСПЕНЗИИ, ФЕРРОСМЕКТИКИ, ФЕРРОНЕМАТИКИ,
МАГНИТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ДР.)**

НОВЫЕ ДОСТУПНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕТИТА ДЛЯ СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Калаева С.З., Макаров В.М., Шипилин* А.М., Захарова И.Н., Лосева К.А.,
Маркелова Н.Л.

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»,
г. Ярославль, Российская Федерация

* ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»,
г. Москва, Российская Федерация
E-mail: kalaevasz@ystu.ru,

Аннотация. Для удешевления магнитной жидкости и расширения сферы ее применения предложены технологии высокотемпературных восстановительных процессов получения магнетита из железосодержащего отхода – металлургической пыли в смеси с отходами активированного угля и технического углерода с получением величины намагнитченности насыщения, близкой к природному магнетиту.

Ключевые слова: металлургическая пыль, отходы активированного угля и технического углерода, высокотемпературное восстановление, магнетит, намагнитченность насыщения

NEW AFFORDABLE WAYS TO OBTAIN MAGNETITE FOR THE SYNTHESIS OF MAGNETIC FLUIDS

Kalaeva S.Z., Makarov V.M., Shipilin A.M., Zakharova I.N.,
Loseva K.A., Markelova N.L.

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation;

*Moscow State University im. M.L. Lomonosov, Moscow, Russian Federation

E-mail: kalaevasz@ystu.ru

Abstract. To reduce the cost of magnetic fluid and expand the scope of application of the proposed technology of high temperature regenerative processes for producing magnetite from iron-containing waste metallurgical dust in the mixture of waste activated carbon and carbon black obtaining the values of saturation magnetization close to that of natural magnetite.

Keywords: metallurgical dust, waste of activated carbon and carbon black, high-temperature recovery, magnetite, saturation magnetization



КАЛАЕВА Сахиба Зияидиновна окончила Ярославский государственный технический университет в 1998 году. В 2003 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме: «Утилизация железосодержащих отходов для получения магнитных жидкостей». Имеет более 190 научных публикаций, 21 патент РФ. В настоящее время является заведующей кафедрой «Охрана труда и природы» ЯГТУ.



МАКАРОВ Владимир Михайлович окончил Ярославский технологический институт в 1961 году. В 2001 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук по теме: «Комплексная утилизация осадков сточных вод гальванических производств (гальваношламов)». Имеет более 370 научных публикаций. Является профессором кафедры «Охрана труда и природы» ЯГТУ, академиком Российской экологической академии. Основные научные интересы лежат в области утилизации отходов производства и потребления.



ШИПИЛИН Анатолий Михайлович окончил физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова в 1975 году. В 1978 году там же окончил аспирантуру. Доктор физико-математических наук, профессор. Имеет более 150 научных публикаций, 8 авторских свидетельств на изобретения. В настоящее время преподает на физическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.



ЗАХАРОВА Ирина Николаевна окончила физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова в 1975 году. Кандидат физико-математических наук, имеет более 100 научных публикаций и четыре авторских свидетельства на изобретения. В настоящее время является доцентом кафедры физики ЯГТУ.



ЛОСЕВА Ксения Алексеевна, окончила ЯГТУ в 2017 году. В настоящее время является магистрантом 1-го курса ЯГТУ. Имеет 4 публикации.



МАРКЕЛОВА Надежда Леонидовна в 2008 году окончила Ярославский государственный университет, в 2013 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме: «Снижение техногенной нагрузки на окружающую природную среду путем переработки нефтешламов». Имеет более 90 научных публикаций. В настоящее время является доцентом кафедры «Охрана труда и природы» ЯГТУ.

Наиболее распространенным современным способом получения магнетита для синтеза магнитной жидкости является способ химической

конденсации, использующий смесь солей трех- и двухвалентного железа, а в качестве защелачивающего реагента гидроксид аммония [1,2,3]. Недостатки этого способа составляют высокая стоимость исходных реагентов и необходимость проводить очистку полученной водной фазы от солей аммония, в результате чего стоимость литра магнитной жидкости превышает тридцать тысяч рублей [4].

В связи с тем, что принципиальные возможности применения магнитной жидкости очень широки [4,5] в частности, для очистки поверхностных водоемов и почвы от разливов нефти, и нефтепродуктов снижение стоимости магнетита для ее синтеза является актуальной задачей, решение которой авторы связывают с использованием для его получения железосодержащих отходов, например, металлургической пыли, в сочетании с нетрадиционными для этих целей технологическими приемами.

Источником металлургической пыли является из ФККО – Федерального классификационного каталога отходов: пыль газоочистки выбросов электросталеплавильной печи, код 3.51.222.21.42.4; пыль аспирации электросталеплавильного производства, код 3.51.222.22.42.4.

В табл. 1 представлен усредненный состав металлургической пыли от сталеплавильных печей, уловленной электрофильтрами

Таблица 1

Состав металлургической пыли

Наименование компонента	Результат измерения, %	Относительная погрешность при P = 0,95	Методика измерения
Железо общее	56,000	± 22,000	ПНДФ 16.3.24-2000
Массовая доля влаги	0,630	± 0,120	ПНДФ 16.1:2.2:2.3:3:52-08
Медь	0,123	± 0,040	ПНДФ 16.3.24-2000
Нефтепродукты	0,080	± 0,170	ПНДФ 16.1:2.2:2.3:3.64-10
pH	11,30 ед pH	± 0,100 ед pH	ПНДФ 16.2.2:2.3:3:33-02
Хром	0,110	± 0,020	ПНДФ 16.3.24-2000
Цинк	18,800	± 4,100	ПНДФ 16.3.24-2000
Отсев на сите с ячейкой 63 мкм	1,500	± 0,200	-

Для получения на основе металлургической пыли магнетита реализуется восстановительный процесс с использованием в качестве восстановителя отходов активированного угля, источником которого являются из ФККО: код 3.14.143.11.49.4 «Уголь активированный, отработанный при очистке абсорбента от диоксида углерода на основе раствора карбоната калия при производстве аммиака; код 3.71.126.11.20.3 «Уголь активированный, отработанный в производстве печатных плат»; код 4.42.104.01.49.5 «Уголь активированный, отработанный при осушке воз-

духа и газов, не загрязненный опасными веществами» [6]. А также в качестве восстановителя используется отход технического углерода, источником которого является из ФККО: код 3.12.112.91.29.3 «Смет углерода технического»; код 3.31.055.12.40.4 «Отход технического углерода при его подготовке для производства резиновых смесей»; код 3.31.115.11.42.4 «Отход технического углерода в виде пыли при производстве резиновых смесей»; код 3.31.713.11.42.4 «Пыль технического углерода при газоочистке в производстве резиновых смесей [7].

Для получения магнетита в бисерной мельнице готовится композит: металлургическая пыль: восстановитель: карбонат натрия, создающий при прокаливании инертную среду в виде углекислого газа = 1:0,5:0,3. Время перемешивания 20 минут. Полученный композит загружается во вращающуюся трехзонную прокалочную печь: 1-я зона – нагрев до температуры не менее 900 °С; 2-ая зона – выдержка при достигнутой температуре не менее одного часа; 3-я зона – охлаждение.

Оксид трехвалентного железа Fe_2O_3 сохраняет кристаллическую структуру до 1565 °С, что на 26 °С выше температуры плавления железа (1539 °С). Он может выступать в качестве растворителя при образовании твердых растворов внедрения. При этом атомы растворенного вещества (в данном случае углерода) могут располагаться в глубине кристаллической решетки (объемная диффузия), вдоль граней кристалла (с внутренней стороны) и вдоль граней кристалла с внешней поверхности (поверхностная диффузия). Растворы этого типа образуются при растворении металлоидов с малыми атомными радиусами (для углерода 0,077 нм) по сравнению с атомными радиусом железа (0,126 нм) с кратчайшим расстоянием между ядрами соседних атомов 0,249 нм с ионным типом химических связей. Оксид железа известен в трех модификациях – α , β , γ , из которых практическое значение имеют α и γ . Гамма Fe_2O_3 кристаллизуется в кубической решетке [] с параметром $a = 0,832$ нм и обладает ферромагнитными свойствами.

В этой решетке некоторые узлы, принадлежащие железу, вакантны. При температуре 817 °С γ - Fe_2O_3 монотонно переходит в альфа-форму с уменьшением объема вещества на 8,5%. Альфа- Fe_2O_3 обладает ромбоэдрической структурой корунда и является стабильной формой оксида железа с температурой плавления для чистого оксида выше 1600 °С. При высокотемпературном воздействии и наличии восстановительной среды может появиться магнетит Fe_3O_4 , который образует с Fe_2O_3 твердые растворы.

Основной пространственной решеткой шпинелей $FeO \cdot Fe_2O_3$ является кубическая плотная гранцентрированная упаковка отрицательных кис-

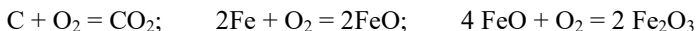
лородных ионов, между которыми образуются два вида промежутков: октаэдрические, каждый из которых ограничен шестью кислородными атомами, и тетраэдрические, ограниченные четырьмя кислородными атомами. Из смеси оксида железа с углеродным восстановителем при повышении температуры атомы углерода начинают диффундировать в кристаллическую решетку Fe_2O_3 и располагаться в межузлиях решетки, внедряясь в промежутки между атомами. В процессе диффузии атомы углерода совершают скачки, обладая избыточной энергией для преодоления некоторого энергетического барьера; высота которого есть энергия активации диффузии. Коэффициент диффузии «Д» атомов углерода в системе оксид железа – углерод при $900\text{ }^\circ\text{C}$ равен $10^{-7}\text{ см}^2/\text{с}$. в соответствии с установленным А. Энштейном соотношением между коэффициентом диффузии и временем скачка «t» в решетке с длиной ребра α ,

$$D = \alpha^2/t$$

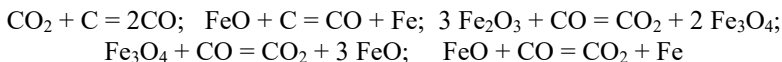
Из приведенных выше величин видно, что «t» при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ будет измеряться часами.

Предполагаем, что в результате описанного механизма процесса диффузии атомов углерода будут иметь место следующие реакции:

Окисления:



Восстановления:



Из представленных реакций видно, что в результате окислительно-восстановительных реакций обеспечивается возможность получения магнетита.

Температура прокаливания $900\text{ }^\circ\text{C}$ и время 1 час были взяты для данного эксперимента по результатам проведения оптимизационных экспериментов. Полученные образцы были подвергнуты рентгенографическим исследованиям с помощью настольного порошкового дифрактометра Bruker «D2 Phaser», кобальтовый анод (анализ выполнен в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета).

Результаты идентификации магнетита, полученного при прокаливании металлургической пыли и активированного угля представлены в табл. 2.

В табл. 3 приведена намагниченность насыщения образца, данные по идентификации которого приведены в табл. 2.

Результаты идентификации магнетита, полученного при прокаливании смеси металлургической пыли и отхода технического углерода, представлены в табл. 4.

Намагниченность насыщения образца, полученного восстановлением металлургической пыли отходом технического углерода, представлена в табл. 5.

Таблица 2

Результаты дифрактометрического исследования прокаленной смеси металлургической пыли и активированного угля

№ п/п	Градус на оси абсцисс	Вещество	Химическая формула	Относительная высота пиков рентгенограммы
1	32,400	Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	11,29
2	35,410	Магнетит, гематит	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30,98
3	41,656	Магнетит, гематит	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100,00
4	50,700	Магнетит, гематит	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	19,41
5	63,720	Магнетит, гематит	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	14,13
6	67,820	Магнетит, гематит	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15,78
7	74,800	Магнетит, гематит	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25,09

Таблица 3

Намагниченность насыщения образца, полученного восстановлением металлургической пыли активированным углем

Виды образцов для испытаний	Образец из природного магнетита	Образцы, отобранные из одной партии магнетитсодержащей композиции				
		1	2	3	4	5
Намагниченность насыщения, кА/м	406,80	396,50	398,20	386,40	389,30	392,20

Таблица 4

Результаты дифрактометрического исследования прокаленной смеси металлургической пыли и отхода технического углерода

№ п/п	Градус на оси абсцисс	Вещество	Химическая формула	Относительная высота пиков рентгенограммы
1	17,962	магнетит	Fe_3O_4	9,91
2	29,579	магнетит	Fe_3O_4	28,54
3	34,842	магнетит	Fe_3O_4	100,00
4	36,452	магнетит	Fe_3O_4	7,88
5	42,321	магнетит	Fe_3O_4	22,11
6	52,500	магнетит	Fe_3O_4	6,87
7	55,958	магнетит	Fe_3O_4	25,41
8	61,442	магнетит	Fe_3O_4	29,35
9	72,650	магнетит	Fe_3O_4	3,99

Сравнивая идентификационные результаты по определению магнетита, отраженные в таблицах 2 и 4, можно отметить, что магнетит определяется на больших количествах дифракционных градусов и не содержит немагнитных примесей. Результатом этого является заметное при-

ближение показателя намагниченности насыщения полученной магнетитсодержащей композиции к величине этого показателя для природного магнетита, как это показано в таблице 5 по сравнению с табл. 3.

Таблица 5

Намагниченность насыщения образца, полученного восстановлением металлургической пыли отходом технического углерода

Виды образцов для испытаний	Образцы, отобранные из одной партии магнетитсодержащей композиции				
	1	2	3	4	5
Намагниченность насыщения, кА/м	400,20	401,13	405,20	407,10	402,30

На основании вышеизложенного можно рекомендовать полученный магнетитсодержащий комплекс для получения магнитной жидкости путем его переосаждения из раствора соляной кислоты аммиачной водой с добавлением в качестве диспергатора олеиновой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калаева С.З., Макаров В.М., Шипилин А.М. и др. Способ получения магнитной жидкости. Патент РФ № 2182382, бюл. № 13 от 10.05.2002 г.
2. Калаева С.З., Макаров В.М., Шипилин А.М. и др. Способ получения магнитной жидкости. Патент РФ № 2193251, бюл. № 32 от 20.11.2002 г.
3. Калаева С.З., Макаров В.М., Шипилин А.М. и др. Способ получения магнитной жидкости. Патент РФ № 2276420, бюл. № 13 от 10.05.2006 г.
4. Калаева С.З., Макаров В.М., Шипилин А.М., Бажанова А.Г., Захарова И.Н., Яманин И.А., Яманин А.И., Ершова А.Н. синтез и применение магнитной жидкости. II Всероссийская НК «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». Сб.науч.трудов 14-17.09.2009 г. – Ставрополь: Изд-во СГУ, 2009. – С. 7-10.
5. Калаева С.З. Синтез и применение магнитных жидкостей из железосодержащих отходов // Сб. науч. Трудов II Международного экологического конгресса «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов», 24-27.09.2009 г. – Тольятти, том 1. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2009. - С. 243-246.
6. Макаров В.М., Калаева С.З. и др. Способ утилизации металлургической пыли. Заявка № 2018108221/02 (012707) от 06.03.2018
7. Макаров В.М., Калаева С.З. и др. Способ утилизации металлургической пыли. Заявка № 2018108222/02 (012708) от 06.03.2018

О ДЕФЕКТНОСТИ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Бушина Т.А., Шипилин А.М.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899, Москва, Воробьевы Горы

E-mail: amship@mail.ru

Калаева С.З., Макаров В.М., Захарова И.Н.,

Ярославский государственный технический университет,
150023, г. Ярославль, Московский пр-т, 88, Россия

Аннотация: Проведен анализ экспериментальных данных о зависимости температуры Кюри от размера наночастиц для ряда магнитных наноматериалов. На основании этого анализа и простых модельных представлений предложены математические формулы для описания зависимости «параметры дефектности» от размера наночастиц в этих материалах. Формулы хорошо описывают все экспериментальные данные. Проведено их обсуждение.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, дефектность, свойства наночастиц, функция распределения.

ON THE DEFECTS OF MAGNETIC NANOPARTICLES

Bushina T.A., Shipilin A.M.

Moscow state University. M. V. Lomonosov, 119899, Moscow, Vorobyovy Gory,
E-mail: amship@mail.ru

Kalaeva S.Z., Makarov V.M., Zakharova I.N.,

Yaroslavl state technical University,
150023, Yaroslavl, Moscow PR-t, 88. Russia.

Abstract: experimental data on the dependence of Curie temperature on the size of nanoparticles for a number of magnetic nanomaterials are analyzed. On the basis of this analysis and simple model representations, mathematical formulas are proposed to describe the dependence of "defect parameters" on the size of nanoparticles in these materials. The formulas describe all experimental data well. They were discussed.

Key words: magnetic nanoparticles, defect, properties of nanoparticles, distribution function.

К настоящему времени накоплена богатейшая информация о физических свойствах магнитных наночастиц [1]. Среди научных публикаций на эту тему немало работ посвящено изучению взаимосвязей между различными физико-химическими свойствами малых частиц [2]. Один из важнейших аспектов этой проблематики – поиск математических закономерностей, которыми можно описать свойства малых частиц нанодиапазона.

В этой связи представляет интерес хорошо известный факт: многие свойства наночастиц существенно зависят от их размера. Иллюстрацией на эту тему могут служить экспериментальные данные о тепловом расширении наночастиц магнетита Fe_3O_4 , полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии. Оказалось, в частности, что коэффициент теплового расширения для этих частиц возрастает на порядок при переходе от «массивных» частиц к нанодиапазону [3].

В данной статье мы хотели бы обратить внимание на возможность описания структурных особенностей различных реальных систем наночастиц с помощью так называемого параметра дефектности [4]. Этот параметр можно ввести в рассмотрение следующим образом.

Пусть у нас имеется система одинаковых сферически симметричных невзаимодействующих наночастиц с температурой Кюри T_C . Идеальными будем считать частицы, у которых нет дефектов кристаллической и магнитной структуры. В таком случае у половины магнитноактивных атомов, находящихся в поверхностном слое толщиной Δr , обменные связи будут оборванными. Относительную долю оборванных обменных связей можно выразить через поправку ΔT_C к температуре Кюри T_C , вызванную измельчением [4]:

$$\frac{\Delta T_C}{T_C} = -\frac{3}{2} \frac{\Delta r}{r}. \quad (1)$$

Здесь r – радиус наночастицы. Как показывает анализ известных экспериментальных данных о зависимости $\Delta T_C(r)$, формула (1) нуждается в усовершенствовании. Для этих целей можно использовать «ресурс» в виде полученных на опыте зависимостей $T_C(r)$ для различных наномангнетиков. Эти данные вынуждают отказаться от описанной выше идеальной модели магнитной наночастицы и считать, что обрыв обменных связей имеет место не только в поверхностном слое, но и во всем объеме частицы. Более того, выяснилось, что зависимость $\Delta T_C(r)$ может быть описана экспоненциальным законом:

$$\frac{\Delta T_C}{T_C} = -\exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right), \quad (2)$$

где λ – некоторая константа.

В подтверждение справедливости формулы (2) можно привести данные, полученные в различных лабораториях мира. На рис. 1 приведены для примера данные о зависимости $T_C(r)$ для наносистемы Fe_3O_4 [5, 6]. С учетом аналогичных данных для MnFe_2O_4 [7, 8] и NiO [9] имеющиеся экспериментальные результаты позволяют надежно установить, что относи-

тельная доля оборванных обменных связей $\Delta T_C/T_C$ в зависимости от радиуса наночастицы может быть описана экспоненциальным законом (2), что подтверждается рис.2.

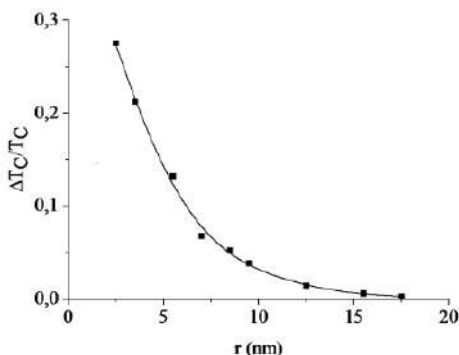


Рис. 1. Зависимость $\Delta T_C/T_C$ от r для Fe_3O_4 [5, 6].

Комбинируя равенства (1) и (2), получаем зависимость параметра дефектности частицы от ее радиуса r :

$$\Delta r = \frac{2}{3} r \cdot \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right). \quad (3)$$

Величину λ можно трактовать как материальную константу. Согласно (3), λ – это радиус такой частицы, у которой параметр дефектности для данного вещества имеет максимум. Можно дать и другое определение этой величины: λ – это радиус такой частицы, у которой доля оборванных обменных связей $1/e$. Для количественной оценки величины λ можно воспользоваться линейной аппроксимацией зависимости $\ln(-\Delta T_C/T_C)$ от r , как это показано на рис. 2 для магнетита. Оценочные значения λ для Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$ и NiO оказались равными соответственно 2,8, 1,4 и 1,3 нм.

На рис. 3 показаны зависимости $\Delta r(r)$ для магнетита. Обратим внимание на то, что возможная максимальная величина параметра дефектности Δr в рамках рассматриваемой модели существенно меньше λ : $\Delta r_{\max} \approx (1/4) \lambda$.

Важно заметить, что, как показывают наши расчёты на основании данных [7,8,9], зависимости, аналогичные приведённым выше, имеют место и для других систем наночастиц.

Продуктивность введения так называемого параметра дефектности Δr фактически означает, что точка Кюри наночастицы не зависит от того, где локализованы атомы с оборванными обменными связями – внутри центральной части частицы или же в приповерхностном слое. Значит, в оценочных расчетах можно выбрать модель наночастицы, у которой все

атомы с оборванными обменными связями расположены в сферическом слое толщиной Δr .

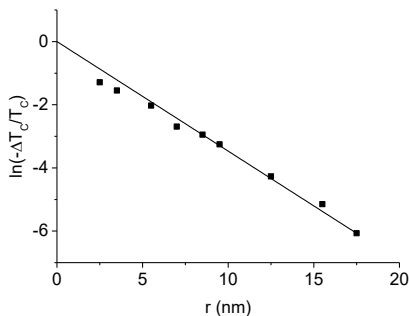


Рис. 2. Зависимость $\ln(-\Delta T_c/T_c)$ от r для Fe_3O_4 .

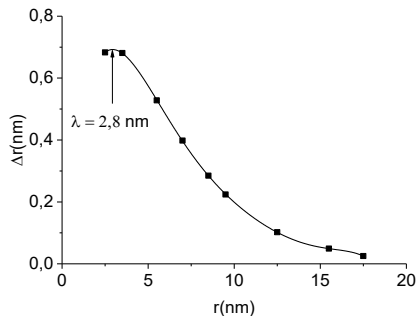


Рис. 3. Зависимость параметра дефектности Δr от r для Fe_3O_4 .

Этот факт достаточно хорошо описывается в рамках выбранной нами модели, если величины Δr и r в (3) нормировать на λ :

$$\frac{\Delta r}{\lambda} = \frac{2}{3} \frac{r}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right). \quad (4)$$

Результаты такой нормировки показаны на рис. 4 для трех различных систем наночастиц и наводят на мысль о том, что функция $\Delta r(r/\lambda)/\lambda$ имеет универсальный характер, поскольку не содержит индивидуальных характеристик вещества.

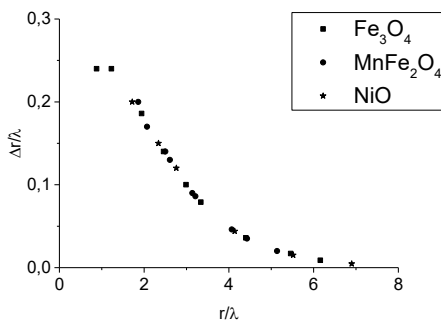


Рис. 4. Зависимость $\Delta r(r/\lambda)/\lambda$ от r/λ для Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 и NiO .

Интересно заметить, что «профиль» функции $\Delta r(r)$ напоминает функцию распределения Максвелла для скоростей молекул газа. Как известно, в случае нормировки скорости молекул v на их наивероятнейшую скорость v_n эта функция имеет следующий вид:

$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 \exp(-u^2), \quad (5)$$

где $u = v/v_H$.

Сравнивая формулы (4) и (5), видим, что они получаются одна из другой путем замены $g/\lambda \leftrightarrow u^2$.

Для выяснения возможных причин сходства двух функций распределения $\Delta g/g$ и $f(u)$, необходимы достаточно детальные исследования зависимостей $T_C(r)$ для других веществ. Можно надеяться, что эти исследования помогут выяснить, от каких факторов зависит материальная константа λ . Они могут способствовать развитию теоретических моделей, описывающих «дефектность» наночастиц, напрямую влияющую на особенности их физических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.П. Суздалев. Электрические и магнитные переходы в наноклстерах и наноструктурах. КРАСАНД. М. (2012). 480 с.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Успехи химии **74**, 539 (2005).
3. В.И. Николаев, А.М. Шипилин. ФТТ **42**, 109 (2000).
4. В.И. Николаев, А.М. Шипилин. ФТТ **45**, 1029 (2003).
5. B. Sadeh, M. Doi, T. Shimizu, M.J. Matsui. Magn. Soc. Jap. **24**, 4 (Pt 2), 511 (2000).
6. Jun Wang, Wei Wu, Fan Zhao, Guo-meng Zhao. Appl. Phys. Lett **98**, 083107 (2011).
7. Z.X. Tang, C.M. Sorencen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayts. Phys. Rev. Lett **67**, 3602 (1991).
8. X.Y. Lang, W.T. Zheng, Q. Jiang. Phys. Rev. B **73**, 224444 (2006).
9. Xuemin He, Huigang Shi. Particuology **10**, 497 (2012).

РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕД ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Федоров О.Л., Скроботова Т.В.

Научно-производственная фирма «Программы и технологии энергетических систем» (ПИТЭС), г. Ставрополь, Российская Федерация
E-mail: fedorovol@bk.ru

Аннотация: в работе изложены вопросы электромагнитных методов разделения неоднородных систем: осаждения, фильтрации. Рассмотрены конструктивные решения устройств, реализующих процессы осаждения с использованием магнитного поля, а также с помощью магнитоуправляемых дополнительных систем.

Ключевые слова: неоднородная система, электромагнитное поле, осаждение, фильтрация.

DIVISION OF HETEROGENEOUS ENVIRONMENTS BY THE ELECTROMAGNETIC FIELD

Fedorov O.L., Skrobotova T.V.

"Programs and Technologies of Power Systems" (PTPS) scientific and production firm, Stavropol, Russian Federation
E-mail: fedorovol@bk.ru

Annotation: in work questions of electromagnetic methods of division of non-uniform systems are stated: sedimentation, filtration. Constructive solutions of the devices realizing processes of sedimentation with use of magnetic field and also by means of the magnetooperated additional systems are considered.

Key words: non-uniform system, electromagnetic field, sedimentation, filtration



ФЕДОРОВ Олег Леонидович окончил Казанский авиационный институт в 1972 году. В 1989 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме: «Работоспособность и фрикционные свойства магнитожидкостных уплотнений для герметизации жидких сред». Имеет 84 научных публикаций, в том числе 6 патентов РФ, 3 монографии. В настоящее время является научным консультантом фирмы ПИТЭС. Область научных интересов – фильтрация жидких и газообразных сред с помощью магнитоуправляемых систем.



СКРОБОТОВА Татьяна Владимировна окончила Кабардино-Балкарский государственный университет в 1971 году. Защитила в 1988 году диссертацию на соискание ученой степени кандидата педагогических наук по теме: «Совершенствование учебного физического эксперимента на базе магнитных жидкостей», имеет 150 научных публикаций, в том числе 3 авторских свидетельства, 3 патента, 2 монографии. Область научных интересов – физика магнитных жидкостей. В настоящее время является доцентом кафедры математических и естественнонаучных дисциплин СКИРО ПК и ПРО.

В природе, а также большинстве производств и отраслей техники приходится встречаться с неоднородными (гетерогенными) системами (средами) (НС). Одни из них возникают естественным путем (пыли, туманы), другие – в результате реализации различных технологических процессов или создания тех или иных материалов и систем (эмульсии, дымы, сплавы, доменные структуры и т.д.).

НС часто необходимо разделять на составные части (компоненты). Чаще всего имеют дело с двухкомпонентными НС (дисперсная фаза и дисперсионная среда). Все системы классифицированы по ряду признаков и в зависимости от их типа существует большое число способов разделения НС (которые также условно классифицируются).

Применение конкретного способа разделения обусловлено условиями технологического процесса или условиями эксплуатации технической системы, а также целым рядом экономических и экологических факторов.

В последнее время проблемы защиты окружающей среды от отходов производства, спускаемых в реки и водоемы, отработанных газов, выпускаемых в атмосферу, являются все более актуальными. И в этой связи разработка и применение наиболее эффективных способов разделения НС имеют исключительно большое значение для сохранения нормальных условий существования земной биосферы.

Разделение НС происходит на основе различных физических, физико-химических, химических и биологических процессов. В работе рассматриваются главным образом физические процессы разделения. Разделение происходит по конкретным физическим параметрам фаз: плотности, реологическим свойствам, электрическим и магнитным свойствам. И от того, по каким параметрам производится разделения используются соответствующие поля, как силовой фактор разделения.

Основным предметом рассмотрения является изучение процесса разделения НС с помощью электромагнитного поля, который, на наш взгляд, является одним из наиболее перспективных методов разделения, поскольку имеет возможности управления широким спектром параметров неоднородных систем.

С помощью электромагнитных полей возможно разделение систем как с концентрированной дисперсной фазой, так и тонкая очистки жидкостей и газов от магнитных и слабомагнитных (вплоть до диа-парамагнитных) частиц микронных и даже субмикронных размеров при объемном содержании не более 1%. Актуальность задачи определяется необходимостью эффективной очистки различных жидких и сухих систем от

мелких объектов биологической и небιологической природы, а также доочистки топлив, масел и других технических жидкостей а также газов от тонких примесей.

Диапазон применения электромагнитных методов разделения достаточно широк: от разделения сыпучих порошков до очищения протеина и изоляции клеток. В частности, эти методы используются в технологических процессах на: химических производствах, горно-обогатительных предприятиях, в пищевой промышленности, микробиологической промышленности, машиностроении (в т.ч. в авиастроении) [1-5].

Электромагнитное разделение, как и физические методы разделения вообще, условно можно разделить на два процесса: фильтрацию и осаждение (сепарация, фракционирование).

Здесь можно предложить следующую классификацию.

Осаждение дисперсной среды магнитным полем:

- магнитофорез в неоднородном высокоградиентном магнитном поле
- проточное фракционирование в поперечном магнитном поле

Фильтрация дисперсной среды в магнитном поле:

- гранулированные намагничиваемые сорбенты из магнитомягких материалов
- пористые намагничиваемые материалы

Иные методы разделения с использованием магнитоуправляемых систем:

- использование магнитных суспензий – МГС – сепарация (сухие НС, жидкие и газообразные НС)
- разделение неоднородным электростатическим полем – ЭГС - сепарация
- использование переменного электромагнитного поля – МГД (разделение токопроводящих НС, разделение непроводящих НС)
- сочетание различного вида полей как силовых факторов для разделения

Для реализации указанных методов отечественными и зарубежными фирмами предлагается широкий диапазон оборудования – электромагнитные и магнитные (на постоянных магнитах) фильтры и сепараторы.

Все многообразие выпускаемого для этих целей оборудования по конструктивным особенностям и условиям применения можно разделить на следующие группы:

- электромагнитные фильтры высокой интенсивности (высокой степени очистки) и высокоградиентные магнитные сепараторы;
- сепараторы вихревого тока (электродинамические);
- подвесные самоочищающиеся сепараторы на постоянных магнитах;
- сепараторы для очистки жидкостей и эмульсий;

- плоские магнитные сепараторы;
- магнитные решетки и магнитные щупы;
- кассетные уловители для трубопроводов;
- барабанные сепараторы;
- закрытые сепараторы барабанного типа на постоянных магнитах;
- сепараторы барабанного типа стержневые.

Если использование электромагнитных разделительных устройств требует применения достаточно крупногабаритного энергетического оборудования, часто в сочетании с криогенной техникой (что существенно повышает сложность и стоимость данного оборудования), то возможности применения сепараторов и фильтров на постоянных магнитах в последнее время значительно расширились за счет использования новых высокоэнергетических магнитных материалов на основе NdFeB (неодим-железо-бор), у которых остаточная индукция $B_r = 1-1,5\text{T}$ (вместо $0,2\text{T}$ в постоянных магнитах на основе феррита бария).

Однако, наиболее высокотехнологичными являются высокоградиентные магнитные и электромагнитные сепараторы (рис. 1) и сепараторы вихревого тока (электродинамические) (рис. 2).

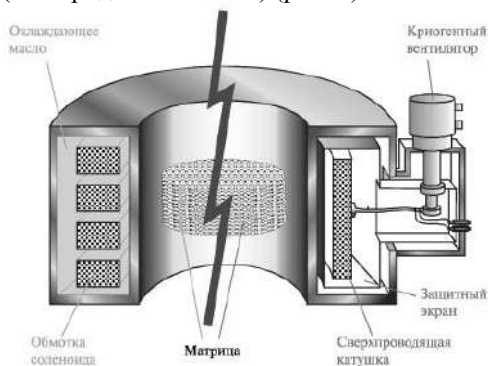


Рис. 1. Схема электромагнитного высокоградиентного сепаратора с криогенным устройством

Принцип действия сепаратора показанного на рис. 1. сводится к захвату мелких частиц ферромагнитной матрицей расположенной в сильном магнитном поле. Матрица представляет собой систему сетчатых фильтрующих элементов, создающих высокоградиентное возмущенное поле в рабочей области.

Градиент еще более увеличивается при использовании технологий сверхпроводимости, но это, как уже было сказано выше, существенно удорожает стоимость оборудования (что бывает оправдано при больших производительностях оборудования порядка $8-40\text{т/ч}$).

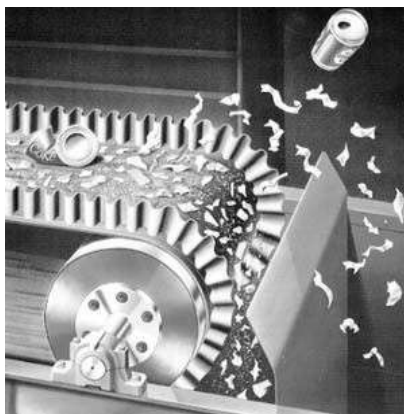


Рис. 2. Сепаратор вихревого тока (электродинамический)

Сепараторы, конструкция которых показана на рис 2, предназначены для разделения сыпучих материалов на различные фракции: цветные немагнитные (пара-диамагнитные) металлы, магнитные металлы и неметаллы.

В основу работы последних положен принцип разделения фракций с использованием токов Фуко.

Однако, представленный спектр выпускаемого оборудования далеко не в полной мере закрывает потребности промышленности в тонкой очистке жидкостей и газов от частиц вредных примесей (дисперсных частиц) микронных и субмикронных размеров. Это объясняется отчасти тем, что для создания подобного оборудования необходимы дополнительные исследования тонких процессов разделения гетерогенных систем и поиск новых эффективных методов. Авторами внесен определенный вклад [6-8] в исследование и разработку высокоградиентных фильтров и проточных сепараторов для тонкого разделения сред. Схемы некоторых образцов показаны на рис. 3, 5.

Авторами исследованы также вопросы разделения с использованием вспомогательных магнитоуправляемых систем, схема разделения показана на (рис.4). Показано также [3-7], что при электромагнитном разделении на фракции возможно разделение не только по различию магнитных характеристик материала (намагниченность, магнитная восприимчивость), но и по другим физическим параметрам (геометрические размеры, плотность, электрическая проводимость).

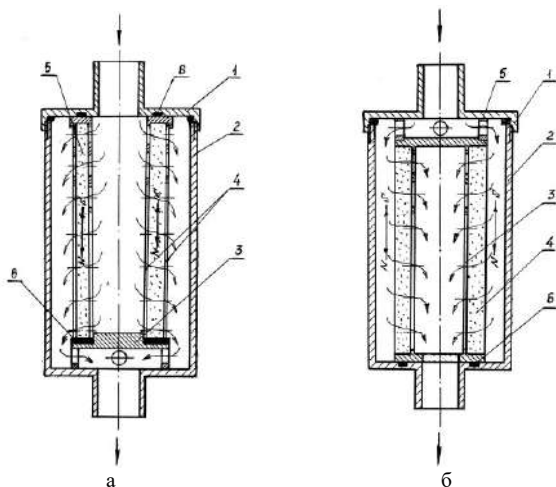


Рис. 3. Конструктивные схемы фильтров с насадками из пористых магнитотвердых материалов: а – с двумя опорными сетками; б – с одной опорной сеткой

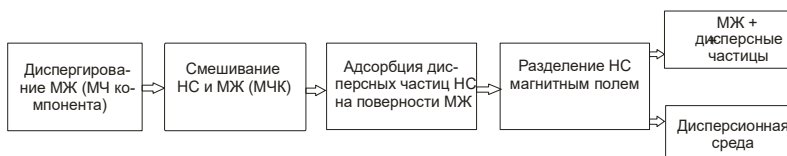


Рис. 4. Схема обратного способа разделения НС с использованием магниточувствительной компоненты

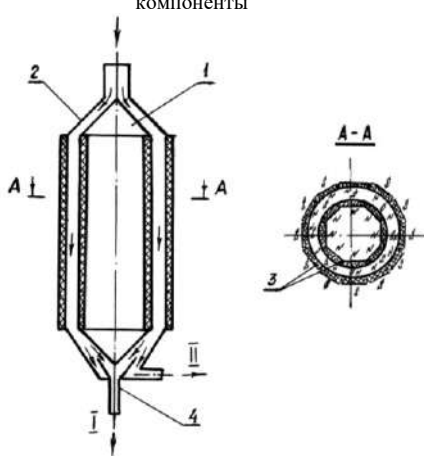


Рис. 5. Принципиальная схема высокоградиентного магнитного сепаратора для тонкой очистки суспензий

Полученные результаты позволяют повысить точность существующих методик проектирования магнитных фильтров и сепараторов, а также дают возможность конструировать и моделировать с помощью современных САПР и информационных технологий принципиально новые разделительные устройства, в т. ч. для разделения частиц сверхмалых (субмикронных) размеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кавецкий Г.Д., Королев А.В. Процессы и аппараты пищевых производств. М.: Агропромиздат, 1991. С. 38-63.
2. Жужиков В.А. Фильтрация: теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1971. 370с.
3. Сандуляк А.В. Новое в технике и технологии физических методов очистки жидкостей и газов. Киев: Выща школа, 1989. С.4-6.
5. Мирошников В.А., Озолс Р.Я. Высокоградиентная магнитная сепарация // Магнитная гидродинамика. Рига: Зинатне.1982, №4. С. 5-17.
6. Федоров О.Л., Скроботова Т.В. Способ магнитной сепарации материалов и магнитный сепаратор. Патент на изобретение №2390381, зарегистрированный в Государственном реестре изобретений от РФ27.05.2010г.
7. Федоров О.Л., Скроботова Т.В. Магнитный сепаратор. Патент на изобретение №2440195, зарегистрированный в Государственном реестре изобретений РФ от 20.01.2012г.
8. Федоров О.Л., Скроботова Т.В. Магнитный сепаратор. Патент на изобретение №2440851, зарегистрированный в Государственном реестре изобретений РФ от 27.01.2012г.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ МАГНИТО-ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Петров Д.А.¹, Захлевных А.Н., Манцуоров А.В.

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет», 614990, Пермь, ул. Букирева, 15,
E-mail: petrovda@bk.ru,

Аннотация: Построена статистическая теория суспензий углеродных нанотрубок на основе нематических жидких кристаллов. Предполагалось, что нанотрубки наполнены ферромагнитными частицами и тем самым обладают дипольным моментом наряду с аномально высоким диамагнетизмом. В рамках приближения среднего поля учтены стерическое отталкивание нанотрубок, а также дисперсионное притяжение примесной подсистемы и жидкокристаллической матрицы. Изучены ориентационные фазовые переходы между упорядоченным и разупорядоченным состояниями суспензии в магнитном поле.

Ключевые слова: жидкий кристалл, углеродные нанотрубки, магнитные частицы.

STATISTICAL THEORY OF LIQUID CRYSTAL SUSPENSIONS OF MAGNETO-DOPED CARBON NANOTUBES

Petrov D.A.¹, Zakhlevnykh A.N.¹, Mantsurov A.V.¹

¹Perm State University, Perm, 15 Bukirev Str.,
E-mail: petrovda@bk.ru

Annotation: A statistical theory of suspensions of carbon nanotubes based on nematic liquid crystals is constructed. It is assumed that the nanotubes are filled with ferromagnetic particles and thus they have a dipole moment with abnormally high diamagnetism. In the framework of the mean-field approximation, the steric repulsion of nanotubes, as well as the dispersive attraction of the impurity subsystem and the liquid crystal matrix are taken into account. Orientational phase transitions between the ordered and disordered states of the suspension in a magnetic field are studied.

Key words: liquid crystal, carbon nanotubes, magnetic particles.



ПЕТРОВ Данил Александрович окончил Пермский государственный университет в 2010 году. В 2013 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: «Ориентационные и магнитооптические явления в ферронематиках». Имеет более 60 научных публикаций, в т.ч. 16 статей в журналах, входящих в базу научного цитирования Web of Science. Работает доцентом кафедры физики фазовых переходов Пермского государственного национального исследовательского университета. Области научных интересов: физика жидких кристаллов и суспензий на их основе, физика фазовых переходов.



ЗАХЛЕВНЫХ Александр Николаевич, доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики фазовых переходов Пермского государственного национального исследовательского университета, Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. Автор свыше 150 научных статей. Области научных интересов: физика жидких кристаллов, физика суспензий магнитных частиц в жидких кристаллах, физика фазовых переходов, физика мягких конденсированных сред.



МАНЦУРОВ Алексей Валерьевич окончил Пермский государственный национальный исследовательский университет в 2015 году. Аспирант кафедры физики фазовых переходов, ассистент кафедры радиоэлектроники и защиты информации Пермского государственного национального исследовательского университета. Области научных интересов: физика жидкокристаллических суспензий магнитных частиц, физика фазовых переходов.

Работа посвящена построению статистической теории суспензий углеродных нанотрубок (УНТ) на основе жидких кристаллов (ЖК). В отличие от представленной в работе [1] теории нами рассматриваются УНТ, наполненные ферромагнетиком, или ковалентно функционализированными ферромагнитными частицами [2]. Таким образом, помимо аномально сильного диамагнетизма, УНТ обладают постоянным магнитным моментом, который ориентирован вдоль их длинной оси.

Будем рассматривать суспензию магнито-допированных УНТ в НЖК как бинарную смесь, состоящую из N_n молекул и N_p нанотрубок. Ориентацию палочкообразной молекулы и цилиндрической УНТ, находящихся соответственно в точках \mathbf{r}_α и \mathbf{r}_β , будем описывать симметричными бесследовыми тензорами второго ранга

$$v_{ik}^\alpha = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(v_{\alpha i} v_{\alpha k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad e_{ik}^\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(e_{\beta i} e_{\beta k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right). \quad (1)$$

Здесь единичные векторы \mathbf{v}_α и \mathbf{e}_β направлены соответственно вдоль главной оси α -ой молекулы нематика и длинной оси β -ой УНТ. Путем статистического усреднения тензоров (1) можно получить макроскопические тензоры ориентации компонентов суспензии

$$\eta_{ik} = \langle v_{ik}^\alpha \rangle, \quad S_{ik} = \langle e_{ik}^\beta \rangle. \quad (2)$$

Будем рассматривать суспензию с положительными значениями анизотропий диамагнитной восприимчивости как молекул ЖК $\chi_a^n > 0$, так и УНТ $\chi_a^p > 0$. Кроме этого, каждая примесная УНТ содержит внутри себя ферромагнитные частицы (магнито-допированная УНТ), направление

суммарного дипольного момента которых является фиксированным и совпадает с длиной осью УНТ.

В отсутствие внешних полей направления преимущественной ориентации УНТ и молекул НЖК совпадают (планарное ориентационное сцепление, характерное для ЖК-суспензий УНТ), а включение магнитного поля \mathbf{H} вызывает поворот направления ориентации вдоль поля, т.е. $\mathbf{H} = H\mathbf{n}$. По этой причине тензоры (2) могут быть представлены в следующем виде

$$\eta_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}}\eta \left(n_i n_k - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right), \quad S_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}}S \left(n_i n_k - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right). \quad (3)$$

Здесь единичный вектор \mathbf{n} (директор) определяет направление преимущественной ориентации длинных осей как нанотрубок, так и ЖК-молекул.

Подстановка тензоров (1) и (3) в (2) позволяет получить

$$\eta = \frac{3}{2} \langle (\mathbf{nv}_\alpha)^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle P_2(\mathbf{nv}_\alpha) \rangle, \quad S = \frac{3}{2} \langle (\mathbf{ne}_\beta)^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle P_2(\mathbf{ne}_\beta) \rangle. \quad (4)$$

Здесь $P_2(x)$ – второй полином Лежандра, а η и S – скалярные параметры порядка соответственно ЖК и УНТ подсистем, которые меняются в диапазоне от $-1/2$ до 1 и показывают степень упорядочения палочкообразных молекул нематика и цилиндрических нанотрубок вдоль направления \mathbf{n} .

В рамках приближения среднего поля функция распределения компонент бинарной смеси по ориентациям их длинных осей

$$W = (W_n)^{N_n} (W_p)^{N_p} \quad (5)$$

распадается на произведение одночастичных функций распределения ЖК молекул W_n и примесных УНТ W_p .

Воспользуемся результатами работы [1] и запишем свободную энергию ЖК суспензии магнито-допированных УНТ

$$\begin{aligned} \frac{Fv_n}{\lambda V} = & -\frac{1}{2} y_n^2 \eta_{ik} \eta_{ik} - \frac{1}{2} y_p^2 \gamma^2 (\omega_p + \kappa\tau) S_{ik} S_{ik} - y_n y_p \gamma \omega \eta_{ik} S_{ik} - y_p \gamma \zeta h \langle n_i e_{\beta i} \rangle \\ & - \sqrt{\frac{2}{3}} h^2 n_i n_k (y_n \eta_{ik} + y_p \gamma \zeta S_{ik}) + y_n \tau \langle \ln W_n \rangle + y_p \gamma \tau \langle \ln W_p \rangle. \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь в роли константы среднего поля Майера-Заупе выступает величина $\lambda = A_n / v_n$, где A_n – энергия взаимодействия молекул ЖК. Параметр $\omega = A / A_n$ характеризует энергию ориентационного сцепления компонент бинарной смеси, где A – энергия ориентационного взаимодей-

ствия между УНТ и молекулами ЖК. Относительную роль энергии взаимодействия A_p между примесными нанотрубками описывает параметр $\omega_p = A_p / A_n$. Также в (6) определены объемные доли нанотрубок $y_p = v_p N_p / V$ и жидкого кристалла $y_n = v_n N_n / V = 1 - y_p$, где v_n – объем молекулы ЖК и $v_p = \pi D_p^2 L_p / 4$ – объем цилиндрической УНТ (D_p – поперечный диаметр и L_p – длина УНТ, V – объем суспензии), безразмерная температура $\tau = k_b T / \lambda$, напряженность магнитного поля $h = H \sqrt{\chi_a^n / \lambda}$, а также определены безразмерные параметры $\xi = \chi_a^p / \chi_a^n$, $\zeta = \mu / \sqrt{\chi_a^n \lambda}$ (μ – магнитный момент магнито-допированной УНТ) и $\gamma = v_n / v_p$.

В формуле (6) учтен исключенный объем длинных цилиндрических УНТ с ориентациями \mathbf{e}_α и \mathbf{e}_β их длинных осей

$$v_e(\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_\beta) = 2D_p L_p^2 |\mathbf{e}_\alpha \times \mathbf{e}_\beta| \approx 2D_p L_p^2 \left[\frac{\pi}{4} - \frac{5\pi}{32} P_2(\mathbf{n}\mathbf{e}_\alpha) P_2(\mathbf{n}\mathbf{e}_\beta) \right]. \quad (7)$$

Безразмерный параметр $\kappa = 5L_p / (4\gamma D_p)$ в формуле (6) учитывает стерическое отталкивание цилиндрических УНТ.

Варьирование свободной энергии (6) по функциям распределения W_n и W_p компонент суспензии по ориентациям их длинных осей позволяет выполнить усреднение в определении параметров порядка (4) и получить систему уравнений ориентационного равновесия суспензии в магнитном поле

$$\eta = \frac{3}{2} \left[\frac{f'(\sigma_n, 0)}{f(\sigma_n, 0)} - \frac{1}{3} \right], \quad S = \frac{3}{2} \left[\frac{f'(\sigma_p, \zeta h / \tau)}{f(\sigma_p, \zeta h / \tau)} - \frac{1}{3} \right]. \quad (8)$$

Здесь введены обозначения

$$f(\sigma, \zeta) = \int_0^1 \exp(\sigma x^2 + \zeta x) dx, \quad f'(\sigma, \zeta) = \int_0^1 x^2 \exp(\sigma x^2 + \zeta x) dx \quad (9)$$

и безразмерные параметры

$$\sigma_n = \frac{1}{\tau} \left[\frac{3}{2} (y_n \eta + y_p \gamma \omega S) + h^2 \right],$$

$$\sigma_p = \frac{1}{\tau} \left[\frac{3}{2} (y_n \omega \eta + y_p \gamma (\omega_p + \kappa \tau) S) + \xi h^2 \right]. \quad (10)$$

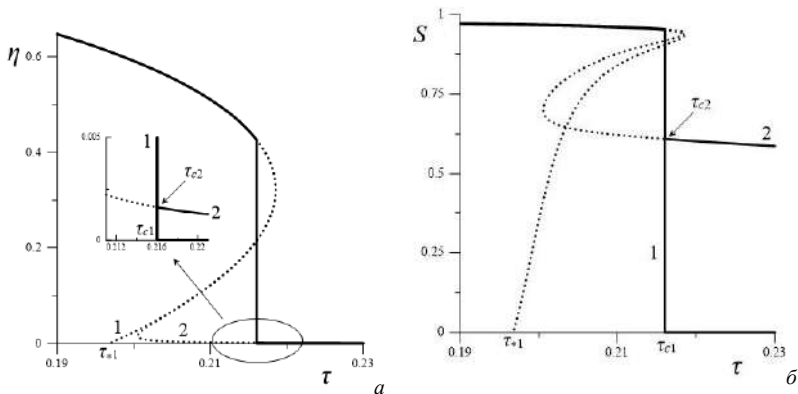


Рис. Температурные зависимости параметра порядка (а) ЖК η и (б) магнито-дипольных УНТ S для $\xi = 10^4$, $\zeta = 10^4$, $\omega = 10$, $\omega_p = 0$, $y_p = 0.02$, $D_p = 2 \cdot 10^{-7}$ см и $L_p = 2 \cdot 10^{-5}$ см. Кривая 1 – $h = 0$; кривая 2 – $h = 10^{-4}$. Пунктирная кривая отвечает метастабильным и неустойчивым состояниям.

Здесь $\tau_{c1} = 0.21601$, $\tau_{*1} = 0.19670$, $\tau_{c2} = 0.21603$.

На рисунке представлены результаты численного решения системы уравнений (8). Здесь сплошными линиями отвечают термодинамически устойчивые состояния, вертикальными отрезками прямых показаны скачки параметров порядка в точке равновесного фазового перехода первого рода, а пунктирные линии отвечают неустойчивым и метастабильным состояниям. Видно, что в отсутствие поля при высоких температурах суспензия находится в изотропной фазе (кривая 1). При понижении температуры происходит фазовый переход ЖК в нематическую фазу при $\tau_{c1} = 0.21601$, где параметры порядка суспензии испытывают скачки от нулевых значений до $\eta_{N1} = 0.42715$ для ЖК-матрицы и до $S_{N1} = 0.95053$ для примесных УНТ.

Включение магнитного поля при высоких температурах приводит к появлению паранематического упорядочения суспензии вместо изотропной фазы (см. врезку, кривая 2), которое с понижением температуры скачком сменяется нематическим упорядочением при $\tau_{c2} = 0.21603$. Из рисунка (а) видно, что температурные зависимости параметра порядка ЖК-матрицы в поле и в его отсутствие слабо отличаются. В точке перехода τ_{c2} параметр порядка ЖК испытывает скачок от значения

$\eta_{P2} = 0.00163$ в паранематической фазе до $\eta_{N2} = 0.42681$ в нематической фазе. Магнитное поле $h = 10^{-4}$ сильно упорядочивает УНТ в высокотемпературной паранематической фазе (кривая 2 на рис. б). С понижением температуры при τ_{c2} параметр порядка примесной подсистемы испытывает скачок от значения $S_{P2} = 0.60945$ до $S_{N2} = 0.95412$, отвечающих соответственно паранематической и нематической фазам.

Отметим, что температура Кюри-Вейсса $\tau_{*1} = 0.19670$, ниже которой изотропная фаза становится абсолютно неустойчивой, найдена по формуле, полученной в работе [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-02-00196.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Д.А., Захлевных А.Н., Манцуров А.В. Ориентационное упорядочение жидкокристаллической суспензии углеродных нанотрубок в магнитном поле // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. С. 415-428.
2. Yadav S.P., Singh S. Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview // Progress in Materials Science. 2016. Vol. 80. P. 38–76.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ИГОЛЬЧАТЫХ ПОРОШКОВ В МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

Хабибуллин В.Р., Степанов Г.В.

РФ ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»
г. Москва, Российская Федерация.
E-mail: VladHab1995@gmail.com¹

Аннотация. В работе изучается возможность применения наночастиц оксидов железа сферической и игольчатой формы, покрытых Олеиновой кислотой в магнитной гипертермии. Размер частиц был измерен с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и для магнетита составил 40 нм, а маггемит имел игольчатую форму с размерами 0,5x0,1 мкм. Измерение магнитных свойств показало суперпарамагнитные свойства наномагнетита и наличие петли гистерезиса у маггемита. Измерение тепловыделения дисперсий проводилось в низкочастотном диапазоне (1,0-5,2 кГц) и в слабых полях (8-31 мТл). По результатам работы было рассчитана количественная характеристика - удельная мощность тепловыделения и построена ее зависимость от частоты и силы поля. Выявлено, что в водной среде частицы выделяют больше тепла, чем в пропиленгликоле. Полученные результаты полностью согласуются с теорией.

Ключевые слова: магнитная гипертермия, наночастицы, термомагнитный эффект, онкология.

OBTAINING AND USING MAGNETIC NEEDLE POWDERS IN MAGNETIC HYPERTHERMIA

Khabibullin V.R., Stepanov G.V.

RF FSUE «State Order of the Red Banner of Labor Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds»
Moscow, Russian Federation.
E-mail: VladHab1995@gmail.com¹

Annotation. This research is focused on studying the applicability in magnetic hyperthermia of spherical and needle-shaped nano-particles of iron oxides – magnetite and maghemite, respectively – modified with oleic acid. The size of the particles was determined using a scanning electron microscope (SEM) and was found to be 40 nm for magnetite and 0.5x0.1 μm for maghemite. The morphology of the particles was confirmed by a scanning electron microscope micrograph. Measuring of their magnetic properties unveiled the superparamagnetic features of nano-magnetite and the existence of a hysteresis loop of maghemite. Measuring of the heat release of suspensions was carried out in a low-frequency range (1.0-5.2 kHz) and in weak magnetic fields (8-31 mT). Among the results of the research was the computation of specific power rating of heat release and plotting it against frequency and field intensity. As was found out, particles dispersed in water tend to produce

heat more intensively as compared to those in propylene glycol. The obtained results are fully consistent with theory.

Key words: magnetic hyperthermia, nano-particles, thermomagnetic effect, oncology.



ХАБИБУЛЛИН Владислав Рафаэлевич окончил Институт химии СГУ им. Н.Г. Чернышевского в 2017 году. В том же году поступил в магистратуру в РХТУ им. Д.И. Менделеева, где и учится по настоящее время. Работает инженером в ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС по направлению магнитная гипертермия.



СТЕПАНОВ Геннадий Владимирович окончил МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1983 году. Работает начальником лаборатории магнитных порошков и пигментов в ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС. Область научных интересов: синтез и исследования свойств магнитных порошков, высокоэластичных магнитных композитов, магнитоэластиков, магнитных гелей. Имеет около 70 статей, 8 патентов РФ.

Наночастицы на основе железа (как сами наночастицы железа [1, 2], сплавы [3, 4], оксиды [5, 6] так и ферриты [7]) демонстрируют широкий спектр привлекательных и полезных свойств. Легкость и многовариантность синтеза и низкая токсичность делают наночастицы популярными объектами исследований. В работе [8], приводится получение наночастиц FeCo методом шарового помола, с применением ПАВ в качестве стабилизатора, а в работе [9] получают наночастицы оксида железа с использованием биоинженерии из некоторых видов растений.

Множество работ посвящено применению наночастиц в лечении онкологии методом гипертермии [10–15]. Здесь основное внимание уделяется магнетиту (Fe_3O_4) и маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Магнитная гипертермия – современный и экспериментальный метод лечения онкологии. Он основан на применении магнитовосприимчивых наночастиц, которые локально, под действием переменного магнитного поля разогреваются до 45 - 46 °С и убивают раковые клетки.

Обычное электромагнитное нагревание - на радиочастотах (РЧ) 13,56 и 27,12 МГц, а также сверхвысокие частоты (СВЧ) – 915 МГц и 2,45 ГГц – плохо подходят для проблем гипертермии опухолей, поскольку структуры тканей, в которых часто встречаются опухоли, обычно имеют незначительное различие в электромагнитных свойствах, что затрудняет их нагревание [16].

На сегодняшний день основная масса исследований в области нагрева магнитных наночастиц были сосредоточены на частотах от 100 до

700 кГц [17-19], что является привлекательным подходом, поскольку единственные поглощающие энергию объекты - сами наночастицы, ткани же, при этом, не реагируют. Однако имеются трудности достижения требуемого минимального подъема на 8 °С с 37 °С до 45 °С.

Для понимания технологии поглощения электромагнитного излучения внешнего магнитного поля и преобразование в тепло, необходимо разобраться в процессах протекающих в частицах. Нагрев наночастиц оксида железа в магнитном поле, как правило, осуществляется по механизму петли гистерезиса (смещения доменных стенок в многодоменных материалах), либо из-за релаксации Нееля (из-за потерь в переориентации магнитного диполя), либо, возможно, взаимодействия суперпарамагнитных наночастиц друг с другом (на частотах 100–300 кГц). Зачастую нагрев происходит за счет комбинации нескольких механизмов. Во всех случаях нагретая область локальна, а эффективное лечение зависит от пространственного распределения и кластеризации частиц в опухоли [16, 20].

Количество тепла (А), выделяемого многодоменными магнитными частицами, определяется площадью их петли гистерезиса.

Зависимость удельной мощности тепловыделения (УМТ) от силы приложенного поля и частоты, для ферромагнетиков, имеет вид S-образной кривой с насыщением [20, 21].

Коэрцитивная сила однодоменных, случайно ориентированных магнитных наночастиц зависит от температуры, частоты, размера и магнитной анизотропии частицы [8, 16]. Особенность механизма петли гистерезиса заключается в том, что ткани не нагреваются соизмеримо даже в сильных магнитных полях и, обычно, требуется «in vivo» для достижения эффективного нагрева. Интересно заметить, что конвективный теплообмен от катушки, при отсутствии термоизоляции, часто нагревает объект больше, чем наночастицы.

Магнитное поведение наночастиц в магнитном поле переменного тока описано несколькими моделями. Первая – линеаризованная модель (LRT), которая применима, когда магнитное поле меньше поля магнитного насыщения наночастиц, а также для сильно анизотропных МНЧ [22].

Для суперпарамагнитных частиц, доминирующим является один из двух механизмов: релаксация Нееля или броуновская релаксация. Неель-релаксационный нагрев происходит, когда магнитный диполь однодоменной частицы меняет направление на приложенное. Броуновский релаксационный нагрев происходит, когда частицы физически вращаются, чтобы выровнять свой магнитный диполь с приложенным магнитным полем [20]. Как правило, релаксация Нееля доминирует на более высоких частотах и у меньших частиц, в то время как броуновская релаксация на более низких частотах и у

более крупных частиц [23]. Так же было выявлено, что суперпарамагнитные наночастицы оксида железа имеют преимущество нагрева в низких полях, а их кластеризация так же значительно улучшает электромагнитный нагрев. Сложность механизма релаксации Нееля состоит в громоздких вычислениях, а полученные уравнения могут быть решены только в определенных пределах.

В данной работе исследуется влияние низкочастотного переменного магнитного поля на тепловыделение наночастиц маггемита игольчатой формы. Проводится сравнительный анализ дисперсий гамма-оксида в пропиленгликоле и в воде при разной концентрации.

Для работы были приготовлены дисперсии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытые Олеиновой и Лимонной кислотой в пропиленгликоле и в воде ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{ОК}$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{ЛК}$, соответственно). Так же методом соосаждения синтезированы наночастицы магнетита и приготовлена дисперсия в пропиленгликоле частиц покрытых Олеиновой кислотой ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$).

Измерение термомагнитного эффекта проводилось в пластиковой пробирке, куда погружалась термопара. Далее пробирка с термопарой в теплоизоляции помещалась в центр катушки. С помощью генератора задавалась частота (f) переменного тока, а усилителем регулировалось сила магнитного поля (B). Измерения проводились путем считывания показаний с термопары во времени, и по начальному наклону кривой находилась скорость разогрева. Схема установки представлена на рис. 1. Была проведена серия измерений, при разной частоте ($f = 1,0 - 5,2$ кГц, при $B = \text{const}$) и силе поля ($B = 8 - 31$ мТл, при $f = \text{const}$).

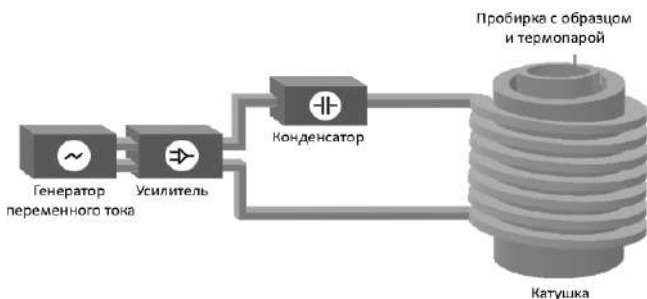


Рис. 1. Схема установки для измерения термомагнитного эффекта

Анализ размера полученных порошков $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ОК}$ и $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3@\text{ОК}$ проводился методом СЭМ и представлен на рис. 2. По результатам анализа наночастицы магнетита покрытые олеиновой кислотой (рис. 2 «1») имеют сферическую форму, со средним размером - 40 ± 5 нм. $\gamma -$

$\text{Fe}_2\text{O}_3@OK$ имел игольчатую форму и средний размер частиц составил $0,1 \times 0,5$ мкм.

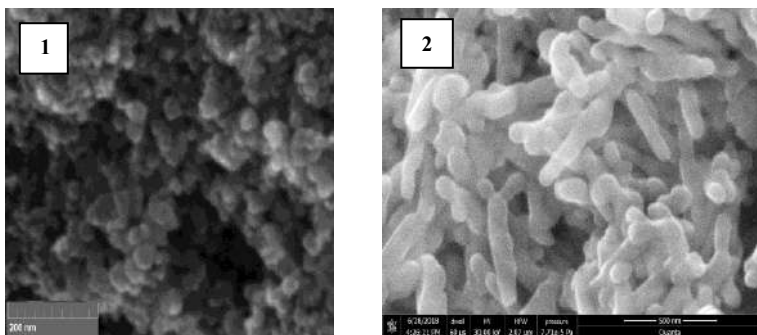


Рис. 2. Микрофотографии наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$ (1) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@OK$ (2)

Исследование магнитных свойств образцов показало для $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$ (рис 3, «1») намагниченность насыщения – $64 \text{ mA} \cdot \text{m}^2/\text{г}$, а для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@OK$ – $54 \text{ mA} \cdot \text{m}^2/\text{г}$ (рис. 3, «2»). Наночастицы магнетита проявляют суперпарамагнитные свойства, без петли гистерезиса и являются «магнитомягким» материалом с коэрцитивной силой 1 мТл. Частицы гамма-оксида имеют классическую ферромагнитную природу с широкой петлей гистерезиса. Частицы магнитожесткие с коэрцитивной силой – 30 мТл.

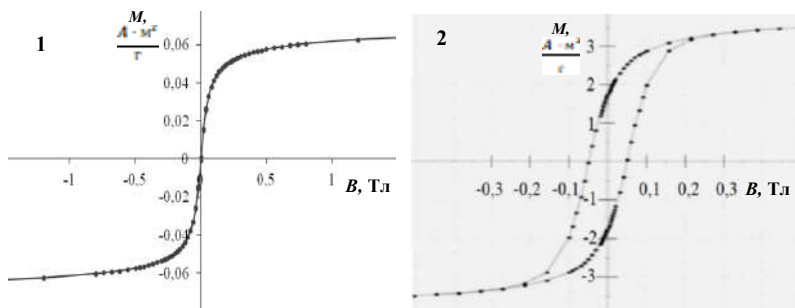


Рис. 3. Кривые намагниченности для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@OK$ (1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@OK$ (2)

Исследование влияния силы магнитного поля на мощность тепловыделения выявило общую тенденцию увеличение скорости разогрева с ростом силы поля для разных частот. На рис. 4 представлена зависимость тепловыделения от силы приложенного поля для 1,0 кГц (1) и 3,8 кГц.

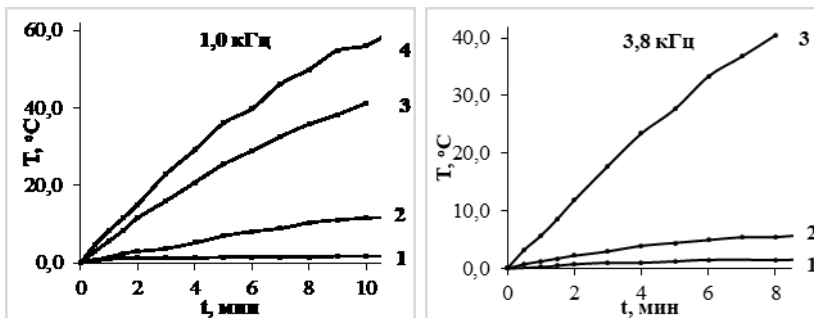


Рис. 4. Скорость разогрева образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@OK$ при постоянной частоте. 1,0 кГц, где: 1 - 15,9 мТл; 2 - 21,1 мТл; 3 - 26,4 мТл и 4 - 31,7 мТл. и при частоте 3,8 кГц, где: 1 - 9,7 мТл; 2 - 11,3 мТл; 3) - 15,5 мТл

Изучение влияния частоты магнитного поля на скорость разогрева так же выявило увеличение скорости тепловыделения с ростом частоты поля. На рис. 5 представлены начальные скорости разогрева дисперсии при 9,0 и 10,9 мТл.

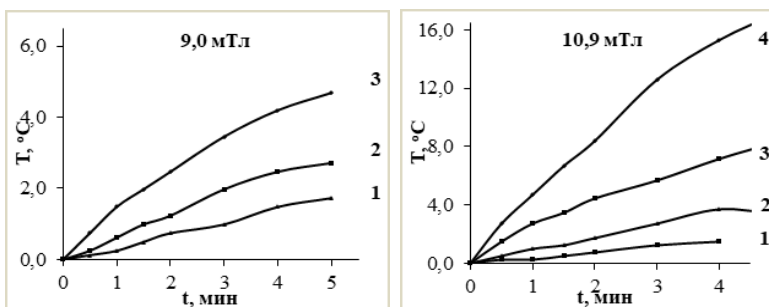


Рис. 5. Изменение температуры дисперсии от времени при величине магнитного поля 9,0 мТл и частоте: (1) - 3,8 кГц, (2) - 4,5 кГц, (3) - 5,2 кГц и в поле 10,9 мТл и частоте: (1) - 3,1 кГц, (2) - 3,8 кГц, (3) - 4,5 кГц, (4) - 4,5 кГц;

Расчитанные значения удельной мощности тепловыделения представлены в табл. 1. Расчет УМТ выполнялся с использованием формулы:

$$\text{УМТ} = \frac{c_{\text{раст}}}{m_{\text{Fe}}} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t},$$

где $c_{\text{раст}}$ - удельная теплоемкость растворителя, используемого для диспергирования образцов МНЧ ($2,48 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$); m_{Fe} - масса магнитных наночастиц (в граммах); $\Delta T/\Delta t$ - начальный наклон кривой зависимости температуры от времени.

Таблица 1

Удельная мощность тепловыделения		
f, кГц	B, мТл	УСТ, Вт/г
1	15,5	2,1
	21,1	7,6
	26,4	35,1
	31,7	66,0
2	10,6	1,4
	15,5	4,9
	21,1	47,1
3	11,3	6,7
3,8	9,7	2,4
	11,3	7,5
	15,5	43,0
5,2	8,5	5,9
	9,7	34,6

На рис. 6 представлены кривые зависимости УМТ от частоты (1) и силы электромагнитного поля (2). Кривые имеют нелинейную зависимость на начальной стадии, что согласуется с теорией тепловыделения частиц.

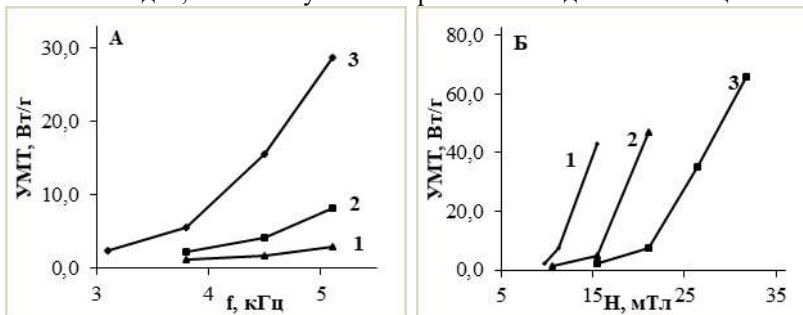


Рис. 6. Влияние величины удельной скорости тепловыделения от частоты (А) где: (1) - 8,0 мТл, (2) - 9,0 мТл, (3) - 10,9 мТл и силы электромагнитного поля (Б) где: (1) - 3,8 кГц, (2) - 2,0 кГц, (3) - 1,0 кГц

Был проведен сравнительный анализ влияния дисперсионной среды на тепловыделение частиц (табл. 2). Получено, что в пропиленгликоле (ПГ), частицы выделяют тепла значительно меньше, чем в водной среде. Это может быть объяснимо с позиции вязкости, которая при данных условиях оказывает тормозное влияние и Броуновская составляющая нагрева отсутствует, либо несоизмеримо мала.

Таблица 2.

Тепловыделение в различных дисперсных системах			
f, кГц	V, мТл	Вода	ПГ
2	10,6	5.3 ± 0.8	1,6 ± 0,5
	15,5	15.5 ± 0.8	5,2 ± 0,6
	21,5	50 ± 2	37,4 ± 0,8
3,8	8,5	10 ± 1	2,0 ± 0,6
	10,6	17 ± 1	4,8 ± 0,2
	15,5	80 ± 4	38 ± 1

Проведенный набор исследований термомагнитного эффекта с образцом 10%-ной дисперсии наночастиц магнетита, покрытого олеиновой кислотой, не выявил выделение тепла. В данном частотном диапазоне, вследствие очень маленькой петли гистерезиса, выделение тепла на частицах наномагнетита очень мало, и практически не регистрируется приборами.

По результатам работы можно сделать следующие выводы. Синтезированы и поверхностно модифицированы частицы наномагнетита и маггемита. С применением микроскопии было доказано, что размеры магнетита лежат в диапазоне нано и имеют сферическую форму, а маггемит игольчатую. Анализ намагниченности подтверждает суперпарамагнитные свойства наномагнетита и наличие широкой петли гистерезиса у маггемита.

Проведено исследование влияния переменного магнитного поля на термический разогрев магнитных частиц в суспензии пропиленгликоля и проведено сравнение с дисперсией в водной среде. Выявлено, что с ростом силы и частоты переменного магнитного поля скорость разогрева увеличивается. Выявлена нелинейная зависимость влияния частоты и силы переменного поля на УМТ. Показано, что дисперсная фаза влияет на выделение тепла частицами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-33-00-947.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan M., Zhang L., Wang R., Guo H., Jia S., Facile and controllable synthesis of iron nanoparticles directed by montmorillonite and polyvinylpyrrolidone // Appl. Clay Sci. – 2017. – Т. 144. – P. 1-8.
2. Krajewski M., Brzozka K., Tokarczyk M., Kowalski G., Lewinska S., Slawska-Waniewska A., Lin W. S., Lin H.M., Impact of thermal oxidation on chemical composition and magnetic properties of iron nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – Т. 458. – P. 346-354.
3. Koutsopoulos S., Barfod R., Tsamouras D., Eriksen K. M., Fehrmann R., Synthesis and characterization of iron-cobalt (FeCo) alloy nanoparticles supported on carbon // J. Alloys Compd. – 2017. – Т. 725. – P. 1210-1216.
4. Hamayun M. A., Abramchuk M., Alnasir H., Khan M., Pak C., Lenhart S., Ghazanfari L., Shatruck M., Manzoor S., Magnetic and Magnetothermal Studies of Iron Boride (FeB) Nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – Т. 451. – P. 407-413.
5. Lin L., Starostin S.A., Hessel V., Wang Q., Synthesis of iron oxide nanoparticles in microplasma under atmospheric pressure // Chem. Eng. Sci. – 2018. – Т. 168. – P. 360-371.

6. Wegmann M., Scharf M., Chapter 8 - Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. In: Precision Medicine: Tools and Quantitative Approaches. – 2018. – P. 145-181.
7. Kefeni K. K., Msagati T.A.M., Mamba B.B., Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device // Mater. Sci. Eng. B. – 2017. – Т. 215. – P. 37-55.
8. Çelika Ö., Fırat T., Synthesis of FeCo magnetic nanoalloys and investigation of heating properties for magnetic fluid hyperthermia // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – Т. 456. – P. 11-16.
9. Mirza A.U., Kareem A., Nami S.A.A., Khan M.S., Rehman S., Bhat S.A., Mohammad A., Nishat N., Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles using *Agrewia optiva* and *Prunus persica* phyto species: Characterization, antibacterial and antioxidant activity // J. Photochem. Photobiol. B. – 2018. – Т. 185. – P. 262-274.
10. Ebrahimisadr S., Aslibeiki B., Asadi R., Magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles: The effect of concentration // Physica C. – 2018. - № 549. – P. 119-121.
11. Amin ur Rashid, Asif Humayun, Sadia Manzoor, MgFe₂O₄/ZrO₂ composite nanoparticles for hyperthermia applications // J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – Т. 428. – P. 333 – 339.
12. Ichiyanagi Y., Shigeoka D., Hiroki T., Mashino T., Kimura S., Tomitaka A., Ueda K., Takemura Y., Study on increase in temperature of Co–Ti ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment // Thermochim. Acta. – 2012. – Т. 532. – P. 123 – 126.
13. Chalkidou A., Simeonidis K., Angelakeris M., Samaras T., Martinez-Boubeta C., Balcells Ll., Papazisis K., Dendrinou-Samara C., Kalogirou O., In vitro application of Fe/MgO nanoparticles as magnetically mediated hyperthermia agents for cancer treatment // J. Magn. Magn. Mater. – 2011. – Т. 323. – P. 775 – 780.
14. Shaw S.K., Alla S.K., Meena S.S., Mandal R.K., Prasad N.K., Stabilization of temperature during magnetic hyperthermia by Ce substituted magnetite nanoparticles// J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – Т. 434. – P. 181-186.
15. Andrzej Skumiel, Suitability of water based magnetic fluid with CoFe₂O₄ particles in hyperthermia// J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – Т. 301. – P. 85-90.
16. Pearce J. A., Cook J. R., Hoopes P. J., Giustini A., FEM numerical model study of heating in magnetic nanoparticles // Proc. of SPIE. – 2011. – Т. 7901. – P. 790101- 790109.
17. Shaw S.K., Alla S.K., Meena S.S., Mandal R.K., Prasad N.K., Stabilization of temperature during magnetic hyperthermia by Ce substituted magnetite nanoparticles// J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – Т. 434. – P. 181-186.
18. Zhengfang Tian, Xia Yu, Zhijun Ruan, Min Zhu, Yufang Zhu, Nobutaka Hanagata, Magnetic mesoporous silica nanoparticles coated with thermo-responsive copolymer for potential chemo- and magnetic hyperthermia therapy// Microporous Mesoporous Mater. – 2018. – Т. 256. – P. 1-9.
19. Mostafa Saeed, Omid Vahidia, Shahin Bonakdar, Synthesis and characterization of glycyrrhizic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia applications// Mater. Sci. Eng. C. – 2017. – Т. 77. – P. 1060-1067.
20. Pearce J., Giustini A., Stigliano R., Hoopes J. P., Magnetic Heating of Nanoparticles: The Importance of Particle Clustering to Achieve Therapeutic Temperatures // J. Nanotechnol. Eng. Med. – 2013. – Т. 4. – P. 110071-1100714.
21. Raikher Y.L., Stepanov V.I., Absorption of AC field energy in a suspension of magnetic dipoles // J. Magn. Magn. Mater. – 2008. – Т. – 320. – P. 2692– 2695.
22. Carrey J., Mehdaoui B., Respaud M., Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization // J. Appl. Phys. – 2011. – Т. 109. – P. 0839211- 08392117.
23. Hergt R., Dutz S., Zeisberger M., Validity limits of the Neel relaxation model of magnetic nanoparticles for hyperthermia // Nanotechnology. – 2010. – Т. 21. – P. 0157061-0157065.

МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ, СТАЛЯХ И ФЕРРИТАХ

А.И. Тихонов¹, М.Н. Шипко, Д.М. Севрюгов
ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический
университет имени В.И. Ленина», г. Иваново, Российская Федерация,
E-mail: ait@dsn.ru¹

Аннотация: Рассмотрены возможности использования различных версий метода Монте-Карло при моделировании и процессов в магнитных жидкостях, электротехнических сталях и ферритах. В частности, рассмотрены версии метода Монте-Карло для моделирования физических полей на квадратных и треугольных сетках с учетом изоморфизма уравнений, описывающих физические поля различной природы с уравнением диффузии. Отмечено, что диффузная модель может быть существенно упрощена путем выхода за пределы физических представлений о природе моделируемых процессов. Также рассмотрена возможность моделирования поля скоростей магнитной жидкости с использованием двухмерной диффузной модели. Отмечено, что наиболее ярко положительные стороны методов Монте-Карло проявляются при имитации процессов, для которых существуют образно понятные модели, которые очень сложно формализовать с использованием аналитических методов. Перечислены возможные варианты реализации подобных моделей.

Ключевые слова: имитационное моделирование физических процессов, метод Монте-Карло, моделирование поля скоростей вращения жидкости, численный эксперимент.

DEVELOPMENT TECHNOLOGY RESEARCH MAGNETORHEOLOGICAL FLUID DEVICE USING LIBRARIES NUMERICAL MODELING OF PHYSICAL PROCESSES

A.I. Tikhonov¹, M.N. Shipko, D.M. Sevryugov
Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russian Federation,
E-mail: ait@dsn.ru¹

Abstract: The possibilities of using different versions of the Monte Carlo method for modeling and processes in magnetic liquids, electrotechnical steels and ferrites are considered. In particular, versions of the Monte Carlo method for modeling physical fields on square and triangle grids are considered, taking into account the isomorphism of equations describing physical fields of different nature with the diffusion equation. It is noted that the diffuse model can be substantially simplified by going beyond the physical concepts of the nature of the simulated processes. We also considered the possibility of modeling the velocity field of a magnetic fluid using a two-dimensional diffuse model. It is noted that the most vividly positive aspects of the Monte Carlo methods are manifested when simulating processes for which there are figuratively clear models

that are very difficult to formalize using analytical methods. Possible variants of realization of similar models are listed.

Keywords: simulation of physical processes, Monte Carlo method, simulation of the velocity field of fluid rotation, numerical experiment.



ТИХОНОВ Андрей Ильич в 1986 году окончил Ивановский энергетический институт. В 2007 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук по теме "Разработка моделей и методов анализа и синтеза решений в автоматизированном проектировании электромеханических устройств". Имеет более 400 научных публикации, 14 учебных пособий, 14 монографий, авторское свидетельство, 2 патента РФ на полезные модели, 27 свидетельств на программные продукты. В настоящее время работает в должности заведующего кафедрой физики ИГЭУ.



ШИПКО Михаил Николаевич, заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор, чл.-кор. Академии технологических наук Российской Федерации, почетный профессор высшей школы механики и микротехники (Безансон, Франция). В 1978 г. защитил докторскую диссертацию по физике полупроводников и диэлектриков в Московском институте стали и сплавов. Научная деятельность связана с исследованием механизмов формирования кристаллической структуры ферритов, материалов электронной техники, а также выяснением механизмов влияния различных физических воздействий на структуру и свойства ферритов, возможностей их использования в технологических процессах. Автор 30 авторских свидетельств и патентов, свыше 400 научных трудов. В настоящее время работает в должности профессора кафедры физики ИГЭУ.



СЕВРЮГОВ Денис Михайлович в 2010 году окончил Ивановский государственный энергетический университет по специальности инженер-электромеханик. В 2013 году окончил аспирантуру на кафедре физики Ивановского государственного энергетического университета по специальности «Математическое моделирование». Имеет более 20 научных публикаций, в том числе 12 статей, 1 учебное пособие, 2 свидетельства на программные продукты.

Современная фундаментальная наука строится на модельных представлениях о структуре вещества и поля, которые находят подтверждения в экспериментальных исследованиях. При этом, согласно принципу множественности моделей [1], одно и то же явление может быть описано множеством математических моделей. Причем эти модели могут иметь принципиально разный характер, иметь разную интерпретацию и даже приводить к разным выводам о природе явлений.

Из данного принципа следует, что математическая модель, описывающая физическое явление, может не соответствовать современным физическим представлениям о природе данного явления. Поэтому выбор математической модели явления может осуществляться не из физических

представлений о его природе, а из удобства реализации и адаптации к решаемой задаче математического аппарата модели.

Теоретическое обоснование данного положения вытекает из теории подобия [2,3]. В частности, согласно первой теореме подобия, если два явления разной природы описываются изоморфными уравнениями, то при выполнении определенных условий одно из этих явлений может выступать в качестве модели второго.

Особыми возможностями в плане широты класса охватываемых задач обладают методы моделирования, построенные на основе математической статистики, получившие название методов Монте-Карло. При этом задача сводится, как правило, к имитации явления большим массивом объектов, поведение которых описывается определенными правилами с использованием генератора случайных чисел. Данные объекты могут быть абстрактными, а правила могут либо соответствовать физическим представлениям о явлении, либо быть сформулированы произвольным образом с учетом требования соответствия результатов моделирования результатам эксперимента. Это позволяет строить абстрактные модели явлений даже при отсутствии четкого понимания их структуры и механизмов взаимодействия элементов.

Например, стационарное двухмерное магнитное поле описывается уравнением Пуассона

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} = -\frac{j}{\nu}, \quad (1)$$

где A – векторный магнитный потенциал; j – плотность тока; $\nu = 1/\mu$; μ – абсолютная магнитная проницаемость среды.

В свою очередь, для поля диффузии справедливо

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = -\frac{\dot{\rho}}{D}, \quad (2)$$

где C – концентрация вещества; $\dot{\rho} = \frac{dm}{dVdt} = \frac{d\rho}{dt}$ – скорость изменения плотности вещества в расчетной области за счет притока/оттока частиц; D – коэффициент диффузии.

Это значит, что, симитировав процесс диффузии абстрактных частиц на персональном компьютере, можно результаты расчета поля диффузии, пересчитать в параметры магнитного поля (а также электрического, теплового и т.п.), используя масштабы подобия, которые зачастую могут быть приняты равными единицам.

Понятно, что природа магнитного поля не может быть описана в терминах диффузии. Однако диффузная модель магнитного поля имеет право на существование и дает удовлетворительные результаты.

Более того, диффузной модели всех физических полей можно придать более абстрактный характер, не соответствующий нашим представлениям о диффузии. Например, частицы могут совершать движение с постоянным шагом только в четырех разрешенных направлениях, что ускоряет процесс решения задачи, одновременно упрощая алгоритм движения частиц. При этом потоки частиц можно заменить потоками некоей абстрактной непрерывной текучей среды, еще более упростив и ускорив расчет.

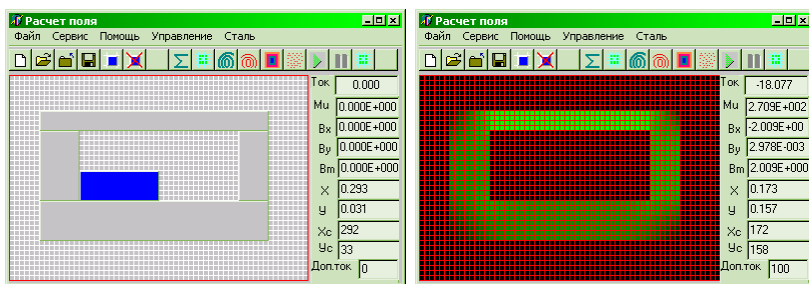


Рис. 1. Тестовая задача, решаемая на квадратной сетке путем имитации поля потоком жидкости

В частности, на рис. 1 приведены результаты расчета магнитного поля проводника с током, окруженного замкнутым ферромагнитным сердечником, полученные путем имитации поля потоком абстрактной жидкости, растекающейся по дискретным законам, не соответствующим законам физики (каждый такт времени жидкость в любой ячейке делится на 4 равные части, каждая из которых целиком или частично "перетекает" в соседнюю ячейку с учетом "коэффициента проницаемости среды", который может "затормозить" часть жидкости [4]).

Данный метод рассчитан на аппроксимацию расчетной области квадратной сеткой. При этом составляющие напряженности магнитного поля в i -й ячейке определяются по формулам

$$H_{yi} = \frac{1}{m_L m_j} \left[\frac{1}{2dL_{ji} dt} \left(\sum_{p=1}^{dN_{ji}} M_p - \sum_{q=1}^{dN_{ji}} M_q \right) + \frac{1}{2dL_{ji} dt} \left(\sum_{p=1}^{dN_{ji}} M_p - \sum_{q=1}^{dN_{ji}} M_q \right) \right], \quad (3)$$

$$H_{yi} = \frac{1}{m_L m_j} \left[\frac{1}{2dL_{im} dt} \left(\sum_{p=1}^{dN_{im}} M_p - \sum_{q=1}^{dN_{im}} M_q \right) + \frac{1}{2dL_{ik} dt} \left(\sum_{p=1}^{dN_{im}} M_p - \sum_{q=1}^{dN_{im}} M_q \right) \right], \quad (4)$$

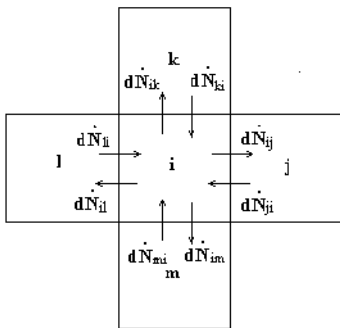


Рис. 2. Иллюстрация диффузного метода на прямоугольной сетке

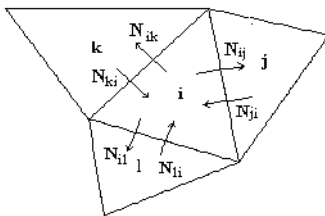


Рис. 3. Иллюстрация диффузного метода на треугольной сетке

где m_L, m_j – метрический масштаб и масштаб по плотности тока; dL_{rs} – длина стороны между r -й и s -й ячейками; dN_{rs} – количество частиц, перешедших r -й ячейки s -ю (см. рис. 2) за один такт системного времени dt (в расчете можно принять $dt = 1$); M_r – условная масса r -й частицы, определяемая из нормировочного условия

$$1 = \frac{1}{m_j dt} \sum_{p=1}^{dN} M_p, \quad (4)$$

где dN – количество частиц, поступающих в подобласть с единичной площадью за время dt , соответствующее единичной плотности тока.

Для более точной аппроксимации границ раздела сред можно использовать треугольную сетку (рис. 3). Здесь в соответствии с законом полного тока для i -го элемента справедливо соотношение

$$\sum_{s=j,k,l}^3 H_{Lis} L_{is} = I_i, \quad (5)$$

где L_{is} – длина стороны между i -м и s -м элементами; I_i – ток в i -м элементе; H_{Lis} – проекция вектора напряженности магнитного поля на сторону между i -м и s -м элементами, вычисляемая по формуле

$$H_{Lis} = \frac{1}{m_L m_j} \frac{1}{dL_{is} dt} \left(\sum_{p=1}^{dN_{is}} M_p - \sum_{q=1}^{dN_{ji}} M_q \right). \quad (6)$$

Принимая в одной из вершин элемента нулевое значение скалярного магнитного потенциала, например $\varphi_j = 0$, можно расставить его значения в двух других вершинах элемента по формулам

$$\varphi_l = \varphi_k + \left(H_{lk} - \frac{I_l}{P_l} \right) L_{lk}, \quad \varphi_j = \varphi_k - \left(H_{kj} - \frac{I_j}{P_j} \right) L_{kj}, \quad (7)$$

где P_i – периметр i -го треугольника.

Составляющие напряженности магнитного поля в пределах i -го треугольника определяется как антиградиент функции скалярного магнитного потенциала:

$$H_{ix} = - \left. \frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial x} \right|_i = - \frac{1}{2S_i} \sum_{q=j,k,l} c_{iq} \varphi_q, \quad (8)$$

$$H_{iy} = - \left. \frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial y} \right|_i = - \frac{1}{2S_i} \sum_{q=j,k,l} b_{iq} \varphi_q, \quad (9)$$

где

$$S_i = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & x_j & y_j \\ 1 & x_k & y_k \\ 1 & x_l & y_l \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \sum_{q=k,l,m} a_{pq} \quad (10)$$

– площадь i -го элемента; a_{iq} , b_{iq} и c_{iq} – коэффициенты, определяемые координатами узлов данного i -го элемента как

$$\begin{aligned} a_{ij} &= x_k y_l - x_l y_k, & a_{ik} &= x_l y_j - x_j y_l, & a_{il} &= x_j y_k - x_k y_j, \\ b_{ij} &= y_k - y_l, & b_{ik} &= y_l - y_j, & b_{il} &= y_j - y_k, \\ c_{ij} &= x_l - x_k, & c_{ik} &= x_j - x_l, & c_{il} &= x_k - x_j. \end{aligned} \quad (11)$$

В качестве примера на рис. 4,а приведены результаты расчета магнитного поля в магнитожидкостном уплотнителе с учетом положения магнитной жидкости. Задача решалась в нелинейной постановке. Поле имитировалось броуновским движением абстрактных частиц, "излучаемых" двумя линейными токовыми слоями, имитирующими постоянный магнит.

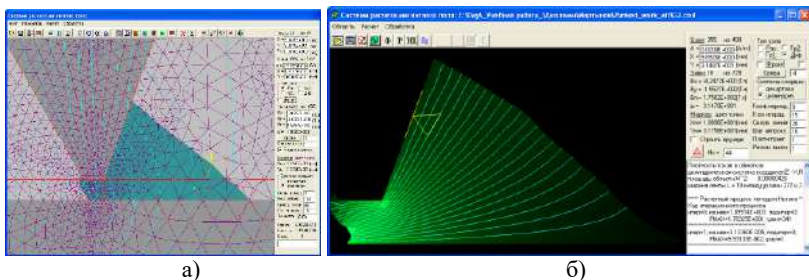


Рис. 4. Результаты расчета магнитного поля (а) и поля скоростей магнитной жидкости (б) в магнитожидкостном уплотнителе

В описанной выше задаче метод Монте-Карло был использован не только для расчета магнитного поля магнитожидкостного уплотнения, но и для расчета поля скоростей магнитной жидкости [5]. В данной модели множество частиц, обладающих одинаковой массой m_0 и совершающих броуновское движение с одинаковыми скоростями v_0 , заполняет область,

занятую магнитной жидкостью (см. рис. 4). Изначально каждая i -я частица обладает нулевым моментом импульса относительно оси вращения вала, но при соударении с валом она увлекается им, приобретая момент импульса относительно оси вращения

$$L_{0i} = m_0 r_i^2 \omega_j, \quad (12)$$

где r_i – расстояние от i -й частицы до оси вращения; ω_j – угловая скорость j -й границы относительно оси вращения.

Поведение частиц описывается следующими правилами. Количество частиц составляет от одного до нескольких миллионов. При свободном движении частицы ее момент импульса относительно оси вращения вала сохраняется. Изменение момента импульса может происходить только при взаимодействии частицы с твердой поверхностью. Так как частицы неотличимы друг от друга, то факт их взаимодействия можно в учет не принимать, считая их движение броуновским. Частицы переносят момент импульса по плоскости расчетной области в пределах подобласти, заполненной магнитной жидкостью. После завершения переходного процесса система частиц придет в состояние термодинамического равновесия, характеризующегося неизменным во времени значением среднего момента импульса относительно оси вращения вала в каждой элементарной области, занятой магнитной жидкостью. При этом распределение величины среднего момента импульса будет соответствовать уравнению Лапласа с граничными условиями Дирихле на поверхностях твердых тел ($L_0 = L_{0j}$) и граничными условиями Неймана на свободной границе жидкости.

Каждому элементу треугольной сетки соответствует кольцо, ось которого совпадает с осью вращения вала. Это кольцо с определенным приближением можно считать обособленной струей, угловая скорость вращения которой определяется по формуле

$$\omega_k = \frac{\sum_{i=1}^{N_k} L_{ki}}{N_k m_0 r_k^2} = \frac{\sum_{i=1}^{N_k} r_{ki}^2 \omega_{ki}}{N_k r_k^2}, \quad (13)$$

где L_{ki} , r_{ki} и ω_{ki} – момент импульса, расстояние до оси и угловая скорость i -й частицы, находящейся в пределах k -го треугольного элемента, относительно оси вращения вала; N_k – количество частиц в k -м треугольном элементе; r_k – расстояние от центра тяжести k -го элемента до оси вращения.

В выражении (13) масса частицы m_0 сократилась, то есть эту величину из модели можно исключить. Поле скоростей магнитной жидкости в задаче на рис. 4,а, представлено на рис. 4,б. Зная распределение угловых

скоростей отдельных струй, можно рассчитать момент трения, создаваемый магнитной жидкостью по формуле

$$M_{mp} = -2\pi\eta \sum_{k=1}^{N_k} \left[r_k^3 \sum_{i=1}^{i=3} \left(\frac{\Delta\omega_{ki}}{\Delta r_{ki}} l_{ki} \right) \right], \quad (14)$$

где η – динамическая вязкость жидкости; r_k – расстояние от центра тяжести k -го элемента до оси вращения вала; $\Delta\omega_{ki}$ – разность угловых скоростей k -й струи и струи, примыкающей к i -й стороне k -го треугольного элемента; Δr_{ki} – расстояние между центрами тяжести k -го элемента и элемента, примыкающего к i -й стороне k -го элемента; l_{ki} – длина i -й стороны k -го треугольного элемента.

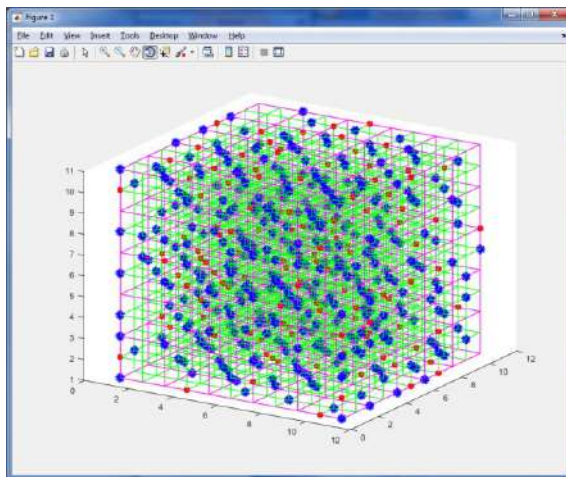


Рис. 5. Модель кристаллической структуры оксида железа Fe_2O_3

Наиболее ярко положительные стороны методов Монте-Карло проявляются при имитации процессов, для которых существуют образно понятные модели, которые очень сложно формализовать с использованием аналитических методов. В качестве примера можно рассмотреть имитационную модель синтеза гексагонального феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из смеси $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ [6]. Данная модель строится на основе модели оксида железа Fe_2O_3 , выполненной в виде кристаллической структуры, представленной на рис. 5. Данная структура генерируется случайным образом по заданным правилам, соответствующим современным представлениям о структуре вещества (мелкие узлы соответствуют атомам железа, крупные – атомам кислорода). Имитационная задача решается путем организации

дрейфа атомов бора и кислорода по вакантным местам кристаллической решетки. В процессе решения ищется время диффузии.

Аналогичным образом планируется решить задачу влияния воздействия слабых импульсов магнитного поля определенной частоты на структуру аморфной стали [7], а также задачу формирования "ежа" на поверхности магнитной жидкости, помещенной в поле постоянного магнита. Такие задачи могут быть решены только путем комбинации расчетов магнитного поля с учетом нелинейных свойств ферромагнитных свойств со структурными моделями среды, построенными на основе методов Монте-Карло.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-43-370012 от 09.06.2018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Налимов В.В.** Теория эксперимента // Физико-математическая библиотека инженера. – М.: "Наука", гл. ред. физ.-мат. лит. 1971. – 208 с.
2. **Веников В.А., Веников Г.В.** Теория подобия и моделирования (применительно к задачам электроэнергетики): учебник для вузов по спец. «Кибернетика электр. систем». – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 439 с.
3. **Тихонов А.И.** Основы теории подобия и моделирования: учеб. пособие / 2-е изд. доп. и перераб. / ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина». – Иваново, 2016. – 116 с.
4. **Тихонов А.И., Шмелев А.С., Тихонов Д.А.** Модели электрического и магнитного полей, адаптированные к технологии параллельных вычислений / ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина». – Иваново, 2014. – 100 с.
5. **Тихонов А.И., Казаков Ю.Б., Пирогов К.М., Маргын А.С.** Модель вязкого трения в магнитоожидкостном герметизаторе на основе метода Монте-Карло. - "Вестник ИГЭУ", 2012, Вып. 2, с. 44-47.
6. **Шипко М.Н., Степович М.А., Коровушкин В.В., Костишин В.Г., Тихонов А.И.** Особенности синтеза гексагональных структур феррита бария в пучке ускоренных электронов: Тезисы докладов XLVI международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. 31 мая – 3 июня 2016. – М.: Университет. Книжный дом, 2016 – с. 25.
7. **Вирюс А.А., Каминская Т.П., Шипко М.Н., Тихонов А.И., Коровушкин В.В., Савченко Е.С., Степович М.А.** Магнитоимпульсная обработка аморфной электротехнической стали / XVI Международной конференции «Электромеханик, Электротехнологии, Электрические материалы и Компоненты» Труды МКЭЭ-2016, XVI International Conference "Electromechanics, Electrotechnology, Electromaterials And Components" ICEEE-2016 ABSTRACTS, 19 сентября – 24 сентября, 2016, Крым, Алушта. – с. 206 – 207.

МОДЕЛЬ СЕДИМЕНТАЦИИ ДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ДЕЙСТВИИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАССОВОЙ СИЛЫ

Мизонов В.Е.¹, Шуина Е.А.¹, Berthiaux H.², Gatamel C.²

¹ ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,

153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34, Российская Федерация

Факс: (4932)385701; E-mail: mizonov46@mail.ru

² Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, France; E-mail: berthiau@enstimac.fr

Аннотация. Рассматривается кинетика седиментации монофракции частиц в жидкости под действием синусоидальной массовой силы. Для описания процесса седиментации используется ячеечная модель, базирующаяся на теории цепей Маркова. В этом случае матрица переходных вероятностей оказывается зависящей от времени, поскольку меняются конвективные переходные вероятности из одной ячейки в другую. Численные эксперименты с моделью позволили сделать ряд выводов. Наиболее сильная интенсификация процесса (наименьшее время осаждения) достигается при действии массовой силы низкой частоты и высокой амплитуды с такой начальной фазой, при которой сила сначала возрастает, а потом убывает.

Ключевые слова: седиментация, монофракция, ячеечная модель, переходная матрица, периодическая массовая сила, время осаждения.

A MODEL OF PARTICLES SEDIMENTATION UNDER ACTION OF NON-STATIONARY MASS FORCE

Mizonov V.E.¹, Berthiaux H.², Gatamel C.²

¹ Ivanovo State Power Engineering University,

153003, Ivanovo, Rabfakovskaya 34, Russian Federation

Fax: (4932)385701; E-mail: mizonov46@mail.ru

² Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, France; E-mail: berthiau@enstimac.fr

Abstract. The problem in question is the kinetics of sedimentation of a monosized fraction of particles in a liquid under action of sinusoidal mass force. A cell model based on the theory of Markov chains is used to describe the sedimentation kinetics. The matrix of transition probabilities is time dependent in this case because the convection transition probabilities from one cell to another change with time. The numerical experiments with the developed model allowed making some conclusions. The strongest intensification of the process (the smallest settling time) can be reached under the low frequency mass force of high amplitude with the initial phase of oscillation at which the force is increasing first and then decreasing.

Key words: sedimentation, monosized fraction, cell model, transition matrix, periodical mass force, settling time.

МИЗОНОВ Вадим Евгеньевич - профессор кафедры прикладной математики ИГЭУ, д.т.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ, член правления рабочей группы Европейской федерации инженеров-химиков. Является научным руководителем четырех международных проектов по новым методам математического моделирования процессов в дисперсных средах. Работал посещающим профессором в Королевском технологическом институте (Швеция, 1991/92г.) и в горном институте г. Алби (Франция, 2000, 2003, 2005гг.). Член редколлегии 4-х научных журналов и оргкомитета ряда зарубежных международных конференций.

ШУИНА Елена Александровна – заведующая кафедрой высшей математики ИГЭУ, д.т.н., профессор. Работает над проблемами смешивания дисперсных материалов с 2000 г. Имеет многочисленные публикации в соавторстве с зарубежными учеными.

BERTHAUX Henri (Бертъ Анри) – доктор химической инженерии, профессор, сотрудник высшего инженерного учебного заведения Ecole des Mines d'Albi, г. Алби, Франция. Специалист в области механической технологии дисперсных материалов, член оргкомитета основных международных конференций в этой отрасли. С 2000 г. совместно с В.Е. Мизоновым развивает научное направление «Применение теории цепей Маркова в химической инженерии». Под их совместным руководством защищен ряд диссертаций французскими и российскими аспирантами.

GATUMEL Cendrine (Гатюмель Сендрин) – доктор химической инженерии, научный сотрудник высшего инженерного учебного заведения Ecole des Mines d'Albi, г. Алби, Франция. Специалист в области смешивания дисперсных материалов, имеет многочисленные публикации по этой проблематике.

Осаждение тонкодисперсных частиц в вязкой жидкости является продолжительным процессом, и в ряде технологически важных случаев необходима разработка мероприятий по его интенсификации. В работе рассматривается один из возможных подходов к решению этой задачи, основанный на использовании нестационарной периодической массовой силы. Такая сила может быть, например, обеспечена в электропроводящей жидкости, находящейся в магнитном поле при пропускании через нее электрического тока, что вызывает изменение кажущейся плотности жидкости, влияющей на кинетику седиментации. При изменении величины тока и может быть достигнуто желаемое изменение массовой силы.

Кинетика седиментации описывается базирующейся на теории цепей Маркова ячеечной моделью, хорошо зарекомендовавшей себя в описании различных процессов в дисперсных средах [1, 2]. Расчетная схема процесса показана на рис. 1.

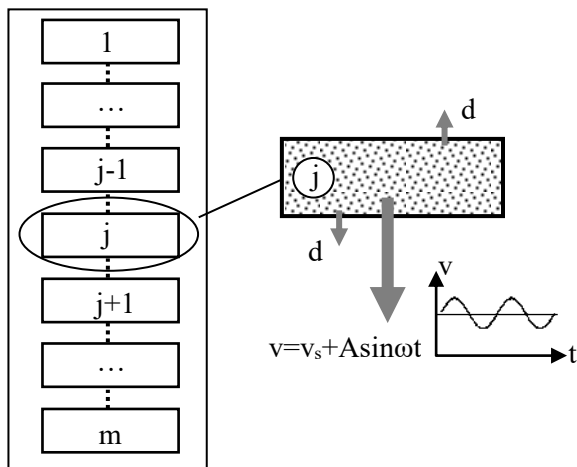


Рис. 1. Расчетная схема ячеечной модели процесса

Высота сосуда, в котором происходит седиментация, разбита на ячеек идеального перемешивания. Объемное содержание частиц в ячейках описано вектором-столбцом \mathbf{S} , а его эволюция с течением времени – рекуррентным матричным равенством

$$\mathbf{S}^{k+1} = \mathbf{P}\mathbf{S}^k, \quad (1)$$

где k – номер временного перехода продолжительностью Δt (дискретный аналог времени), а \mathbf{P} – матрица переходных вероятностей, описывающая миграцию частиц между ячейками. Это трехдиагональная матрица, элементы которой рассчитываются по формулам:

$$P_{j,j+1} = d, \quad j=1, \dots, m-1 \quad (2)$$

$$P_{j+1,j} = d+v, \quad j=1, \dots, m-1, \quad (3)$$

$$P_{j,j} = 1 - \sum_{i=1, i \neq j}^m P_{i,j}, \quad j=1, \dots, m, \quad (4)$$

где d – вероятность чисто стохастических (симметричных) переходов, v – вероятность конвективных переходов, обусловленных действием массовой силы, которую в дальнейшем будем называть безразмерной скоростью. Именно она считается нестационарной и здесь описывается синусоидальным законом

$$v = (v_s + A \sin \omega t) (1 - S_{j+1}/S_{\max}), \quad (5)$$

где v_s – скорость седиментации под действием силы тяжести (или другой, но постоянной массовой силы), A и ω – амплитуда и частота нестационарной составляющей.

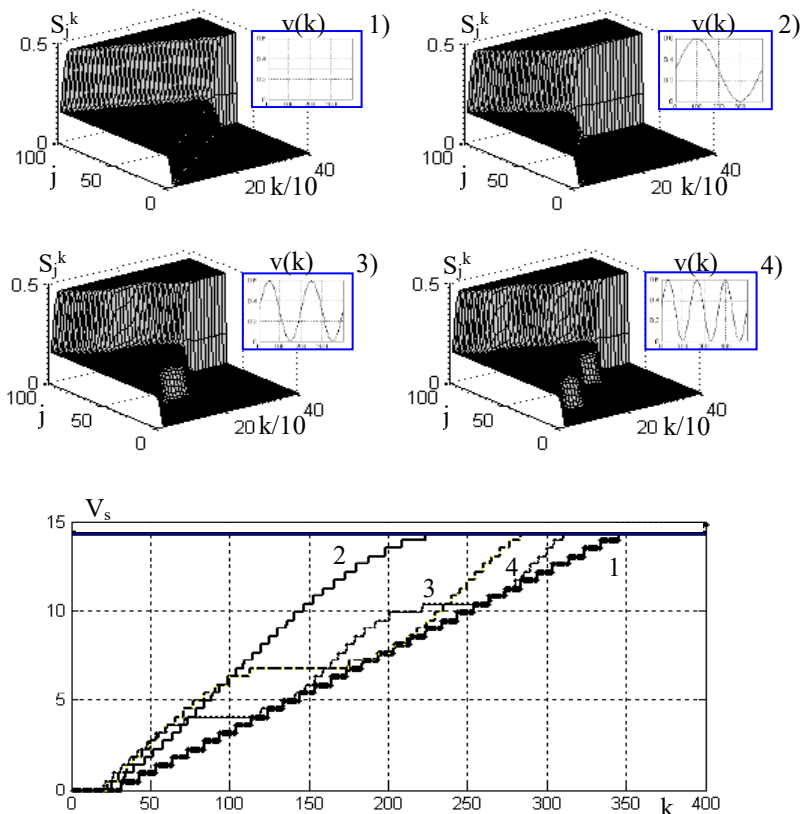


Рис. 2. Эволюция распределения содержания частиц при различных частотах колебаний при $A=v_s$ (вверху) и кинетика осаждения при различных частотах (внизу):
 1 – $\omega = 0$; 2 – $\omega = 0,0157$; 3 – $\omega = 0,315$; 4 – $\omega = 0,0472$

Рассмотрим некоторые результаты численных экспериментов с разработанной моделью. На рис. 2 показано полное исследование влияние частоты наложенной синусоидальной массовой силы на кинетику седиментации: вверху эволюция распределения содержания частиц с течением времени, внизу – кинетика собственно осаждения. Горизонтальная жирная линия соответствует 95%-му выпадению частиц в осадок. По ней можно оценивать необходимое время осаждения k_{95} . Из графиков видно, что наибольший эффект достигается при низкочастотной силе (все сравнивается со случаем осаждения со скоростью v_s при отсутствии наложенной синусоидальной составляющей).

На рис. 3 показано влияние амплитуды синусоидальной силы на кинетику осаждения. Здесь результат очевиден: с ростом амплитуды необходимо время осаждения снижается.

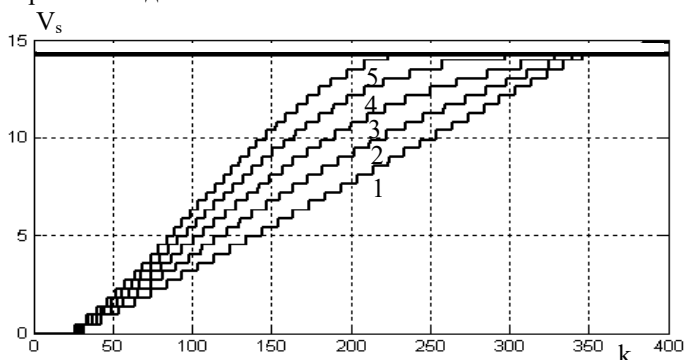


Рис.3. Кинетика осаждения при различной амплитуде колебаний при $\omega=0,0472$:
 1 – $A=0$; 2 – $A=0,25v_s$; 3 – $A=0,5v_s$; 4 – $A=0,75v_s$; 5 – $A=v_s$

Рис. 4 обобщает результаты, показанные на предыдущих графиках. Он иллюстрирует, как меняется величина k_{95} с изменением частоты при заданной амплитуде и с изменением амплитуды при заданной частоте.

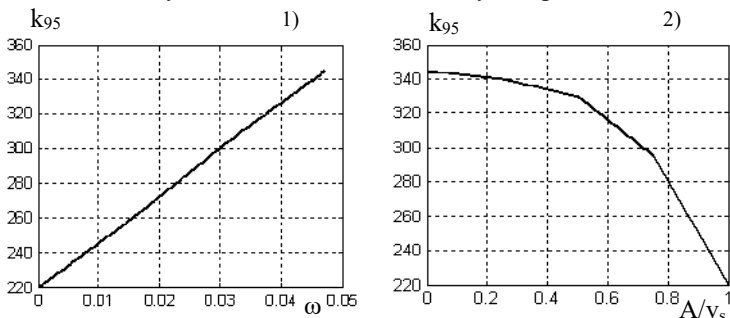


Рис.4. Влияние параметров процесса на время 95%-го осаждения частиц:
 1) влияние частоты колебаний при $A=v_s/4$
 2) влияние амплитуды колебаний при $\omega=0,0472$

Важное значение имеет график рис. 5, показывающий влияние начальной фазы синусоидальной силы на кинетику осаждения. Из него следует, что положительный эффект достигается только тогда, когда массовая сила сначала возрастает, а уж потом убывает. В противоположном случае кинетика осаждения проигрывает случаю постоянной силы.

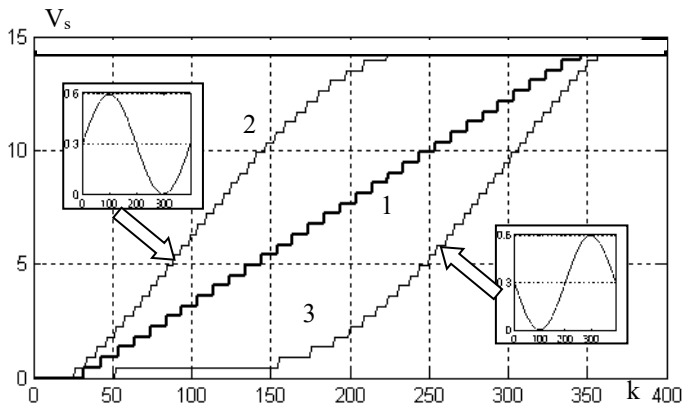


Рис. 5. Влияние фазы колебаний на время 95%-го осаждения частиц

Очевидно, что для практической реализации этого подхода необходимы дальнейшие теоретические, а главное, экспериментальные исследования, но, на наш взгляд, предлагаемое решение не тривиально и заслуживает более детальной проработки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №18-08-00028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Berthiaux, H., Mizonov, V.** Applications of Markov Chains in Particulate Process Engineering: A Review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. V.85, No.6, 2004, pp.1143-1168.
2. **Berthiaux, H., Mizonov, V., Zhukov, V.** Application of the theory of Markov chains to model different processes in particle technology. *Powder Technology*, 157 (2005) 128-137.

ДВУОСНЫЕ ФАЗЫ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЯХ ФЕРРОЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Захлевных А.Н., Краузин П.В.

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет», г. Пермь, Россия

E-mail: anz@psu.ru

Аннотация: Влияние внешнего магнитного поля на ориентационный порядок нематического жидкого кристалла (НЖК), допированного стержнеобразными магнитными наночастицами, изучалось с использованием феноменологической теории Ландау–де Жена. Предложена форма свободной энергии, которая в отсутствие внешнего поля приводит к трем изоморфным решениям для параметров порядка, соответствующих упорядочению магнитных и жидкокристаллических подсистем вдоль трех главных осей. Мы учитываем мягкое сцепление между магнитными наночастицами и НЖК и вычисляем равновесные углы ориентации наночастиц и НЖК при приложении внешнего поля. Показано, что двuosная фаза термодинамически неустойчива в отсутствие внешнего поля, но становится стабильной при действии поля. Изучены температурные и полевые зависимости параметров порядка магнитной и жидкокристаллической подсистем.

Ключевые слова: ферронематик, двuosные фазы, магнитное поле.

BIAXIAL PHASES IN LIQUID CRYSTAL SUSPENSIONS OF FERROPARTICLES IN A MAGNETIC FIELD

Zakhlevnykh A.N., Krauzin P.V.

Perm State University, Perm, Russia

E-mail: anz@psu.ru

Annotation: The effect of an external magnetic field on the orientational order of a nematic liquid crystal (NLC) doped with rod-like magnetic nanoparticles has been studied using Landau–de Gennes phenomenological theory. We have proposed the form of the free energy, which in the absence of an external field leads to three isomorphic solutions for the order parameters, corresponding to alignment of magnetic and liquid-crystalline subsystems along three principal axes. We take into account the soft coupling between magnetic nanoparticles and NLC and calculate the equilibrium orientation angles of nanoparticles and NLC when an external field applied. The theory predicted that the biaxial phase is thermodynamically unstable in the absence of an external field, but becomes stable under the field action. The temperature and the field dependencies of the order parameters of magnetic and liquid-crystalline subsystems have been studied.

Keywords: ferronematic, biaxial phases, magnetic fields.



ЗАХЛЕВНЫХ Александр Николаевич, доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики фазовых переходов Пермского государственного национального исследовательского университета, Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. Автор свыше 150 научных статей. Области научных интересов: физика жидких кристаллов, физика суспензий магнитных частиц в жидких кристаллах, физика фазовых переходов, физика мягких конденсированных сред.



КРАЗУИН Павел Васильевич окончил Пермский государственный университет в 2011 году. В 2016 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. В настоящее время работает доцентом кафедры физики фазовых переходов Пермского государственного национального исследовательского университета.

Рассмотрим разбавленную суспензию вытянутых магнитных частиц в нематическом ЖК (НЖК) как совокупность двух подсистем – бинарную смесь.

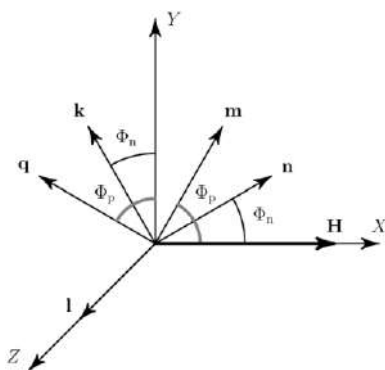


Рис. 1. Система координат

Каждую из компонентов суспензии будем характеризовать тензорным параметром порядка, предполагая для общности систему двуслой [1, 2]:

$$\eta_{nij} = \sqrt{2}\eta_n \left\{ \sin\left(\delta_n + \frac{\pi}{3}\right) \left(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) + \sin\delta_n \left(k_i k_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) \right\},$$

$$\eta_{pij} = \sqrt{2}\eta_p \left\{ \sin\left(\delta_p + \frac{\pi}{3}\right) \left(m_i m_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) + \sin\delta_p \left(q_i q_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) \right\},$$
(1)

где η_n , η_p – скалярные параметры порядка и два набора единичных взаимно-ортогональных векторов \mathbf{n} , $\mathbf{k} = \mathbf{l} \times \mathbf{n}$, \mathbf{l} и \mathbf{m} , $\mathbf{q} = \mathbf{l} \times \mathbf{m}$, \mathbf{l} , причем $\mathbf{l} = (0, 0, 1)$ (см. рис. 1). Величины δ_n и δ_p описывают меры двуслойности тензоров η_{nij} и η_{pij} соответственно.

Согласно теории Ландау, в окрестности фазового перехода (ФП) между упорядоченной (ферронематической) и неупорядоченной (изотропной) фазами плотность свободной энергии может быть записана в виде разложения по степеням тензорных параметров порядка

$$\begin{aligned}
 F &= F_n + F_p + F_{\text{int}} + F_{\text{dia}} + F_{\text{ferro}}, \\
 F_n &= y_n \left\{ \frac{A_n}{2} \eta_{nij} \eta_{nji} - \frac{B_n}{3} \eta_{nij} \eta_{njg} \eta_{ngi} + \frac{C_n}{4} (\eta_{nij} \eta_{nji})^2 \right\}, \\
 F_p &= y_p \frac{A_p}{2} \eta_{pij} \eta_{pji}, \quad F_{\text{int}} = y_n y_p W \eta_{nij} \eta_{pji}, \\
 F_{\text{dia}} &= -y_n \sqrt{\frac{3}{2}} \Delta\chi \frac{\eta_{nij} H_i H_j}{2}, \quad F_{\text{ferro}} = -y_p M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H},
 \end{aligned} \tag{2}$$

где A_n, B_n, C_n, A_p, W – коэффициенты разложения; y_n и $y_p = 1 - y_n$ – объемные доли компонент; $\Delta\chi$ представляет собой анизотропию диамагнитной восприимчивости НЖК; \mathbf{H} – напряженность магнитного поля; M_s – намагниченность насыщения материала наночастицы, \mathbf{m} – единичный вектор намагниченности суспензии.

Слагаемое F_n в выражении (2) представляет собой плотность свободной энергии ЖК подсистемы, F_p описывает ориентационное взаимодействие примесных частиц, F_{int} – энергию ориентационного взаимодействия ЖК и примесной подсистем, F_{dia} – влияние магнитного поля на диамагнитную ЖК подсистему, и вклад F_{ferro} – влияние поля на магнитные частицы. Будем полагать энергию ориентационного сцепления ЖК и магнитной подсистем W отрицательной, что отвечает гомеотропному сцеплению магнитных частиц с ЖК матрицей.

В выражении (2) величина F отсчитывается от свободной энергии изотропной фазы, для которой $\eta_n = \eta_p = 0$.

Обычно в теории Ландау предполагается, что все коэффициенты разложения слабо зависят от температуры, т.е. являются постоянными для данного ЖК, кроме коэффициента A_n при квадратичном инварианте, меняющим знак при температуре абсолютной неустойчивости изотропной фазы T_* (температура Кюри-Вейсса):

$$A_n = a_n (T - T_*), \quad a_n \equiv \left. \frac{\partial A_n}{\partial T} \right|_{T=T_*}.$$

Требование устойчивости системы с конечным параметром порядка приводит к условию $C_n > 0$. Коэффициент B_n считаем положительным, что приводит к устойчивости нематической фазы типа «легкая ось» при температурах ниже точки ФП НЖК-изотропная жидкость.

При $W < 0$ минимуму F_{int} отвечает конфигурация $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$. В случае одноосного упорядочения подсистем, при котором ЖК матрица упорядочена по типу «легкая ось», а ансамбль магнитных частиц – «легкая плоскость», это соответствует гомеотропному сцеплению частиц с ЖК матрицей. Будем полагать анизотропию диамагнитной восприимчивости жидкого кристалла $\Delta\chi > 0$, тогда директор будет стремиться ориентироваться вдоль поля: $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$.

Рассмотрим вначале случай беспримесного ЖК ($y_p = 0$) в отсутствие магнитного поля ($\mathbf{H} = 0$). Плотность свободной энергии (2), с учетом свертка тензора ориентации (1), примет вид

$$F = \frac{A_n}{2} \eta_n^2 - \frac{B_n \cos(3\delta_n)}{3\sqrt{6}} \eta_n^3 + \frac{C_n}{4} \eta_n^4.$$

Равновесные значения параметра порядка η_n и меры двуосности δ_n определяются из условий минимума F . Требование экстремума дает уравнения состояния $\partial F / \partial \eta_n = \partial F / \partial \delta_n = 0$, имеющие решение $\eta_n = 0$ при всех температурах (изотропная фаза), и $\delta_n = \{0, 2\pi/3, 4\pi/3\}$, соответствующие одноосному упорядочению вдоль осей, соответствующих директорам \mathbf{n} , \mathbf{k} и \mathbf{l} .

Температура T_c равновесного ФП между немагнитической и изотропной фазами определяется из условия равенства свободных энергий этих фаз $F = 0$, выполняющегося совместно с уравнениями ориентационного состояния и равна

$$T_c = T_* + \frac{B_n^2}{27a_n C_n}.$$

Обезразмерим температуру и плотность свободной энергии (2) следующим образом

$$t \equiv \frac{T - T_*}{T_c - T_*}, \quad f \equiv \frac{4F}{C_n \eta_{nc}^4}.$$

Введем также обозначения для перемасштабированных параметров порядка и безразмерных коэффициентов разложения свободной энергии

$$\zeta_n \equiv \frac{\eta_n}{\eta_{nc}}, \quad \zeta_p \equiv \frac{\eta_p}{\eta_{nc}}, \quad \psi \equiv \frac{2A_p}{C_n \eta_{nc}^2}, \quad \omega \equiv \frac{4W}{C_n \eta_{nc}^2}, \quad \xi \equiv \frac{4M_s}{\eta_{nc}^2 \sqrt{C_n \eta_{nc} \Delta\chi}}.$$

Здесь параметр ψ описывает относительную роль ориентационного взаимодействия между магнитными частицами; параметр ω – относительную роль анизотропного ориентационного сцепления между частицами и ЖК-матрицей; параметр ξ описывает относительную роль ферромагнитного и диамагнитного взаимодействий суспензии с магнитным полем; $\eta_{nc} = 2B_n / (3\sqrt{6}C_n)$ – скачок параметра порядка чистого ЖК в отсутствие

магнитного поля. Выбирая единицу измерения напряженности магнитного поля

$$h \equiv H \sqrt{\frac{\Delta\chi}{C_n \eta_{nc}^3}},$$

выражение для безразмерной плотности свободной энергии (2) суспензии в магнитном поле примет вид

$$\begin{aligned} f = & y_n \left(t \zeta_n^2 - 2 \cos(3\delta_n) \zeta_n^3 + \zeta_n^4 \right) + y_p \psi \zeta_p^2 + y_n y_p \omega \zeta_n \zeta_p D_{\text{int}}(\delta_n, \delta_p, \Phi) - \\ & - 2\sqrt{3} y_n \zeta_n h^2 D_{\text{dia}}(\delta_n, \Phi_n) - y_p \xi \cos \Phi_p h, \\ D_{\text{int}} = & \sin\left(\delta_n - \frac{\pi}{3}\right) \sin\left(\delta_p - \frac{\pi}{3}\right) \cos(2\Phi) + \cos\left(\delta_n - \frac{\pi}{3}\right) \cos\left(\delta_p - \frac{\pi}{3}\right), \\ D_{\text{dia}} = & \sin\left(\delta_n + \frac{\pi}{3}\right) \left(\cos^2 \Phi_n - \frac{1}{3} \right) + \sin \delta_n \left(\sin^2 \Phi_n - \frac{1}{3} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Phi \equiv \Phi_n - \Phi_p$.

Равновесные значения параметров порядка ζ_n, ζ_p , мер двуосности δ_n, δ_p и углов Φ_n, Φ_p между направлением \mathbf{H} и векторами \mathbf{n} и \mathbf{m} соответственно (см. рис. 1), определяются системой уравнений

$$\frac{\partial f}{\partial \zeta_n} = \frac{\partial f}{\partial \delta_n} = \frac{\partial f}{\partial \Phi_n} = \frac{\partial f}{\partial \zeta_p} = \frac{\partial f}{\partial \delta_p} = \frac{\partial f}{\partial \Phi_p} = 0. \quad (4)$$

Степень двуосности ЖК матрицы характеризует величина

$$\beta_n = 1 - 6 \frac{(\eta_{nik} \eta_{njk} \eta_{nji})^2}{(\eta_{nik} \eta_{nki})^3} = \sin^2(3\delta_n).$$

Одноосным структурам соответствуют значения параметра $\delta_n = \pi N/3$ (N – целое число), при которых $\beta_n = 0$. Максимальной двуосности отвечают $\delta_n = \pi(2N+1)/6$, при которых $\beta_n = 1$.

Результаты решения системы уравнений (4) позволяют найти полевые зависимости параметра порядка ЖК матрицы ζ_n и ее степени двуосности β_n ; они представлены на рис. 2 при значении безразмерной температуры $t = 0.5$. Для сравнения, при значении параметров, указанных на рис. 2, температура равновесного ФП ферронематик – изотропная жидкость в отсутствие магнитного поля $t_c = 1.05$. Для представленного решения $\Phi_n = \Phi_p = 0$, а $\delta_n = \delta_p = 2\pi/3$ в случае $h = 0$. Таким образом, в отсутствие магнитного поля имеются решения, отвечающие только одноосным фазам. Однако включение поля делает суспензию двуосной. Как видно из рис. 2, степень двуосности растет по мере увеличения напряженности поля. При некотором значении h степень двуосности β_n достигает своего максимального значения. Это же значение h ограничивает область существования фазы ЖК матрицы, имеющей упорядочение вдоль директора \mathbf{k} .

Устойчивость решений, показанных на рис. 2, исследовалась путем анализа свободной энергии (3): устойчивой фазе отвечает меньшее значение свободной энергии. Зависимости параметра порядка магнитной подсистемы ζ_p и степени ее двуосности β_p от напряженности магнитного поля аналогичны зависимостям для ЖК матрицы (рис. 2).

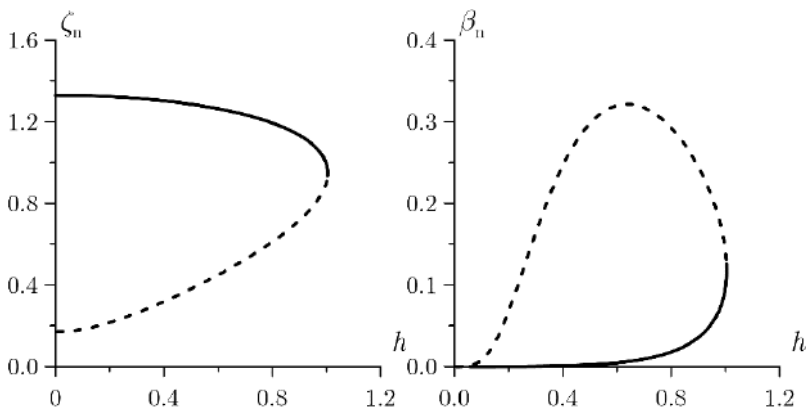


Рис. 2. Зависимость параметра порядка ЖК матрицы ζ_n и ее степени двуосности β_n от безразмерной напряженности магнитного поля h при температуре $t = 0.5$ и значении параметров $y_n = 0.95$, $\omega = -2.0$, $\psi = 1.0$, $\xi = 1.0 \cdot 10^2$. Сплошная кривая соответствует устойчивому решению, штриховая – неустойчивому

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-02-00196).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Alben R.** Liquid crystal phase transitions in mixtures of rodlike and platelike molecules // The Journal of Chemical Physics. 1973. Vol. 59. P. 4299–4304.
2. **Люксютов И.Ф.** Топологическая неустойчивость особенностей на малых расстояниях в нематиках // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 358–360.

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Дюповкин Н.И.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», г. Иваново, Российская Федерация,
E-mail: dean@fzvo.ispu.ru

Аннотация. Воздействие внешних силовых полей приводит к изменению структуры магнитных жидкостей, что проявляется в физических свойствах этого материала. Степень изменения характеристик определяется параметрами внешнего воздействия и условиями взаимодействия компонентов магнитной жидкости. Рассмотрена роль ориентационного и концентрационного изменения структуры магнитных жидкостей в динамике диэлектрической проницаемости. Отмечено, что магнитные жидкости относятся к синергетическим материалам, которые изменяют структуру в соответствии с условиями исследований и эксплуатации.

Ключевые слова: магнитная жидкость, синергетические процессы, диэлектрическая проницаемость, магнитное поле, синергетические материалы.

SYNERGETIC PROCESSES IN MAGNETIC FLUIDS

Dyupovkin N.I.

Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russian Federation,
E-mail: dean@fzvo.ispu.ru

Abstract. The influence of external force fields leads to a change in the structure of magnetic fluids, which is manifested in the physical properties of this material. The degree of change in the characteristics is determined by the parameters of external action and the conditions of interaction of the magnetic fluid components. The role of orientation and concentration changes in the structure of magnetic fluids in the dynamics of dielectric constant is considered. It is noted that magnetic fluids are synergetic materials that change the structure in accordance with the conditions of research and operation.

Key words: magnetic fluid, synergetic processes, permittivity, magnetic field, synergetic materials.

ДЮПОВКИН Николай Иванович, окончил Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина (ИГЭУ) в 1977 г., в 1987 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук. Декан факультета заочного и вечернего обучения ИГЭУ.

Материалы изменяющие свои свойства в соответствии с условиями работы повышают эффективность работы технических систем. Снижение энергозатрат в магнитожидкостных устройствах и увеличение срока эксплуатации узлов трения в режиме избирательного переноса подтверждают перспективность изучения и разработки систем, которые могут структурироваться в соответствии с условиями эксплуатации. Силовое

воздействие электромагнитного поля на частицы используется в разделении и очистке гетерогенных жидких и газообразных систем, сепарации порошков, в устройствах с магнито- и электроуправляемыми материалами, при нанесении покрытий и т.п. Исключение промежуточного звена при преобразовании энергии и высокая селективность управления в результате непосредственного взаимодействия компонентов с управляющим полем повышает экономичность технологического оборудования и изделий. В связи с этим актуальным является изучение динамики структурирования гетерогенных систем в электромагнитном поле.

Структурирование МЖ в магнитном поле проявляется в кривой намагничивания, реологических и электрических характеристиках.

Но только последние позволяют исследовать динамику изменения взаимного расположения частиц в зависимости от параметров внешнего поля.

Но электрические явления в неполярных жидкофазных системах, по сравнению с теми же явлениями в водных средах, изучены мало. Следствием этого является отсутствие единой концепции, объясняющей нелинейные эффекты в неводных гетерогенных системах (двойной электрофорез, межэлектродное сжатие суспензии, межэлектродная циркуляция и образование цепочек). Объяснение особенностей поведения таких систем необходимо связывать с явлениями характерными для низкопроводящих жидкофазных систем, прежде всего с эффектом образования в электрическом поле объемного заряда у проводящей (полупроводящей) поверхности, который наблюдается в экспериментах.

Исследование электрических свойств магнитных жидкостей (МЖ) позволяет получить дополнительную информацию о динамике электрокинетических явлений в коллоидах за счет управления структурой системы внешним магнитным полем. Кроме того, данные работы формируют базу для разработки методов контроля концентрированных МЖ. Оценить устойчивость данных систем можно только по параметрам, связанным с динамикой изменения структуры при внешнем силовом воздействии: магнитореологическому, акустическому и магнитоэлектрическому эффектам. Использование оптических методов затруднено, т.к. концентрированные МЖ в объеме непрозрачны, а диаметр частиц меньше длины оптической волны.

Используемые дисперсионные среды (керосин, кремний-органические соединения, алкарен) по электрическим характеристикам можно отнести к неполярным жидким диэлектрикам, диэлектрическая проницаемость (ϵ_r) которых при 20°C находится в диапазоне 2,09 – 2,42. Электропроводность (σ), определенная на постоянном электрическом токе, для дисперсионных сред не превышает $5 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ М}^{-1}$. ПАВ, используемый для стабилизации дисперсной фазы, $\epsilon_r = 2.93$ и

$\sigma = 3 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ М}^{-1}$. Для этих компонентов МЖ отсутствует дисперсия диэлектрической проницаемости в диапазоне частот электрического поля от 0,1 до 100 кГц.

Экспериментально полученные значения ϵ_r для смеси: дисперсионная среда - ПАВ в зависимости от объемной концентрации ПАВ соответствуют неравенству Винера [1], т.е. все значения укладываются в диапазон

$$1 / \sum_{i=1}^{i=m} (C_i / \epsilon_{r_i}) \leq \epsilon_{r_i}^* \leq \sum_{i=1}^{i=m} C_i \epsilon_{r_i}$$

где $\epsilon_{r_i}^*$ – эффективная диэлектрическая проницаемость смеси; ϵ_{r_i} – диэлектрическая проницаемость компонентов смеси; C_i – объемные концентрации компонентов в смеси; m – число компонентов в смеси.

Для расчета диэлектрической проницаемости статистических смесей, т.е. систем в которых компоненты располагаются в пространстве хаотически, используется формула Лихтенкера (логарифмический закон смешения):

$$\lg \epsilon_{r_i}^* = C_1 \lg \epsilon_{r_1} + C_2 \lg \epsilon_{r_2}$$

Индексы 1 и 2 соответствуют компонентам смеси. Система дисперсионная среда-ПАВ компонентов МЖ является статистической смесью. Диэлектрическая проницаемость такой системы не превышает значений наиболее поляризуемого компонента, каким является ПАВ. Введение в систему ПАВ-дисперсионная среда частиц магнетита ведет к увеличению поляризуемости коллоида. Дисперсная фаза Fe_3O_4 по своим электрическим характеристикам относится к полупроводникам [2]. Диэлектрическая проницаемость систем с проводящими включениями, рассчитанная по формуле Брюггемана [1], для МЖ на основе керосина составила 3,25. Расчет проведен с учетом диэлектрической проницаемости смеси ПАВ-дисперсионная среда и объемной концентрации дисперсной фазы. В связи с тем, что магнетит – полупроводник, а ПАВ в системе находится в связанном состоянии – ϵ_r МЖ должна быть меньше расчетной, но экспериментальные данные, полученные для данных образцов, превышают их. Следовательно, описать поляризационные процессы в МЖ исходя только из параметров компонентов невозможно. Кроме того, при рассмотрении поляризационных процессов в статистических и матричных системах не учитывалось пространственное расположение компонентов, за исключением эффекта перколяции.

Для МЖ, что видно из экспериментальных данных [3,4], имеется явная зависимость диэлектрической проницаемости от величины и времени воздействия магнитного поля (магнитоэлектрических эффект), т.е. ϵ_r связана с пространственным расположением компонентов.

Экспериментальные исследования МЖ в однородном магнитном и электрическом поле подтверждают рост диэлектрической проницаемости. Наложение градиентного магнитного поля при сохранении однородности электрического приводит к неоднозначности зависимости диэлектрической проницаемости от магнитного поля. Зонное рассмотрение диэлектрической проницаемости МЖ в градиентном магнитном поле выявляет различную временную динамику этой величины при фиксированном значении магнитного поля. Эти и ранее полученные результаты подтверждают наличие синергетических процессов в МЖ при воздействии как электрического, так и магнитного полей.

В [5] отмечается, что влияние дисперсной фазы на распределение потенциала и, соответственно, на величину индуцированного диполя определяется величинами объемной и поверхностной проводимости дисперсной фазы. Помещенная во внешнее электрическое поле частица поляризуется, поэтому ее следует рассматривать как биполярный электрод. Соответственно можно выделить анодную и катодную полуповерхности. Возникающие потоки приводят к положительной электризации дисперсионной среды, прилегающей к катодной полуповерхности, и отрицательную - в окрестности анодной полуповерхности. Кинетика диффузионных потоков зависит от строения стабилизирующего объема и дисперсионной среды. В связи с тем, что примесные заряды постоянно присутствуют в дисперсионной среде МЖ, кроме того, при получении магнитной дисперсной фазы и ее стабилизации используются соли железа и полярные вещества, молекулы которых могут оставаться в объеме стабилизирующего слоя, как в случае электростерической стабилизации [6], то миграционный механизм поляризации является основным для МЖ.

Экспериментальные данные показывают, что необходимо учитывать объем стабилизирующих оболочек, в состав которых входят молекулы дисперсионной среды [7]. Только с этой позиции можно объяснить разную динамику изменения диэлектрической проницаемости в постоянном магнитном поле образцов, отличающихся только дисперсионной средой.

О влиянии строения стабилизирующего объема на электрические свойства МЖ свидетельствуют их концентрационные характеристики, которые имеют экстремум как для электропроводности [3,8], так и для диэлектрической проницаемости [7]. В зависимости от длины молекул ПАВ и дисперсионной среды для МЖ различна оптимальная объемная концентрация дисперсной фазы, т.к. при малой концентрации молекулы ДС, которые не взаимодействуют со стабилизирующей оболочкой, будут оттекать из образца при воздействии градиентного магнитного поля, а при превышении ее - вязкость МЖ резко будет возрастать с дальнейшим

ростом концентрации за счет усиления взаимодействия стабилизирующих оболочек.

Процессы самоорганизации в МЖ характерны для синергетических систем [9,10]. Синергетические системы: состоят из очень большого числа взаимодействующих подсистем; являются открытыми; изменение структурирующих параметров приводит к образованию качественно новых состояний в макроскопических масштабах. Они обладают способностью перехода от однородного состояния покоя в одно из возможных неоднородных динамических состояний и характеризуются колебательными процессами разных типов.

В МЖ самоорганизация происходит не только при воздействии магнитного поля, но и при изменении величины электрического поля.

Вольтамперные характеристики магнитоуправляемых коллоидов на основе неполярных сред нелинейны, величина тока зависит от экспозиции системы в поле. При достижении критической напряженности поля наблюдается осцилляция тока. Дальнейший рост напряженности ведет к сокращению периода осцилляции. Переход от монотонной зависимости к динамически устойчивым структурам характерен для самоорганизующихся систем. При смене полярности на временной зависимости электрического тока наблюдается экстремум, что связано с образованием устойчивых объемных зарядов на границе раздела фаз[8].

Наблюдаемые процессы самоорганизации, т.е. согласования структуры с параметрами внешнего поля позволяют отнести МЖ к синергетическим материалам (синматам).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
2. Справочник по электротехническим материалам. / Под ред. Ю.В. Корицкого и др. Т.3. – Л.: Энергия, 1976. – 896 с.
3. Фертман В.Е. Магнитные жидкости. – Минск: Вышэйшая школа, 1988. – 184 с.
4. Дюповкин Н.И., Митькин Ю.А., Орлов Д.В. Разработка методов неразрушающего контроля качества феррожидкостей // Магнитная гидродинамика. – 1982. – N 4. – С. 113–116.
5. Духин С.С., Эстрела–Льопис В.Р., Жолковский Э.К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. Киев: Наукова думка, 1985. – 288 с.
6. Непер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир, 1986. – 487 с.
7. Дюповкин Н.И. Диэлектрическая проницаемость магнитных жидкостей в магнитном поле // Коллоидный журнал. – 1995. – т. 57. – N 4. – С. 476–479.
8. Дюповкин Н.И. Электропроводность магнитных жидкостей // Коллоидный журнал. – 1995. – т. 57. – N5. – С. 666 – 669.
9. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. – М.: Мир, 1989. – 356 с.
10. Хакен Г. Синергетика. – М.: Мир, 1980. – 410 с.
11. Шаповалов В.И. Основы теории упорядочения и самоорганизации. М.: Фирма «Испо–Сервис», 2005. 296 с.

ЭНТРОПИЙНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СМЕСИ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Жуков В.П.¹, Осипов Д.А.¹, Огурцов А.В.¹, Otwinowski H.²

¹ ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,

153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34, Российская Федерация
Факс: (4932)385701; E-mail: zhukov-home@yandex.ru

² Institute of Thermal Machinery, Czestochowa University of Technology,
Armii Krajowej 21, 42-201, Czestochowa, Poland
E-mail: henryk_ot@go2.pl

Аннотация: На основе дискретных аналогов уравнения Больцмана представлена модель кинетики совмещенных процессов измельчения и классификации смеси разнородных тонкодисперсных материалов. Процесс собственно измельчения компонентов смеси частиц описан в рамках энтропийного подхода. Проверка адекватности модели выполнена по результатам совместного измельчения в струйной мельнице кипящего слоя смеси при разном содержании в ней исследуемых компонентов. На основе расчетного анализа предложена методика выбора параметров процесса для эффективной очистки целевого компонента смеси.

Ключевые слова: уравнение Больцмана, энтропийное моделирование, селективное измельчение, классификация, совмещенные процессы, струйная мельница, дисперсный материал, смесь компонентов, степень очистки.

ENTROPIC MODELING OF GRINDING OF FINE DISPERSED MATERIALS MIXTURE

Zhukov V.P.¹, Osipov D.A.¹, Ogurtsov A.V.¹, Otwinowski H.²

¹ Ivanovo State Power Engineering University, 153003, Ivanovo,
Rabfakovskaya 34, Russian Federation

Fax: (4932)385701; E-mail: zhukov-home@yandex.ru

² Institute of Thermal Machinery, Czestochowa University of Technology,
Armii Krajowej 21, 42-201, Czestochowa, Poland E-mail: henryk_ot@go2.pl

Abstract: A model of kinetics of joint grinding and classification of fine dispersed dissimilar particulate solids based on the Boltzmann equation is presented. The grinding process of a mixture as such is described in the scope of the entropic approach. Validation of the model was done at a fluidized bed jet mill for different proportion of the components in the mixture. A method to choose the process parameters for effective purification of the target component based on numerical experiments with the model is proposed.

Key words: Boltzmann equation, entropic modeling, selective grinding, classification, combined processes, jet mill, dispersed material, mixture of components, purification degree.

ЖУКОВ Владимир Павлович – заведующий кафедрой прикладной математики ИГЭУ, д.т.н., профессор, член ряда диссертационных советов по защите кандидатских и докторских диссертаций. Является научным руководителем и исполнителем ряда международных проектов по новым методам математического моделирования процессов в дисперсных средах.

ОСИПОВ Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры прикладной математики ИГЭУ. Имеет более 7 публикаций различного уровня, 3 свидетельства о регистрации программ на ЭВМ.

ОГУРЦОВ Антон Валерьевич – доцент кафедры прикладной математики ИГЭУ, к.т.н. Специалист в области моделирования гетерогенных процессов в дисперсных средах, имеет многочисленные публикации по этой проблематике.

OTWĪNOWSKI Henryk (Отвиновски Хенрик) – доктор технических наук, профессор, Institute of Thermal Machinery, Czestochowa University of Technology, Польша. Специалист в области механической технологии переработки дисперсных материалов. С 2010 г. совместно с В.П. Жуковым развивает научное направление «Применение дискретных аналогов уравнения Больцмана в химической инженерии».

Совместное измельчение компонентов разной прочности приводит к тому, что частицы более прочного компонента после измельчения оказываются более крупными по сравнению с частицами менее прочного компонента смеси. Классификация частиц такой смеси по крупности позволяет обогатить целевым компонентом готовый продукт. Обоснованный выбор технологических условий для эффективного разделения смеси разнопрочных компонентов является актуальной задачей, стоящей перед энергетической и смежными отраслями промышленности.

Целью данного исследования является разработка математического описания процесса селективного измельчения смеси разнопрочных материалов для определения путей и условий их эффективного разделения.

Для достижения поставленной цели последовательно решаются следующие задачи:

- разработка математической модели селективного измельчения на основе дискретных аналогов уравнения Больцмана;
- проведение экспериментальных исследований измельчения смеси разнопрочных компонентов в струйной мельнице кипящего слоя;
- идентификация разработанной математической модели с использованием полученных экспериментальных результатов;
- выполнение расчетных исследований процесса селективного измельчения в струйной мельнице кипящего слоя.

Предметом исследования является энтропийное описание селективного измельчения разнопрочных компонентов, объектом исследования – струйная мельница кипящего слоя, в которой эти процессы реализуются.

Выбор в качестве объекта исследования струйных мельниц кипящего слоя [1–4] объясняется, с одной стороны, их широким использова-

нием во многих отраслях промышленности, а, с другой стороны, возможностью совмещения в одном аппарате как измельчения компонентов смеси, так и классификации разрушенных частиц по крупности для их эффективного разделения.

На рис. 1, а представлена схема организации подвода в мельницу и отвода из нее потоков газа и дисперсного материала. Исходная смесь разнопрочных компонентов (П) и воздух (В) подаются в размольную камеру в таком соотношении, которое обеспечивает формирование в размольной камере кипящего слоя. За счет столкновения частиц между собой и со стенками аппарата происходит их измельчение. Измельченные частицы разной крупности выносятся потоком воздуха из слоя в гравитационную ступень классификатора, которая расположена над кипящим слоем. После гравитационной классификации крупные зерна возвращаются в слой, а мелкие частицы выносятся воздухом в следующую, центробежную ступень классификатора. В рамках данного исследования помольной установки, работающей в периодическом режиме, центробежная ступень классификации при моделировании не учитывается, так как практически весь материал после этой ступени возвращается в кипящий слой.

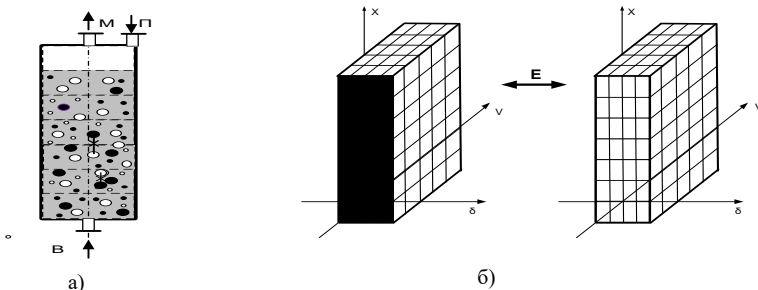


Рис. 1. Модельное представление измельчения частиц разнопрочных компонентов смеси в кипящем слое (а), и структура расчетного пространства для описания измельчения компонентов смеси в мельнице кипящего слоя (б). В–подача воздуха, П–подача исходного продукта, М–выход с воздухом мелкого продукта разделения

Для описания кинетики селективного измельчения и оценки эффективности обогащения целевого продукта разработана математическая модель, построенная на основе кинетического уравнения Больцмана [5], которое в последнее время широко используется для описания различных процессов в химической инженерии [5-6]:

$$\mathbf{f}'_t + (\mathbf{v}\mathbf{f})'_x + (\mathbf{a}\mathbf{f})'_v = (\mathbf{f}'_c)_t, \quad (1)$$

где f – искомая плотность распределения вещества по расчетному пространству, a – ускорение, v – скорость, f_c – источниковый член уравнения, описывающий внешние потоки и переходы частиц между фракциями при измельчении.

Для решения уравнения (1) используется ранее разработанный матричный метод [7], в котором непрерывная плотность распределения вещества заменяется дискретным ее представлением по выделенным ячейкам расчетного пространства. Многомерное расчетное пространство для этого преобразуется в одномерную цепь ячеек, искомая плотность распределения вещества по ячейкам представляется одномерным вектором $\mathbf{f} = \{f_i\}$, где индекс i показывает номер элемента. Указывая для каждой ячейки адреса ячеек, в которые возможен переход, и вероятности этих переходов p_{ij} , эволюция состояния системы во времени описывается выражением

$$f_i^{k+1} = \sum_j p_{ij} f_j^k, \quad (2)$$

где k – номер шага по времени.

При построении модели селективного измельчения смеси разнопрочных компонентов искомая плотность определяется отдельно для каждого компонента. Предложенный механизм описания взаимодействия частиц компонентов проиллюстрирован на рис. 1,б, где для двух компонентов смеси показаны два расчетных пространства, между которыми стрелками указана возможность обмена энергией (E). В качестве определяющих координат для описания процессов в размольной камере выбраны размер частиц δ , скорость движения частиц v и высота частиц в слое x . Использование при моделировании двух отдельных трехмерных расчетных пространств означает по существу введение в расчетное пространство новой, четвертой координаты, вдоль которой в рассматриваемом случае откладывается номер компонента смеси.

В рамках разработанного ранее метода моделирования на основе дискретных моделей уравнений Больцмана [7] для проведения расчетов согласно (2) необходимо определить вероятности перехода вещества между ячейками выбранного расчетного пространства. Рассмотрим порядок определения этих вероятностей для селективного измельчения материала в размольной камере.

Существующие модели селективного измельчения [8-9] позволяют описывать измельчение только одного компонента. При измельчении двух компонентов моделируется, как правило, их отдельное и независимое друг от друга измельчение. Такое независимое описание измельчения для каждого компонента приводит [8] к существенной погрешности

в результатах расчета. Для учета взаимного влияния одного компонента на кинетику измельчения другого вводится свое расчетное пространство для обоих компонентов (рис. 1,б). Между этими расчетными пространствами разрешается обмен энергией, но запрещается обмен веществом.

При построении модели селективного измельчения смеси разнопрочных компонентов искомая плотность определяется отдельно для каждого компонента. Для оценки энергии разрушения считается, что энергия разрушения частиц при ударе пропорциональна диссипации энергии [9]. Для определения суммарной энергии, которая подводится к i -ой фракции при ее взаимодействии с другими частицами, необходимо просуммировать данную энергию по тем классам крупности (ячейкам), которые взаимодействуют с наблюдаемой частицей. При известном подводе энергии к материалу вид функции разрушения [8] находится с использованием принципа максимума информационной энтропии [8, 10] в виде:

$$p_{ij} = e^{\mu_j c_{ij}} / \sum e^{\mu_j c_{ij}}, \quad (2)$$

где μ_j – коэффициент, значение которого находится из баланса энергий [10], e_{ij} – удельная энергия, необходимая для разрушения частиц класса j до размера частиц класса i , определяемая в соответствии с энергетическим законом измельчения Риттингера [8]:

$$e_{ij} = C_R (1/\delta_i - 1/\delta_j), \quad (3)$$

здесь C_R – коэффициент в энергетическом законе Риттингера, значение которого обуславливается прочностными свойствами компонента.

Представленные выражения для вероятностей переходов при измельчении (2) для смеси двух разнопрочных компонентов совместно с вероятностями переходов частиц при движении в размольной камере [9] представляют замкнутое математическое описание селективного измельчения смеси.

Для проведения идентификации и проверки адекватности предложенной модели проведены экспериментальные исследования процесса селективного измельчения смеси разнопрочных компонентов в струйной мельнице кипящего слоя. Исследования проводились в лаборатории политехнического института г. Ченстохова (Польша) в рамках межвузовского договора о международном сотрудничестве.

Целью проведения экспериментальных исследований процесса селективного измельчения в струйной мельнице кипящего слоя является определение изменения гранулометрического состава измельченного материала при различном содержании компонентов в бинарной смеси. Исследование кинетики процесса проводились в периодическом режиме, который обеспечивался периодической загрузкой и выгрузкой материала, с одной стороны, и за счет

выбора таких режимных параметров работы центробежной ступени классификатора, при которых практически весь материал после классификации возвращался в размольную камеру, с другой стороны. Исследование и описание собственно процесса классификации в центробежной ступени в модели не проводилось, так как эта ступень была выключена по материалу из технологического процесса.

В ходе экспериментальных исследований процесса селективного измельчения варьировались следующие параметры: процентное содержание компонентов в смеси при постоянной суммарной массе загрузки смеси в мельницу. Измельчение проводилось в периодическом режиме в течение заданного периода времени, продолжительность которого во всех опытах составила 180 с; масса загрузки смеси в мельницу – 1 кг; давление рабочего воздуха – 150 кПа. При проведении каждого опыта мельничный продукт после выгрузки из мельницы подвергался гранулометрическому анализу.

Результаты проведенных экспериментальных исследований совместного измельчения анализируемых материалов приведены на рис. 2 в виде интегральных кривых распределения частиц по крупности.

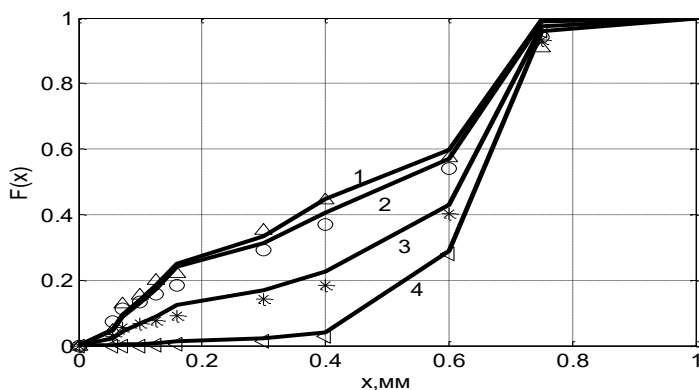


Рис. 2. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) гранулометрические составы продуктов измельчения в виде прохода через контрольное сито от размера этого сита при разном содержании кварцевого песка в бинарной смеси: 1–0; 2–20; 3–60; 4–100%

Результаты проведенных расчетных исследований кинетики измельчения в рамках предложенной математической модели также приведены на рис. 2. Идентификация модели выполнена по результатам раздельного измельчения компонентов бинарной смеси, которые соответствуют на рис. 2 кривым 1 и 4. В качестве параметра идентификации найдены коэффициенты C_R в энергетическом законе измельчения Риттингера [8], который характеризует прочностные свойства компонентов. Идентификация

выполнялась посредством минимизации рассогласования результатов расчетных и экспериментальных исследований. При проведении вычислений расчетное пространство для каждого компонента представлено трехмерным массивом ячеек, дискретные значения фазовых координат которого задаются векторами:

$$x = [0,1 \ 0,2 \ 0,3 \ 0,4 \ 0,5 \ 0,6 \ 0,7 \ 0,8], \text{ м};$$

$$v = [-2,8 \ -2,1 \ -1,4 \ -0,7 \ 0,01 \ 0,7 \ 1,4 \ 2,1 \ 2,8 \ 3,5], \text{ м/с};$$

$$\delta = [56 \ 71 \ 100 \ 125 \ 160 \ 300 \ 400 \ 600 \ 750 \ 1020 \ 1600], \text{ мкм}.$$

Расчеты, выполненные в рамках предложенного подхода, позволили определить значение параметров идентификации, используя данные по раздельному измельчению компонентов. Отношение найденных параметров идентификации (коэффициентов в энергетическом законе Риттингера для сахарного C_{R1} и кварцевого C_{R2} песка) составило $C_{R1}/C_{R2} = 3,33$. Экспериментальные данные по разрушению промежуточных составов смеси, представленные на рис. 2 кривыми 2 и 3, использовались для проверки адекватности предложенной модели селективного измельчения. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных, приведенные на рис. 2, показывает удовлетворительное качество описания реального процесса предложенной моделью, позволяющей с приемлемой для инженерных расчетов точностью описывать процесс селективного измельчения смеси разнопрочных компонентов. При этом среднее значение отклонения расчетных и экспериментальных данных, используемых при проверке адекватности модели, составило менее 1%.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволили развить концепцию моделирования совмещенных процессов на основе дискретных аналогов уравнения Больцмана для описания селективного измельчения смеси разнопрочных компонентов. Расчетный анализ показал, что использование подхода энтропийного моделирования измельчения смеси с приемлемой для инженерных расчетов точностью описывает процесс селективного измельчения смеси разнопрочных компонентов, что позволяет проводить оценку возможности обогащения компонентов и определять оптимальные условия процесса разделения данных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukunaka T., Golman B., Shinohara K. Batch grinding kinetics of Ethenzamide particles by fluidized-bed jet-milling. *International Journal of Pharmaceutics*. 2006. 311. p. 89-96.
2. Otwinowski H., Zhukov V., Wyleciał T., Belyakov A., Górecka-Zbrońska A. Research and modeling of processes in the fluidized bed opposed jet mill. *Technical Sciences*. 2014. vol. 17. N. 4. p. 381-390.

3. Жуков В.П., Otwinowski H., Беляков А.Н., Urbaniak D. Описание процессов измельчения и классификации сыпучих материалов на основе уравнения Больцмана. Вестник ИГЭУ. 2011. N 1. С.108.
4. Беляков А.Н., Жуков В.П. Влияние режимных и конструктивных параметров на эффективность аэродинамической классификации. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 108-111.
5. Веденяпин В.В. Кинетическое уравнение Больцмана и Власова. М.: Физматлит. 2001. 112 с.
6. Aristov V.V., Rovenskaya O.I. Application of the Boltzmann kinetic equation to the eddy problems. Computers and Fluids, 2011, 50, p. 189-198.
7. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Расчет многомерных совмещенных процессов измельчения, классификации в сыпучих средах» № 2010612671 от 19 апреля 2010 года. Авторы: Беляков А.Н., Жуков В.П., Власюк А.А., Барочкин А.Е.
8. Mizonov V.E., Zhukov V.P., Bernotat S. Simulation of Grinding: New Approaches. ISPU Press. Ivanovo. 1997. 108 p.
9. Жуков В.П., Мизонов В.Е., Беляков А.Н. . Обобщение кинетического уравнения Больцмана для описания совмещенных процессов измельчения и классификации. Вестн. ИГЭУ. 2013. Вып. 6. С. 86-89.
10. Zhukov V., Mizonov V., Filitchev P., Bernotat S. The modelling of grinding process by means of the principle of maximum entropy. Powder Technology. 1998.V. 95. P. 248.

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И КОЛЛОИДНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ,
ПРОЦЕССЫ АГРЕГАЦИИ**

РАВНОВЕСНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АНСАМБЛЯ СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С УЧЕТОМ МЕЖЧАСТИЧНОГО МАГНИТОДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Иванов А.О., Елфимова Е.А.

^aФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация,
E-mail: Alexey.Ivanov@urfu.ru¹

Аннотация: Для расчета статических магнитных свойств ансамбля однородно намагниченных сферических наночастиц, взаимодействующих посредством межчастичного магнитного диполь-дипольного взаимодействия, использован теоретический подход, известный как «модифицированная теория среднего поля 1-го порядка» (МТСП-1). Частицы рассматриваются как суперпарамагнитные, соответственно учитывается Неелевское вращение магнитных моментов внутри частиц. Получены дипольные поправки МТСП-1 для законов намагничивания текстурированных и случайных насыпок наночастиц при различных распределениях осей легкого намагничивания.

Ключевые слова: феррожидкости, магнитные жидкости, суперпарамагнитные наночастицы, обездвиженные магнитные наночастицы, межчастичное диполь-дипольное взаимодействие.

EQUILIBRIUM MAGNETIC PROPERTIES OF AN ENSEMBLE OF SUPARPARAMAGNETIC NANOPARTICLES WITH ACCOUNT FOR INTERPARTICLE MAGNETODIPOLE INTERACTION

Ivanov A.O., Elfimova E.A.

^aUral Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation,
E-mail: Alexey.Ivanov@urfu.ru¹

Abstract: Theoretical approach, known as the 1-st order modified mean-field model (MMF-1), is used for calculating the static magnetization law of an ensemble of uniformly magnetized spherical nanoparticles, interacting within the magnetic dipole-dipole interaction. Particles are considered to be superparamagnetic ones, so the Neel rotation of the magnetic moment inside the particle is taken into account. Dipolar MMF-1 corrections are obtained to the magnetization laws for the cases of textured and randomly distributed particle easy axes.

Key words: ferrofluids, magnetic fluids, superparamagnetic nanoparticles, immobilized magnetic nanoparticles, interparticle dipole-dipole interaction.



ИВАНОВ Алексей Олегович окончил Уральский государственный университет им. А.М. Горького в 1984 г. С 1986 г. он работает преподавателем и научным сотрудником в УрГУ. В 1998 г. им защищена докторская диссертация по теме «Фазовое расслоение магнитных жидкостей». В настоящее время он является заместителем проректора по науке Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, профессором.



ЕЛФИМОВА Екатерина Александровна окончила математико-механический факультет Уральского государственного университета им. А.М. Горького в 2000 году. В 2016 году защитила докторскую диссертацию на тему «Статистическая термодинамика и физические свойства магнитных жидкостей: роль многочастичных корреляций». В настоящее время является заведующей кафедрой теоретической и математической физики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию равновесного магнитного отклика ансамбля суперпарамагнитных наночастиц с учетом межчастичного магнитного диполь-дипольного взаимодействия в рамках, так-называемого, «модифицированной теории среднего поля 1-го порядка» [1]. Материал магнитных частиц рассматривается как обладающий одноосной магнитной анизотропией.

Макроскопический образец с ансамблем наночастиц, числовая концентрация которых обозначается ρ , имеет форму сильно вытянутого цилиндра, вдоль длинной оси Oz которого приложено однородное статическое магнитное поле $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{h}}$, $\hat{\mathbf{h}} = (0; 0; 1)$. Такая форма образца позволяет пренебречь эффектами размагничивания и считать, что внутреннее магнитное поле в образце совпадает со значением внешнего поля \mathbf{H} . Направление магнитного момента \mathbf{m}_i случайной i -й частицы и направление оси легкого намагничивания описываются единичными векторами $\hat{\mathbf{m}}_i = \mathbf{m}_i/m_i$ и $\hat{\mathbf{n}}_i$.

Гамильтониан ансамбля включает энергию Нееля магнитной анизотропии U_N , энергию Зеемана взаимодействия магнитного момента с магнитным полем U_m , межчастичное отталкивание твердых сфер U_{HS} , препятствующее взаимопроникновению частиц, и межчастичное магнитное диполь-дипольное взаимодействие U_d :

$$\begin{aligned}
 U_N(i) &= -Kv_m (\hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{m}}_i)^2, \\
 U_m(i) &= -\mu_0(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}) = -\mu_0 m H (\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{h}}), \\
 U_d(ij) &= \frac{\mu_0 m^2}{4\pi k_B T} \frac{(\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{m}}_j) - 3(\hat{\mathbf{m}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{m}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})}{r_{ij}^3}.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Здесь K есть константа магнито-кристаллографической анизотропии; v_m есть объем магнитного зерна наночастицы; μ_0 является магнитной проницаемостью вакуума; $k_B T$ имеет смысл тепловой энергии; а вектор \mathbf{r}_{ij} соединяет центры частиц с номерами i и j . Энергия магнитной анизотропии (1) описывает факт того, что суперпарамагнитное вращение магнитного момента внутри частицы происходит в условиях необходимости преодоления потенциального барьера. Параллельность векторов $\hat{\mathbf{m}}_i$ и $\hat{\mathbf{n}}_i$ соответствует энергетически выгодным состояниям в потенциальных минимумах. Перпендикулярность этих векторов означает наиболее энергетически невыгодное состояние.

Для вычисления намагниченности M ансамбля и начальной магнитной восприимчивости χ мы используем теоретический подход МТСП-1 [1]. Основная идея заключается в следующем. Все магнитные наночастицы создают совокупное магнитное поле дипольного типа, и это усредненное дипольное поле действует на каждый магнитный момент дополнительно к ориентационному воздействию внешнего магнитного поля. Результаты вычисления зависят от трех безразмерных параметров рассматриваемой системы: относительная высота потенциального барьера $\sigma = K v_m / k_B T$ внутри частиц; параметр Ланжевена $\alpha = \mu_0 m H / k_B T$, который может рассматриваться также в качестве безразмерной напряженности внешнего магнитного поля; и магнитная восприимчивость Ланжевена $\chi_L = \mu_0 \rho m^2 / 3 k_B T$ идеального парамагнитного газа невзаимодействующих частиц.

Для случаев предельно магнито-мягкого материала частиц ($\sigma \rightarrow 0$) и феррожидкости, сохраняющей как неелевские, так и броуновские вращательные степени свободы, вычисления приводят к известному результату МТСП-1 [1]:

$$\begin{aligned} M &= M_\infty L(\alpha_e), & \alpha_e &= \alpha + \chi_L L(\alpha), \\ M_\infty &= \rho m, & L(\alpha) &= \coth \alpha - 1/\alpha, \\ & & \chi &= \chi_L (1 + \chi_L/3), \end{aligned} \quad (2)$$

который не зависит от величины энергии магнитной анизотропии σ . Здесь α_e имеет смысл эффективного магнитного поля, действующего на каждый магнитный момент.

Для ансамблей обездвиженных частиц (насыпок частиц), равномерно распределенных внутри объема образца и имеющих текстурирование осей легкого намагничивания в направлении, параллельном приложенному магнитному полю, $\hat{\mathbf{n}}_i \parallel \hat{\mathbf{h}} = (0; 0; 1)$, получаем:

$$M_{||} = M_\infty \frac{R_2(\alpha_{||}, \sigma)}{R_1(\alpha_{||}, \sigma)}, \quad \alpha_{||} = \alpha + \chi_L \frac{R_2(\alpha, \sigma)}{R_1(\alpha, \sigma)}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
 R_1(\alpha, \sigma) &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp(\sigma t^2 + \alpha t) dt , \\
 R_2(\alpha, \sigma) &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp(\sigma t^2 + \alpha t) t dt , \\
 \chi_{\parallel} &= \chi_L A_{\parallel}(\sigma) [1 + \chi_L A_{\parallel}(\sigma)/3] , \\
 A_{\parallel}(\sigma) &= \frac{3}{2\sigma} \left[\frac{\exp(\sigma)}{R(\sigma)} - 1 \right] , \\
 R(\sigma) &\equiv R(0, \sigma) = \int_0^1 \exp(\sigma t^2) dt .
 \end{aligned} \tag{4}$$

Последняя функция была введена Райхером и Шлиомисом. [2] для описания восприимчивости невзаимодействующих обездвиженных частиц.

Для насыпки равномерно распределенных в объеме образца частиц при перпендикулярном текстурировании осей легкого намагничивания, $\hat{\mathbf{n}}_i \perp \hat{\mathbf{h}} = (1; 0; 0)$, получено:

$$\begin{aligned}
 M_{\perp} &= M_{\infty} \frac{R_4(\alpha_{\perp}, \sigma)}{R_3(\alpha_{\perp}, \sigma)} , \quad \alpha_{\perp} = \alpha + \chi_L \frac{R_4(\alpha, \sigma)}{R_3(\alpha, \sigma)} \\
 R_3(\alpha, \sigma) &= \int_0^1 \exp(\sigma t^2) I_0(\alpha \sqrt{1-t^2}) dt , \quad R_4(\alpha, \sigma) \\
 &= \int_0^1 \exp(\sigma t^2) I_1(\alpha \sqrt{1-t^2}) \sqrt{1-t^2} dt \\
 \chi_{\perp} &= \chi_L A_{\perp}(\sigma) [1 + \chi_L A_{\perp}(\sigma)/3] , \\
 A_{\perp}(\sigma) &= \frac{3 - A_{\parallel}(\sigma)}{2} .
 \end{aligned} \tag{5}$$

Здесь использованы модифицированные функции Бесселя I_0 и I_1 .

Поведение эффективных полей α_{\parallel} (3) и α_{\perp} (5) является обратным друг другу. При параллельном текстурировании добавка дипольной коррекции усиливает внешнее поле, а в перпендикулярном случае совокупное дипольное поле ослабляет влияние внешнего поля.

Нами также рассчитаны равновесные магнитные характеристики насыпки частиц при отсутствии какого-либо текстурирования легких осей намагничивания. В предположении о том, что как трансляционная, так и ориентационная вероятности расположения частиц являются однородными (равновероятными), для начальной магнитной восприимчивости случайной насыпки взаимодействующих частиц получаем закон МТСП-1

$$\chi = \chi_L(1 + \chi_L/3) . \quad (7)$$

Выражение для намагниченности является очень громоздким, и расчеты могут быть проведены только численно:

$$M = \frac{M_\infty}{2} \int_0^\pi \frac{R_6(\alpha_r, \sigma, \xi_1)}{R_5(\alpha_r, \sigma, \xi_1)} \sin \xi_1 d\xi_1 , \quad (8)$$

$$\alpha_r = \alpha + \frac{\chi_L}{2} \int_0^\pi \frac{R_6(\alpha, \sigma, \xi_2)}{R_5(\alpha, \sigma, \xi_2)} \sin \xi_2 d\xi_2 ,$$

$$R_3(\alpha, \sigma, \xi) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp(\sigma t^2 + \alpha t \cos \xi) I_0(\alpha \sin \xi \sqrt{1-t^2}) dt ,$$

$$R_6(\alpha, \sigma, \xi) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \exp(\sigma t^2 + \alpha t \cos \xi) \times \left[\sqrt{1-t^2} \sin \xi I_1(\alpha \sin \xi \sqrt{1-t^2}) + t \cos \xi I_0(\alpha \sin \xi \sqrt{1-t^2}) \right] dt .$$

Отличие этого выражения от аналога (2) для феррожидкостей связано с тем, что в насыпке отсутствуют броуновские степени свободы, и вращение магнитного момента происходит только неелевскому механизму. Несмотря на то, что начальные восприимчивости (7) и (2) совпадают, кривая намагниченности (8) лежит ниже аналогичной кривой (2) для феррожидкостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 15-12-10003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ivanov A.O., Kuznetsova O.B.** // Physical Review E, 2001, V. 64, Iss. 4, art. num. 041405.
2. **Райхер Ю. Л., Шлиомис М. И.** // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1974, Т. 67, Вып. 3, С. 1060–1073.

МОДУЛЬ СДВИГА МАГНИТНЫХ ГЕЛЕЙ С ВНУТРЕННИМИ СТРУКТУРАМИ

Зубарев А.Ю.¹, Чириков Д.Н.²

Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, Екатеринбург, Россия
E-mail: A.J.Zubarev@urfu.ru¹, cloud28021985@gmail.com²

Аннотация. В работе представлены результаты теоретического моделирования упругих сдвиговых характеристик магнитного геля, состоящего из мягкой матрицы и внедренных в нее мелких намагничивающихся частиц, объединенных в линейные цепочечные структуры. Мы предполагаем, что композит помещен в магнитное поле, вектор напряженности которого перпендикулярен направлению сдвига образца. Наши результаты показывают, что магнитное поле может существенно увеличить механическую жесткость композита. Теоретические результаты находятся в количественном согласии с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: магнитные гели, модуль сдвига, цепочечные структуры, магнитореологический эффект.

SHEAR MODULUS OF MAGNETIC GELS WITH INTERNAL STRUCTURES

Zubarev A.Yu.¹, Chirikov D.N.²

Ural Federal University named after the first President of Russia
B.N. Yeltsin, 620000, Yekaterinburg, Russia
E-mail: A.J.Zubarev@urfu.ru¹, cloud28021985@gmail.com²

Annotation. We present results of theoretical modeling of elastic shear characteristics of a magnetic gel, consisting of soft matrix and embedded fine magnetizable particles, united in linear chain-like structures. We suppose that the composite is placed in magnetic field, perpendicular to the direction of the sample shear. Our results show that the field can significantly enhance mechanical rigidity of the soft composite. Theoretical results are in quantitative agreement with experiments.

Key words: magnetic gels, shear modulus, chain structures, magnetorheological effect.



ЗУБАРЕВ Андрей Юрьевич окончил физический факультет Уральского государственного университета имени А.М. Горького (УрГУ) в 1979 году. В 1986 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а в 1993 – диссертацию доктора физико-математических наук по структурно-фазовым превращениям в коллоидных системах. В настоящее время является профессором кафедры математической физики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента

России Б.Н. Ельцина». Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей и суспензий поощрялась грантами президента РФ, РФФИ, Рособразования; грантами научных фондов Франции, Германии, Великобритании, Испании, научной программы НАТО. В качестве приглашенного профессора неоднократно работал в университетах г. Ницца (Франция), г. Дрезден (ФРГ), г. Гранада (Испания).



ЧИРИКОВ Дмитрий Николаевич окончил Озерский технологический институт (филиал Московского инженерно-физического института) в 2008 году. В 2011 году окончил аспирантуру математико-механического факультета Уральского государственного университета имени А.М. Горького (УрГУ). В 2012 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «Теоретическая физика». В настоящее время является младшим научным сотрудником лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей и магнитных мягких материалов поощрялась молодежными грантами УрФУ имени Б.Н. Ельцина, РФФИ и DAAD.

Магнитные гели – это композиты на основе нано и микро магнитных частиц в мягкой полимерной матрице. Сочетание богатого набора физических свойств полимеров и магнитных материалов оказывается весьма перспективным для многих прогрессивных промышленных, биоинженерных и биомедицинских приложений. В частности, для локального транспорта лекарства в организме; для промышленных и биологических сенсоров; конструкций мягких актуаторов и искусственных мышц; для регенеративной медицины.

Целью данной работы является теоретическое исследование влияния внешнего магнитного поля на модуль сдвига магнитных гелей с внутренними цепочечными структурами, сформированными сферическими частицами микронного размера.

При синтезе магнитных гелей частицы внедряются в жидкий раствор, который затем полимеризуется при помощи различных химических добавок. Цепочки могут образовываться на этапе полимеризации под действием внешнего магнитного поля. Поэтому цепочки в геле параллельны магнитному полю полимеризации. Вообще говоря, действующее поле \mathbf{H} и направление деформации образца могут быть произвольно ориентированы относительно цепочек. Мы рассматриваем ситуацию, когда макроскопический сдвиг образца перпендикулярен цепочечным агрегатам, градиент сдвига и действующее магнитное поле параллельны им. Длина цепочек предполагается намного меньше, чем размер образца. Эта модельная ситуация проиллюстрирована на рис. 1.

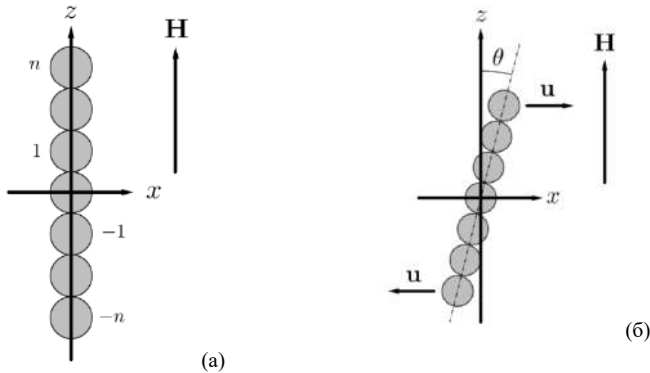


Рис. 1. Иллюстрация цепочечной модели и декартовой системы координат; n – число частиц в цепочке, которое отсчитывается от центральной, порядковый номер которой равен нулю

Для максимального упрощения математической части проблемы мы будем предполагать, что все частицы одинаковы. Как и в [1,2] мы пренебрегаем флуктуациями формы цепочек и рассматриваем их как идеальные прямолинейные агрегаты, направленные вдоль действующего магнитного поля \mathbf{H} .

Типичный размер ячейки полимерной матрицы в феррогелях составляет несколько нанометров; размер частиц варьируется от нескольких десятков нанометров до микрона. Таким образом, частицы намного больше ячеек сетки геля. Поэтому мы будем рассматривать полимер как сплошную среду по отношению к частицам.

Мы ограничимся анализом малых деформаций композитов и линейными соотношениями между механическим напряжением и деформациями в матрице.

Также будем пренебрегать любыми взаимодействиями между цепочечными агрегатами. Это приближение основано на результатах работы [3], которые показывают, что эффекты внутри цепочек играют доминирующую роль в формировании макроскопических свойств композитов по сравнению с эффектами межцепочечного взаимодействия.

Для максимального упрощения анализа мы будем предполагать, что все цепочки состоят из одинакового числа частиц. Для математической определенности будем предполагать, что цепочка состоит из нечетного числа частиц. Это предположение не является принципиальным для физического анализа.

Обозначим средний вектор смещения материальной точки в композите как \mathbf{u} . В системе координат, показанной на рис. 1б, вектор \mathbf{u} есть

смещение на бесконечном расстоянии от цепочки. Вектор \mathbf{u} может быть представлен как: $u_x = \gamma z$, где γ – средний сдвиг системы. Мы будем рассматривать малые сдвиговые деформации композита; это означает, что справедливо сильное неравенство $\gamma \ll 1$.

Обозначим общее число частиц N в цепочке $N = 2n + 1$. В рамках использованных приближений, уравнения стационарного смещения частиц в цепочке могут быть представлены в следующем виде [1]:

$$3\pi G_0 d(\gamma i d - u_i) + f_i^{(m)} = 0, \quad 0 < i \leq n, \quad -n \leq i < 0, \quad (1)$$

$$u_0 = 0.$$

Здесь G_0 – модуль сдвига матрицы; d – диаметр частиц; $f_i^{(m)}$ – сила магнитного взаимодействия i -ой частицы с соседними частицами, принадлежащих одной и той же цепочки; для центральной частицы $i=0$. Равенство $u_i = u_{-i}$ для $0 < i \leq n$ следует из симметрии задачи.

Для удобства введем безразмерную магнитную силу $\tilde{f}_i^{(m)}$ и безразмерное смещение \tilde{u}_i :

$$\tilde{f}_i^{(m)} = \frac{f_i^{(m)}}{\pi G_0 d^2}, \quad \tilde{u}_i = \frac{u_i}{d}, \quad 0 \leq i \leq n. \quad (2)$$

Используя эти обозначения, мы можем переписать уравнение (1) следующим образом:

$$3(\gamma i - \tilde{u}_i) + \tilde{f}_i^{(m)} = 0, \quad \tilde{u}_i = \tilde{u}_{-i}, \quad 0 < i \leq n, \quad (3)$$

$$\tilde{u}_0 = 0.$$

В предположении, что $\gamma \ll 1$, неравенство $\tilde{u}_i \ll 1$ сохраняется.

Магнитную силу $\tilde{f}_i^{(m)}$ межчастичного взаимодействия можно оценить в рамках простейшего диполь-дипольного приближения. Для того чтобы рассчитать $\tilde{f}_i^{(m)}$, нам необходимо определить магнитные моменты частиц в цепочке. Строго говоря, значение магнитного момента частицы зависит от числа i положения частицы в цепочке. Однако, анализ [2] показывает, что приближение, в котором магнитные моменты всех частиц в цепи считаются идентичными, приводит к незначительным отклонениям от строгого подхода. Именно поэтому мы будем использовать простейшее приближение идентичности магнитных моментов частиц в цепочке.

Когда композит испытывает макроскопическую сдвиговую деформацию, ось цепочечного агрегата отклоняется от оси z , как это показано на рис. 16. Из-за взаимного подмагничивания частиц вектор магнитного момента частицы также будет отклоняться от этой оси. Поэтому, оба компонента M_x и M_z вектора \mathbf{M} намагниченности частиц будут иметь место в деформированном композите.

Мы оцениваем магнитную силу $\tilde{f}_i^{(m)}$, используя приближение ближайших соседей, принимая во внимание магнитное диполь-дипольное взаимодействие только между соседними частицами в цепочке. Используя хорошо известное соотношение для силы диполь-дипольного взаимодействия (см., например, [4]), после простых, но громоздких преобразований в линейном приближении по смещениям \tilde{u}_i можно получить:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_1^{(m)} &= \frac{\beta \tilde{M}_z^2 (\tilde{u}_2 - 2\tilde{u}_1)}{12}, \\ \tilde{f}_i^{(m)} &= \frac{\beta \tilde{M}_z^2 (\tilde{u}_{i+1} - 2\tilde{u}_i + \tilde{u}_{i-1})}{12}, \quad 1 < i < n, \\ \tilde{f}_n^{(m)} &= \frac{\beta \tilde{M}_x \tilde{M}_z}{24} + \frac{\beta \tilde{M}_z^2 (\tilde{u}_{n-1} - \tilde{u}_n)}{12}, \\ \tilde{M}_x &= \frac{M_x}{M_s}, \quad \tilde{M}_z = \frac{M_z}{M_s}, \quad \beta = \frac{\mu_0 M_s^2}{G_0}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь M_s – намагниченность насыщения материала частиц; β – параметр, определяющий отношение энергии магнитного взаимодействия между двумя магнитно-насыщенными частицами к энергии упругой деформации матрицы; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума.

Основная проблема заключается в том, чтобы оценить безразмерные компоненты \tilde{M}_x и \tilde{M}_z . Строгое решение задачи определения магнитных моментов двух близко расположенных намагничивающихся частиц на сегодняшний день не известно из-за чрезвычайной математической сложности. Здесь мы используем подход [5], где каждая частица рассматривается как находящаяся в однородном магнитном поле $\mathbf{H}^{(e)}$, состоящим из внешнего магнитного поля \mathbf{H} (т.е. усредненного магнитного поля в образце) и магнитного поля, созданного другой частицей. Мы предполагаем, что намагниченность частицы подчиняется нелинейному соотношению Фрëлиха-Кеннелли [6]:

$$\tilde{M}_k = \frac{\chi_p \tilde{H}_k^{(i)}}{1 + \chi_p \tilde{H}^{(i)}}, \quad k = x, z, \quad \tilde{H}^{(i)} = \sqrt{(\tilde{H}_x^{(i)})^2 + (\tilde{H}_z^{(i)})^2}. \quad (5)$$

Здесь χ_p – начальная магнитная восприимчивость материала частицы; $\tilde{H}^{(i)}$ – напряженность магнитного поле внутри частицы. Для сферической частицы последнее поле может быть найдено из общего соотношения [7]:

$$\tilde{H}_k^{(i)} + \frac{\tilde{M}_k}{3} = \tilde{H}_k^{(e)}, \quad k = x, z. \quad (6)$$

Принимая во внимание магнитное взаимодействие между соседними частицами в цепочке, в рамках диполь-дипольных приближения получаем:

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_x^{(e)} &= \frac{3\tilde{M}_z\Psi_n^{(1)} - \tilde{M}_x\Psi_n^{(0)}}{12N}, \\
 \tilde{H}_z^{(e)} &= \tilde{H} + \frac{3\tilde{M}_x\Psi_n^{(1)} + 2\tilde{M}_z\Psi_n^{(0)}}{12N}, \\
 \Psi_n^{(0)} &= \sum_{i=1}^{2n} \frac{2n+1-i}{i^3}, \quad \tilde{\Psi}_n^{(1)} = 2 \sum_{i=1}^n a_i \tilde{u}_i, \\
 a_i &= \sum_{j=n+1-i}^{n+i} \frac{1}{j^4}.
 \end{aligned} \tag{7}$$

Эксперименты [8] проводились на тонких плоских образцах. Было приложено магнитное поле. Магнитная индукция \mathbf{B} была экспериментально определена с использованием измерительной катушки, обернутой непосредственно вокруг сегментов эластомера. Так как образцы имеют тонкую плоскую форму, магнитная индукция внутри образца равна внешней магнитной индукции. Из фундаментального уравнения магнитостатики [7] получаем:

$$B = \mu_0(H + M_c). \tag{8}$$

Здесь M_c – усредненная намагниченность композита. Нам также будет удобно использовать безразмерную магнитную индукцию:

$$\tilde{B} = \frac{B}{\mu_0 M_s}, \quad \tilde{M}_c = \frac{M_c}{M_s}, \quad \tilde{B} = \tilde{H} + \tilde{M}_c. \tag{9}$$

Принимая во внимание, что намагниченность всех частиц в композите идентична, получаем следующие соотношения для усредненной намагниченности композита:

$$\tilde{M}_c = \varphi \tilde{M}_z. \tag{10}$$

Объединяя (4-7,9,10) после некоторых преобразований приходим к следующей системе нелинейных алгебраических уравнений относительно безразмерных компонент \tilde{M}_x и \tilde{M}_z намагниченности частиц:

$$\begin{cases} \frac{\tilde{M}_x}{\chi_p \left(1 - \sqrt{\tilde{M}_x^2 + \tilde{M}_z^2}\right)} + C_x \tilde{M}_x - A \tilde{M}_z = 0 \\ \frac{\tilde{M}_z}{\chi_p \left(1 - \sqrt{\tilde{M}_x^2 + \tilde{M}_z^2}\right)} + C_z \tilde{M}_z - A \tilde{M}_x - \tilde{B} = 0 \end{cases}, \quad (11)$$

$$C_z = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\Psi_n^{(0)}}{2N}\right) + \varphi, \quad C_x = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\Psi_n^{(0)}}{4N}\right),$$

$$A = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^n a_i \tilde{u}_i.$$

Здесь φ – объемная концентрация частиц.

Эта система может быть решена аналитически только при условии $\tilde{M}_x \ll \tilde{M}_z$. Последнее верно, когда деформация образца мала (т.е. $\gamma \ll 1$). Используя линейное приближение по отношению к \tilde{M}_x , получаем из (11):

$$\begin{aligned} \tilde{M}_z &= \frac{2\tilde{B}}{D_z + \sqrt{D_z^2 - 4C_z\tilde{B}}}, & \tilde{M}_x &= 2E\tilde{M}_z \sum_{i=1}^n a_i \tilde{u}_i, \\ D_z &= \frac{1}{\chi_p} + C_z + \tilde{B}, & D_x &= \frac{1}{\chi_p} + C_x + \tilde{B}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$E = \frac{1}{4N(D_x - C_z\tilde{M}_z)}.$$

Комбинируя соотношения (3,4,12) мы можем найти безразмерное смещение \tilde{u}_i .

Полное сдвиговое напряжение σ в композите, помещенном в магнитное поле, может быть представлено как:

$$\sigma = \sigma^{(0)} + \sigma^{(m)}. \quad (13)$$

Здесь $\sigma^{(0)}$ и $\sigma^{(m)}$ есть немагнитная и магнитная части напряжения. Немагнитная часть напряжения возникает из-за локальных неоднородных деформаций упругой матрицы, вызванных наличием цепочечных агрегатов.

В настоящее время нет строгого теоретического описания упругого взаимодействия цепочки с окружающей средой. Поэтому, мы, используя подход [9], моделируем цепочку, состоящую из N -частиц, как вытянутый эллипсоид вращения с малой и большой осями, равными диаметру частиц d и Nd соответственно. Принципиально важно, чтобы объем этого эллипсоида равен суммарному объему всех частиц в цепочке. Поэтому, объемная концентрация этих эллипсоидов равна объемной концентрации частиц в феррогелях.

Используя результаты механики суспензий эллипсоидальных частиц [10], в линейном приближении относительно сдвига получаем:

$$\sigma^{(0)} = G_0\gamma + G_0\varphi\gamma \left[\alpha_N + \frac{\zeta_N + \beta_N(1 + \lambda_N)}{2} \right]. \quad (14)$$

Здесь α_N , β_N , λ_N и ζ_N – некоторые коэффициенты, зависящие от длины цепочки. Явные формы этих коэффициентов приведены в [10].

Используя результаты [11,12] для макроскопического напряжения в системе цепочечных полимерных макромолекул, мы получаем следующую оценку для магнитного напряжения $\sigma^{(m)}$:

$$\sigma^{(m)} = -\frac{2\varphi}{Nv_p} \sum_{i=1}^n f_{i,i-1}^{(m)} d. \quad (15)$$

Здесь v_p – объем частицы.

По определению модуль сдвига композита G есть:

$$G = \frac{\sigma}{\gamma}. \quad (16)$$

Введем безразмерные напряжения:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma} &= \frac{\sigma}{G_0}, & \tilde{\sigma}^{(0)} &= \frac{\sigma^{(0)}}{G_0}, & \tilde{\sigma}^{(m)} &= \frac{\sigma^{(m)}}{G_0}, \\ \tilde{\sigma} &= \tilde{\sigma}^{(0)} + \tilde{\sigma}^{(m)}, & \tilde{\sigma}^{(0)} &= \gamma + \varphi\gamma \left[\alpha_N + \frac{\zeta_N + \beta_N(1 + \lambda_N)}{2} \right], \end{aligned} \quad (17)$$

$$\tilde{\sigma}^{(m)} = \frac{\varphi\beta\tilde{M}_z^2}{N} \left[(1 - nEa_n)\tilde{u}_n - nE \sum_{i=1}^{n-1} a_i\tilde{u}_i \right].$$

и безразмерный модуль сдвига композита \tilde{G} :

$$\tilde{G} = \frac{G}{G_0} = \frac{\tilde{\sigma}}{\gamma}. \quad (18)$$

Модуль сдвига $\tilde{G}^{(0)}$ композита без магнитного поля можно найти из уравнения (14):

$$\tilde{G}^{(0)} = \frac{\tilde{\sigma}^{(0)}}{\gamma} = 1 + \varphi \left[\alpha_N + \frac{\zeta_N + \beta_N(1 + \lambda_N)}{2} \right]. \quad (19)$$

Магнитоиндуцированная часть $\Delta\tilde{G}$ модуля сдвига может быть рассчитана следующим образом (15):

$$\Delta\tilde{G} = \frac{\varphi\beta\tilde{M}_z^2}{N} \left[(1 - nEa_n)x_n - nE \sum_{i=1}^{n-1} a_i x_i \right], \quad x_i = \frac{\tilde{u}_i}{\gamma}. \quad (20)$$

Некоторое сопоставление наших расчетов магнитоиндуцированной части ΔG модуля сдвига с экспериментами [8] показано на рис. 2.

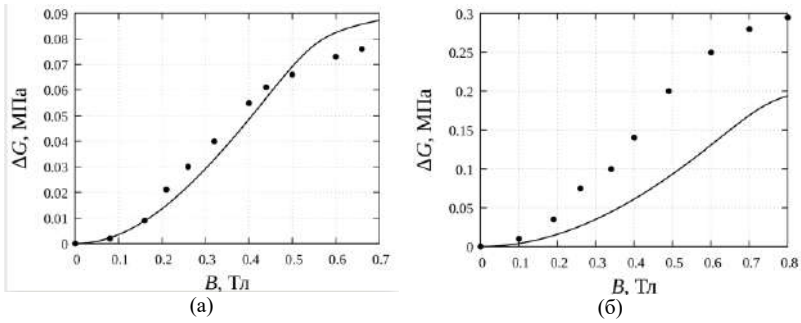


Рис. 2. Зависимость магнитоиндуцированной части ΔG модуля сдвига от магнитной индукции B в композите. Линии – теория, точки – эксперимент [8]. Параметры системы: модуль сдвига матрицы $G_0 = 60$ кПа; начальная магнитная восприимчивость материала частиц $\chi_p = 100$; намагниченность насыщения материала частиц $M_s = 1670$ кА/м; объемная концентрация частиц $\varphi = 0,1$ (а) и $\varphi = 0,2$ (б)

Следует отметить, что типичное число N частиц в цепочках не было измерено в [8]. Мы определили это число из условия наилучшего согласия между рассчитанными и измеренными в [8] значениями модуля сдвига $G^{(0)}$ без магнитного поля. Некоторые результаты этого сравнения и оценочные величины N приведены в таблице.

Для систем с относительно низкой объемной концентрацией частиц (рис. 2а), наши результаты находятся в хорошем согласии с экспериментами. Отметим, что при расчете модуля ΔG мы не использовали ни одного подгоночного параметра. Для высокой концентрации (рис. 2б) согласие получается только по порядку величины. Физическая причина ухудшения согласия между теорией и экспериментом с ростом концентрации заключается в том, что помимо линейных цепочек в концентрированной системе имеют место топологические сложные разветвленные, сетчатые и объемные агрегаты.

Таблица

Сравнение экспериментальных [8] и наших теоретических результатов для модуля сдвига без магнитного поля

Объемная концентрация частиц	Экспериментальный [8] модуль сдвига композита без магнитного поля (МПа)	Теоретический модуль сдвига композита без магнитного поля (МПа)	Оценочное число частиц N в цепочках
10% (об.) по железу	0.26	0.27	9
20% (об.) по железу	0.74	0.81	13

В принципе, наш подход позволяет изучать сильные сдвиговые деформации, включающие разрыв цепочек. В случае нелинейного приближения по отношению к смещениям частиц u_i , уравнения (1-3) могут быть решены только численно. Эта задача может быть естественным продолжением настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы министерства образования и науки, проекты 02.A03.21.0006; 3.1438.2017/4.6; 3.5214.2017/6.7, а также гранта РФФИ 18-08-00178.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Zubarev A.Yu., Iskakova L.Yu., Lopez-Lopez M.T.** Physica A // 2016, Volume 455, pp. 98-103.
2. **Zubarev A.Yu., Chirikov D.N., Borin D.Yu., Stepanov G.V.** Soft Matter // 2016, Volume 12, pp. 6473-6480.
3. **Coquelle E., Bossis G., Szabo D., Giulieri F. J.** Mater. Sci. // 2006, Volume 41, pp. 5941-5953.
4. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теоретическая физика: Т. II. Теория поля. 8-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 536 с.
5. **Biller A.M., Stolbov O.V., Raikher Yu.L.** Phys. Rev. E // 2015, Volume 92, 023202.
6. **Bozorth, R.** Ferromagnetism, Wiley, New York, 1993.
7. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Теоретическая физика: Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. 4-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 656 с.
8. **Jolly M.R., Carlson J.D., Muñoz B.C., Bullions T.A.** Journal of Intelligent Material Systems and Structures 1996, Volume 6, pp. 613-622.
9. **Chirikov D.N., Fedotov S.P.; Iskakova L.Yu.; Zubarev A.Yu.** Physical Review E // 2010, Volume 82, P. 051495.
10. **Покровский В.Н.** Статистическая гидромеханика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1977.
11. **Doi M., Edwards S.F.** The Theory of Polymer Dynamics. Oxford, University Press, New York, 1986.
12. **Larson R.G.** The Structure and Rheology of Complex Fluids. Oxford University Press, New York, 1999.

МОДУЛЬ СДВИГА ИЗОТРОПНЫХ ФЕРРОГЕЛЕЙ

Зубарев А.Ю.¹, Мусихин А.Ю.²,

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, Россия,

E-mail: a.j.zubarev@urfu.ru¹, Antoniusmagna@yandex.ru²

Аннотация: Представлены результаты теоретического изучения магнито-реологического эффекта в феррогелях с намагничиваемыми сферическими частицами, произвольно и изотропно распределенными полимерной матрице. Анализ проводится в рамках математически регулярного парного приближения. Результаты демонстрируют увеличение модуля сдвига композита под действием магнитного поля. Этот эффект сильнее для систем с мягким гелем, чем для относительно жестких.

Ключевые слова: модуль сдвига, реологические свойства, феррогели.

SHEAR MODULUS OF ISOTROPIC FERROGELS

A. Yu. Zubarev¹, A. Yu. Musikhin²,

^{1,2}Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia,

E-mail: a.j.zubarev@urfu.ru¹, Antoniusmagna@yandex.ru²

Abstract: We present results of experimental and theoretical study of magnetorheological effect in ferrogels with magnetizable spherical particles randomly and isotropically distributed in a gel matrix. To avoid intuitive constructions with uncontrolled accuracy and adequacy, the theoretical analysis is done in the frames the mathematically regular pair approximation. Our results demonstrate increase of the composite shear modulus with the applied magnetic field. This effect is stronger for the systems with the soft gel, than for the relatively rigid ones.

Key words: shear modulus, rheological properties, ferrogels.



ЗУБАРЕВ Андрей Юрьевич окончил Уральский государственный университет в 1979 году. В 1993 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме: «К теории структурных и фазовых превращений в простых и дипольных коллоидах». Имеет 135 научных публикаций, 76 статей в иностранных журналах. В настоящее время является главным научным сотрудником, профессором Уральского Федерального Университета. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грандами РФ, РФФИ, Минобрнауки РФ, а также грантами Великобритании, Франции, Германии, Испании и США.



МУСИХИН Антон Юрьевич окончил ИЕНиМ УрФУ в 2017 году. Имеет две научные публикации, в том числе одну статью в иностранных журналах. В настоящее время является аспирантом кафедры теоретической и математической физики УрФУ. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грандами РФФИ.

Феррогели являются современными интеллектуальными материалами, состоящими из магнитных нано- или микрочастиц, распределенных в полимерной матрице. Сочетание богатого набора свойств полимерных материалов с высокой реакцией на приложенное магнитное поле открывает большие возможности применения этих систем в различных высокотехнологичных областях, таких как магнитоуправляемые демпферы и амортизаторы; сенсоры; искусственные мышцы; матрицы для выращивания, инженерии и регенерации биологических тканей, и т.д. [1-14].

Одна из самых интересных особенностей этих материалов заключается в их способности изменять форму, размер и реологические свойства под действием внешнего магнитного поля. Сдвиговые эффекты в композитах с частицами, объединенные в различные анизотропные гетерогенные структуры, изучались в работах [15-18]. Общий вывод этих работ состоит в том, что поле может значительно увеличить модуль упругости сдвига этих композитов.

Обычно, анизотропные внутренние структуры создаются на стадии, предшествующей отверждению композита, путем приложения внешнего магнитного поля (поля полимеризации) к суспензии магнитных частиц в жидком полимере. В то же время для многих применений (особенно биомедицинских) магнитные гели синтезируются без поля [12]. В этом случае пространственное расположение частиц является достаточно случайным и изотропным (см., например, [19-21]).

Целью этой работы является теоретическое исследование влияния внешнего магнитного поля на сдвиговой модуль упругости магнитных гелей с однородным (без внутренних агрегатов) и изотропным расположением намагничиваемых частиц.

Основной проблемой теории композитных материалов является учет кооперативного эффекта взаимодействия многих частиц наполнителя [22]. Чтобы избежать интуитивных и эвристических построений, мы будем использовать математически регулярное приближение парного взаимодействия между частицами. В механике суспензий и композиционных материалов этот подход, как правило, приводит к вполне приемлемому согласию с экспериментами до объемных концентраций частиц около 15-20% [23, 24].

Рассмотрим две одинаковые не броуновские намагничиваемые частицы и обозначим диаметр частицы как d_p , радиус-вектор, связывающие центры частиц как \mathbf{r} . Частицы расположены в упругой несжимаемой среде с модулем сдвига G_0 . Композит помещается в однородное

магнитное поле \mathbf{H}_0 , перпендикулярное направлению его макроскопического сдвига. Рассматриваемая модельная ситуация и используемая система координат проиллюстрированы на рис. 1.

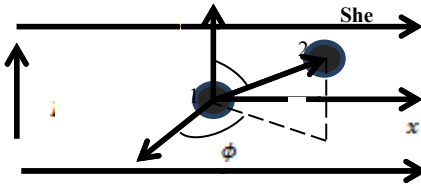


Рис. 1. Иллюстрация рассматриваемого кластера из двух взаимодействующих частиц

Мы будем учитывать магнитное взаимодействие между частицами в рамках простейшего диполь-дипольного приближения. Первая частица может рассматриваться как помещенная в полное магнитное поле $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_2$, где

$$\mathbf{H}_2 = \frac{V}{4\pi r^3} (3 \cdot (\mathbf{M} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{r})$$

– поле, созданное второй частицей в месте, расположения первой, \mathbf{M} – намагниченность частицы, V – ее объем. Поскольку частицы одинаковы, их намагниченности также одинаковы.

Магнитное поле \mathbf{H}_{in} внутри первой частицы может быть найдено из соотношения [25] $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_{in} + N \cdot \mathbf{M}$, где $N = 1/3$ – размагничивающий фактор сферической частицы. Намагниченность \mathbf{M} частицы может быть оценена по эмпирической формуле Фрëлиха-Кеннели [26] $\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}_{in}$, $\chi = \frac{\chi_0 M_{sat}}{M_{sat} + \chi_0 |H_{in}|}$. Здесь χ_0 и M_{sat} начальная восприимчивость материала частиц и его намагниченность насыщения соответственно, χ – восприимчивость материала частицы, \mathbf{H}_{in} – поле внутри частицы. Объединяя указанные формулы, приходим к системе уравнений по отношению к компонентам намагниченности \mathbf{M} . Из-за отсутствия места эти уравнения здесь не приводятся.

Теперь мы можем определить влияние поля \mathbf{H}_0 на модуль сдвига композита. Предположим, что система испытывает макроскопический сдвиг вдоль оси Ox со смещением $u_x = \gamma z$, γ – макроскопический безразмерный сдвиг образца. Компонента σ_{xz} макроскопического (измеримого) тензора напряжения σ в композите может быть представлена так [22, 25, 28]: $\sigma = \sigma_{xz} = \sigma_m + \sigma_{el} = G_m \gamma + G_{el} \gamma$ или $G = G_{el} + G_m$, $G_m \gamma = \frac{1}{2} \phi \mu_0 \langle M_x \rangle H_0$. $\langle M_x \rangle = \frac{\phi}{V} \int M_x(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Здесь σ_m – часть полного напряжения, вызванного приложенным полем, ϕ – объемная концентрация частиц; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; $\langle M_x \rangle$ – средняя компонента намагниченности частиц, усредненная по всем по-

зициям второй частицы; $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ – парная функция пространственного расположения частиц, нормированная по правилу $\lim_{r \rightarrow \infty} \mathbf{g}(\mathbf{r}) = 1$; σ_{el} – напряжение сдвига композита с жесткими немагнитными сферами; G_{el} – соответствующий модуль упругости композита. Этот модуль оценим, используя известную формулу Батчелора-Грина [23] $G_{el} = G_0(1 + 2.5\varphi + 5.2\varphi^2)$, где G_0 – модуль сдвига чистой полимерной матрицы. Обычно эта формула приводит к вполне приемлемому согласию с экспериментами в области концентрации φ от 0 до 15-25% [23]. Полный модуль сдвига композита $G = G_m + G_{el}$.

Парную функцию распределения представим в виде $\mathbf{g}(\mathbf{r}) = \mathbf{g}_0(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{g}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{g}_0(\mathbf{r})$ – функция в недеформированном композите до наложения поля; $\delta\mathbf{g}(\mathbf{r})$ – изменение функции распределения, соответствующее перегруппировке частиц из-за их магнитного взаимодействия и макроскопической деформации образца.

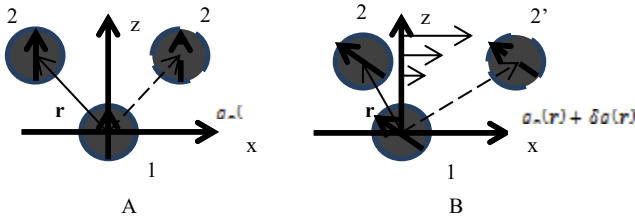


Рис. 2. Иллюстрация изменения относительного распределения частиц в результате макроскопического сдвига композита. А - изотропное распределение частиц в недеформированном композите; В - после деформации

Функция $\delta\mathbf{g}(\mathbf{r})$ может быть определена из уравнения [30] $\delta\mathbf{g}(\mathbf{r}) = -\text{div}(\mathbf{g}(\mathbf{r})\mathbf{w})$, где \mathbf{w} – вектор относительного смещения частиц. Явный вид вектора \mathbf{w} и решения уравнения (8) приведены в работе [31]. Решения этого уравнения определяют пространственную анизотропию расположения частиц, индуцированную совместным действием макроскопического сдвига образца и приложенного магнитного поля.

Опуская, за неимением места, детали расчетов, приведем результаты. На рис. 3. показан график зависимости индуцированной полем части G_m модуля сдвига. Для расчётов мы взяли типичные параметры для частиц карбонильного железа, внедренных в матрицу мягкого геля.

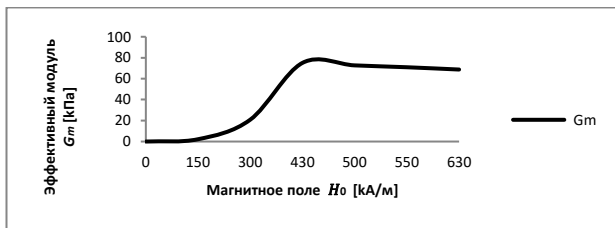


Рис. 3 Зависимость эффективного модуля G_m композита от магнитного поля H_0 .
 Параметры системы: $\varphi = 0,1$, $\chi_0 = 15000$, $M_{max} = 1245 \frac{K\lambda}{\mu}$.

Результаты показывают, что измеряемый модуль сдвига $G = G_m + G_{el}$ немонотонно (с максимумом) зависит от приложенного поля; когда поле стремится к бесконечности, модуль G асимптотически стремится к некоторой конечной величине. Немонотонный характер зависимости G от H_0 объясняется немонотонной зависимостью средней компоненты $\langle M_x \rangle$ от поля.

Полученные результаты мы сравнили с экспериментальными данными [32] (рис. 4). Как можно заметить, при относительно малых магнитных полях совпадение теории и эксперимента хорошее, но при больших – только по порядку величины. Поскольку развитая модель строго основана на первых принципах механики композитных материалов и не содержит интуитивных конструкций, причина такого расхождения не понятна; в настоящее время она исследуется.

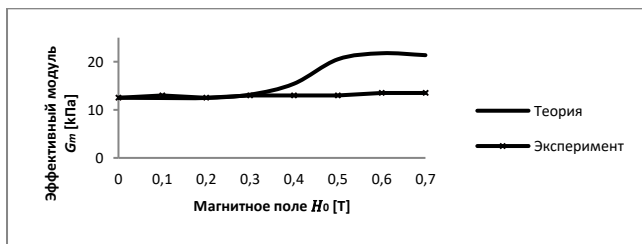


Рис.4. Сравнение с экспериментом. Зависимость G_m от H_0 . Параметры системы: $\varphi = 13,1\%$; $\chi_0 = 15000$, $M_{max} = 1245 \frac{K\lambda}{\mu}$, $G_0 = 11,5$ кПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-08-00178); а также программы Министерства Образования и Науки РФ, проекты 02.A03.21.0006; 3.1438.2017/4.6; 3.5214.2017/6.7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G.Filipcei, I.Csetneki, A.Szilagyi, M. Zrnyi, Adv.Polym., Science, **206**, 137 (2007).
2. A. Boczkowska and S.F. Awietjan, Materials Science Forum , **636-637**, 766 (2010).

3. M. van Bruggen and J. van Zon, *Sensors and Actuators, A Physics*, **158**, 240 (2010)
4. S.van Berkum, J.T. Dee, Albert P. Philipse and B.H. Ern e, *Int. J. Mol. Science*, **14**, 10162 (2013).
5. M.Ba nobre-López, Y.Pi neiro-Redondo, R. de Santis, A.Gloria, L.Ambrosio, A.Tampieri, et al. *J Appl Phys.*, **109**, 07B313 (2011).
6. B.Das, M.Mandal, A.Upadhyay, P.Chattopadhyay, N. Karak., *Biomed. Mater.*, **8**, 035003 (2013).
7. A.Gloria, R.Russo, U. d'Amora, S. Zeppetelli, T.d'Alessandro, M. Sandri, et al., *J. R. Soc Interface*, **10**, 20120833, (2013).
8. Y.Li, G.Huang, X.Zhang, B.Li, Y.Chen, T.Lu, et al, *Adv Funct Mater.* **23**, 660 (2013).
9. S.Panseri, C.Cunha, T.'Alessandro, M.Sandri, G.Giavaresi, M.Marcacci, et al., *J Nanobiototechnology*, **10**, 32 (2012).
10. X.B. Zeng, H.Hu, L.Q.Xie, F.Lan, W.Jiang, Y.Wu, et al., *Int J Nanomed.*, **7**, 3365, (2012).
11. R.K.Singh, K.D.Patel, J.H. Lee, E.J.Lee, J.H.Kim, T.H.Kim, et al., *PLOS ONE*, **9**, e91584 (2014).
12. M. T. Lopez-Lopez, G.Scionti, A.C. Oliveira, J.D.G. Duran, A.Campos, M.Alaminos, I.A.Rodriges, *PLOS ONE*, **10**(7), e0133878 (2015).
13. M. T. Lopez-Lopez, Juan D. G. Durán, L. Yu. Iskakova, and A. Yu. Zubarev, *Journal of Nanofluids*, **5**, 1, (2016).
14. Weeber, R., M. Hermes, A.M. Schmidt and C. Holm, "Polymer architecture of magnetic gels: a review", *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 063002 (26pp) (2018).
15. M.R. Jolly, J. D. Carlson, B. C. Muñoz, T.A. Bullions, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **6**, 613 (1996).
16. K. Danas, S.V.Kankanala and N.Triantafyllidis, *J. Mechanics and Physics of Solids*, **60**, 120 (2012).
17. Y.Han, W.Hong, L.E. Faidley, *International Journal of Solids and Structures*, **50**, 2281 (2013).
18. I. Agirre-Olabide, P. Kuzhir b, M.J. Elejabarrieta, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **446**, 155–161(2018).
19. G. V. Stepanov, S. S. Abramchuk, D. A. Grishin, L. V. Nikitin, E. Y. Kramarenko and A. R. Khokhlov, *Polymer*, **48**, 488 (2007).
20. G.Stepanov, D.Borin, Yu.Raikher, P.Melenev and N.S. Perov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 204121 (2008).
21. S. R. Khimi, K.L.Pickering, *Compos. Part B Eng.* **83**, 175 (2015).
22. R.Cristensen, *Mechanics of Composite Materials*, (New York: Wiley, 1979).
23. G.K.Batchelor, J.T.Green, *J.Fluid Mechanics*, **56** (3), 4101 (1972).
24. G.K.Batchelor, *J.Fluid Mechanics*, **83**(1), 97 (1977).
25. L.D. Landau, E.M. Lifshits, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, 1984.
26. R. M. Bozorth *Ferromagnetism*. — Wiley-IEEE Press, 1993.
27. A.M. Biller, O.V. Stolbov and Yu.L. Raikher, *Physical Review E*, **92**, 023202 (2015).
28. R. Rosenzweig, *Ferrohydrodynamics*. (Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1985).
29. R.Balesku, *Equilibrium and non equilibrium statistical mechanics*, (V.I. Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, 1975).
30. Y.Shkel, D.Klingenberg, *J.Appl.Phys.*, **83** 7834 (1998).
31. M. T Lopez-Lopez, D. Y. Borin, and A. Y. Zubarev, *Physical Review E*, **96**(2), 022605 (2017).
32. P. Venkateswara Rao, S. Maniprakash, S. M. Srinivasan and A. R. Srinivasa, *Smart Mater. Struct.*, **19**, 085019 (2010).

ТЕОРИЯ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СУСПЕНЗИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ МАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Скоков П.К.¹, Петров Д.А., Захлевных А.Н.
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет», г. Пермь, ул. Букирева, 15
E-mail: skokovpk@gmail.com¹,

Аннотация. В рамках континуальной теории изучены индуцированные внешним магнитным полем ориентационные переходы в суспензии ферромагнитных углеродных нанотрубок, приготовленной на основе нематического жидкого кристалла. В отсутствие магнитного поля сцепление нанотрубок с молекулами жидкого кристалла полагалось планарным, что подтверждается экспериментальными работами. Рассмотрен случай мягкого сцепления, когда возможно существование планарной фазы наряду с гомеотропной. На примере магнитооптического отклика рассмотрено поведение суспензии во внешнем поле.

Ключевые слова: жидкий кристалл, углеродные нанотрубки, магнитные частицы.

THE THEORY OF MAGNETO-OPTICAL RESPONSE IN LIQUID CRYSTAL SUSPENSION OF FERROMAGNETIC CARBON NANOTUBES

Skokov P.K.¹, Petrov D.A.¹, Zakhlevnykh A.N.¹
¹Perm State University, Perm, 15 Bukirev Str.,
E-mail: skokovpk@gmail.com

Annotation. In the framework of the continuum theory the orientational transitions induced by an external magnetic field in the suspension of ferromagnetic carbon nanotubes on the basis of a nematic liquid crystal were studied. In the absence of magnetic field soft planar coupling of carbon nanotubes with the molecules of the liquid was considered. The case of soft coupling was considered when not only the planar phase is possible, but homeotropic one too. The magnetic field influence on the optical response of the suspension was studied.

Key words: liquid crystal, carbon nanotubes, magnetic particles.



СКОКОВ Павел Константинович окончил Пермский государственный национальный исследовательский университет по направлению «Прикладные математика и физика» в 2017 году. Имеет 6 научных публикаций, в том числе 3 статьи. В настоящее время является студентом магистратуры физического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета.



ПЕТРОВ Данил Александрович окончил Пермский государственный университет в 2010 году. В 2013 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: «Ориентационные и магнитооптические явления в ферронематиках». Имеет более 60 научных публикаций, в т.ч. 16 статей в журналах, входящих в базу научного цитирования Web of Science. Работает доцентом кафедры физики фазовых переходов Пермского государственного национального исследовательского университета. Области научных интересов: физика суспензий магнитных частиц в нематических жидких кристаллах, физика фазовых переходов.



ЗАХЛЕВНЫХ Александр Николаевич, доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики фазовых переходов Пермского государственного национального исследовательского университета, Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. Автор свыше 150 научных статей. Области научных интересов: физика жидких кристаллов, физика суспензий магнитных частиц в жидких кристаллах, физика фазовых переходов, физика мягких конденсированных сред.

В последние годы большой интерес вызывают суспензии анизометричных частиц в жидких кристаллах (ЖК). Это связано с тем, что ЖК находят широкое применение в современных оптоэлектронных устройствах, а примесные анизометричные частицы вносят дополнительный ориентационный порядок и модифицируют свойства ЖК-матрицы. В качестве таких частиц используют углеродные нанотрубки (УНТ) [1]. Благодаря сильно вытянутой форме (аспектное отношение 10^2 – 10^3) и аномально высокой анизотропии диамагнитной восприимчивости ($\chi_a^p \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$) [2] УНТ являются весьма привлекательными для создания нанокомпозитов на основе ЖК с высоким магнитоориентационным откликом. Для придания УНТ дополнительного магнитного момента внутрь трубки инкапсулируют феррочастицы, или же размещают ферромагнитную примесь на поверхности трубки, такие УНТ называют ферромагнитными [3, 4]. Недавние исследования поведения ЖК суспензий УНТ в магнитном поле [3–5] показали существенное уменьшение порогового поля перехода Фредерика по сравнению с беспримесным ЖК.

Рассмотрим плоский слой толщиной L ЖК суспензии ферромагнитных УНТ. Начало координат поместим в середину слоя, x параллельна границам слоя, а ось z – ортогональна (рис. 1), магнитное поле $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ направим вдоль оси z . Для описания ориентации молекул ЖК и УНТ используем единичные векторы – директоры \mathbf{n} и \mathbf{m} соответственно. Будем считать сцепление директора \mathbf{n} на границах слоя жестким и планарным, так что в отсутствие магнитного поля директор

ЖК параллелен оси легкого ориентирования $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$. Будем полагать сцепление директоров ЖК и УНТ мягким и планарным, так что в отсутствие поля $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$.

Состоянию термодинамического равновесия отвечает минимум свободной энергии суспензии [5]

$$F = \int [F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6] dV, \quad (1)$$

$$F_1 = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2],$$

$$F_2 = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2, \quad F_3 = -\frac{1}{2} \chi_a^p (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H})^2, \quad F_4 = -M_s f (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}),$$

$$F_5 = -\frac{W_p}{d} f (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, \quad F_6 = \frac{k_B T}{v} f \ln f.$$

Здесь K_{11} , K_{22} и K_{33} – константы Франка; $\chi_a > 0$ и $\chi_a^p > 0$ – анизотропии диамагнитной восприимчивости соответственно ЖК-матрицы и УНТ; M_s – намагниченность насыщения материала ферромагнитных УНТ, f – объемная доля УНТ в суспензии; W_p – поверхностная плотность энергии

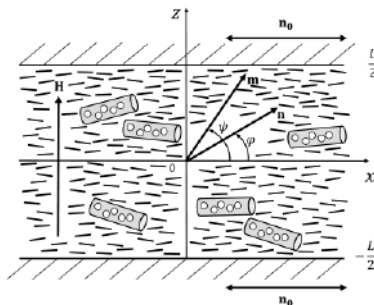


Рис. 1. Геометрия задачи

сцепления ЖК-матрицы с поверхностью УНТ; d – поперечный диаметр УНТ; v – объем УНТ; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Концентрацию УНТ в ЖК будем считать малой $\bar{f} = Nv/V \ll 1$ (N – число УНТ в суспензии, V – объем суспензии), что позволяет пренебречь межчастичными взаимодействиями УНТ.

Для рассматриваемой геометрии (рис. 1) директоры ЖК и УНТ можно представить в следующем виде:

$$\mathbf{n} = [\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z)], \quad \mathbf{m} = [\cos \psi(z), 0, \sin \psi(z)]. \quad (2)$$

Здесь $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ – углы отклонения директоров \mathbf{n} и \mathbf{m} от оси легкого ориентирования \mathbf{n}_0 соответственно (см. рис. 1).

Определим безразмерные величины

$$\begin{aligned} \tilde{z} &= \frac{z}{L}, \quad \sigma = \frac{W_p \bar{f} L^2}{K_{11} d}, \quad \kappa = \frac{k_b T \bar{f} L^2}{K_{11} v}, \quad \gamma = \frac{\chi_a^p}{\chi_a} \bar{f}, \\ h &= HL \sqrt{\frac{\chi_a}{K_{11}}}, \quad b = \frac{M_s \bar{f} L}{\sqrt{K_{11} \chi_a}}, \quad g = \frac{f}{f}, \quad k = \frac{K_{33}}{K_{11}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь \tilde{z} – безразмерная координата (далее знак тильда будем опускать), g – приведенная объемная доля УНТ в суспензии, k – отношение констант Франка, σ – безразмерная энергия сцепления УНТ с ЖК-матрицей, h – безразмерная напряженность магнитного поля. Параметр b определяет какой из двух ориентационных механизмов преобладает в суспензии. При $b > 1$ ориентационные деформации возникают преимущественно из-за дипольного (ферромагнитного) механизма, связанного с феррочастицами, а при $b < 1$ – из-за квадрупольного (диамагнитного), связанного с ЖК. Параметр γ определяет, какой из двух квадрупольных механизмов ориентации суспензии преобладает в системе. При $\gamma > 1$ деформация ориентационной структуры суспензии преимущественно появляется благодаря диамагнитной анизотропии УНТ, а при $\gamma < 1$ явление искажений обусловлено диамагнитной анизотропией ЖК.

Параметр сегрегации κ определяет меру интенсивности концентрационного расслоения УНТ в слое суспензии. При $\kappa \gg 1$ перераспределение УНТ в слое ЖК пренебрежимо мало, а при $\kappa \leq 1$ концентрационное расслоение становится существенным.

В системе единиц СГС согласно [6] имеем для ЖК $\chi_a \approx 10^{-7}$, $K_{33} > K_{11} \approx 10^{-7}$ дин. Типичные значения для УНТ [1–3] $\chi_a^p \approx 10^{-5} \div 10^{-4}$, $d \approx 10^{-6}$ см, $l \approx 10^{-4}$ см, $v \approx 10^{-16}$ см³, $M_s \approx 10^3$ Гс. Будем считать температуру равной $T = 300$ К, а размер ячейки $L = 20$ мкм. Согласно [1] энергия сцепления ЖК и УНТ $W_p \approx 10^{-4} \div 1$ дин / см. Полагая объемную плотность УНТ равной $\bar{f} \approx 10^{-3}$ [1], получим следующие оценки безразмерных параметров: $\kappa \approx 10$, $\sigma \approx 1 \div 10^4$, $b \approx 10^4$, $k \approx 1$, $\gamma \approx 10^{-1}$.

Минимизируя функционал (1) относительно функций $\varphi(z)$, $\psi(z)$ и $g(z)$, получим систему уравнений ориентационного равновесия

$$K(\varphi) \frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{dK(\varphi)}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \frac{h^2}{2} \sin 2\varphi - \sigma g \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (4)$$

$$\frac{1}{2} \gamma h^2 \sin 2\psi + bh \cos \psi + \sigma \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (5)$$

$$g = Q \cdot \exp \left\{ \frac{\gamma h^2 \sin^2 \psi}{2\kappa} + \frac{bh \sin \psi}{\kappa} + \frac{\sigma \cos(\varphi - \psi)}{\kappa} \right\}. \quad (6)$$

Здесь $K(\varphi) = \cos^2 \varphi + k \sin^2 \varphi$, а нормировочная константа Q определяется условием постоянства числа УНТ в суспензии

$$\int_{-1/2}^{1/2} g(z) dz = 1. \quad (7)$$

Вместе с условиями жесткого планарного сцепления директора ЖК с границами слоя $\varphi|_{z=\pm 1/2} = 0$ система уравнений (4)–(7) позволяет найти равновесное состояние ЖК суспензии в магнитном поле.

В отсутствие магнитного поля уравнения (4)–(7) допускают однородное решение $\varphi(z) = 0$, $\psi(z) = 0$ и $g(z) = 1$, отвечающее состоянию, в котором $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \parallel \mathbf{n}_0$, что соответствует планарному сцеплению УНТ и ЖК. Такую фазу будем называть планарной. В магнитном поле это решение перестает быть устойчивым, и система из планарной фазы переходит в неоднородную угловую фазу [7], в которой угол между директором ЖК \mathbf{n} и директором УНТ \mathbf{m} отличен от нуля и $\pi/2$ и зависит от координаты z .

В магнитном поле система уравнений (4)–(7) допускает однородное решение $\varphi(z) = 0$, $\psi(z) = \pi/2$ и $g(z) = 1$, отвечающее состоянию, в котором директор ЖК направлен вдоль оси легкого ориентирования $\mathbf{n} \parallel \mathbf{n}_0$, а директор УНТ \mathbf{m} ориентирован в направлении магнитного поля ($\mathbf{n} \perp \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$), что отвечает гомеотропному сцеплению УНТ с ЖК-матрицей. Такую фазу согласно [7] будем называть гомеотропной.

Вблизи перехода между угловой и гомеотропной фазами угол $\varphi(z)$ мал, а угол $\psi(z)$ близок к $\pi/2$, а распределение УНТ в слое близко к однородному $g(z) \approx 1$. Поэтому систему уравнений (4)–(7) можно линеаризовать и с помощью граничных условий получить выражение для определения поля перехода угловая – гомеотропная фаза

$$h_r^2 - \frac{2\sigma(\gamma h_r^2 + bh_r)}{2\sigma - \gamma h_r^2 - bh_r} = \pi^2. \quad (8)$$

На рис. 2 представлены результаты решения уравнения (8). Кривые на рис. 2 определяют границу перехода в гомеотропную фазу. Область

внутренняя по отношению к двузначной кривой отвечает гомеотропной фазе. Вне этой области находится угловая фаза.

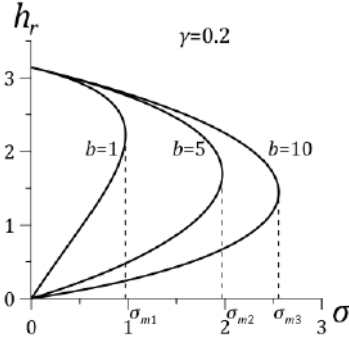


Рис. 2. Зависимость поля перехода h_r от энергии сцепления УНТ с ЖК-матрицей σ при различных значениях параметра b [$\sigma_{m1} = 0.972$, $\sigma_{m2} = 1.973$, $\sigma_{m3} = 2.554$]

Известным способом экспериментального обнаружения ориентационных переходов является измерение оптической разности фаз δ между обыкновенным и необыкновенным лучами монохроматического света, прошедшего через ячейку суспензии. Для нормально падающего луча света согласно работе [5] оптическая разность фаз имеет вид

$$\delta = \frac{2\pi L}{\lambda} \int_{-1/2}^{1/2} (n_{eff} - n_o) dz, \quad (9)$$

где

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\sin^2 \varphi(z)}{n_o^2} + \frac{\cos^2 \varphi(z)}{n_e^2}. \quad (10)$$

Здесь L – толщина ячейки, λ – длина волны падающего монохроматического света, n_{eff} – эффективный показатель преломления, n_o и n_e – показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей. Уравнение (9) можно записать в безразмерном виде

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 2 \int_0^{\varphi_m} \frac{(1 - \xi + \sqrt{1 - \xi}) \cos^2 \varphi}{1 - \xi \cos^2 \varphi + \sqrt{1 - \xi \cos^2 \varphi}} R^{1/2}(\varphi, \psi) d\varphi, \quad (11)$$

где введены обозначения

$$\delta_0 = 2\pi L \frac{n_e - n_o}{\lambda}, \quad \xi = \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_e^2},$$

$$R(\varphi, \psi) = K(\varphi) \left[h^2 (\cos^2 \varphi - \cos^2 \varphi_m) - 2\kappa (g - g_m) \right]^{-1},$$

$$\varphi_m = \varphi(0), \quad \psi_m = \psi(0), \quad g_m = g(\varphi_m, \psi_m).$$

Для суспензии на основе ЖК 6СНВТ с $n_o = 1.52$ и $n_e = 1.67$ для $\lambda = 632,8$ нм [7] на рис. 3 представлены результаты расчёта фазовой задержки. Видно, что в планарной фазе (в отсутствие поля) фазовая задержка максимальна.

При включении поля суспензия переходит в угловую фазу, и фазовая задержка уменьшается, достигает локального минимума, затем возрастает и скачкообразно (вертикальная прямая) достигает максимума. Скачкообразному изменению оптической разности фаз соответствует переход первого рода. Максимуму оптической разности фаз отвечает гомеотропная фаза. С ростом поля происходит переход в угловую фазу, который также является переходом первого рода. Из рис. 3 видно, что при дальнейшем увеличении поля фазовая задержка уменьшается. Показано, что в зависимости от интенсивности сегрегационных эффектов эти переходы могут также происходить непрерывно, т.е. быть переходами второго рода.

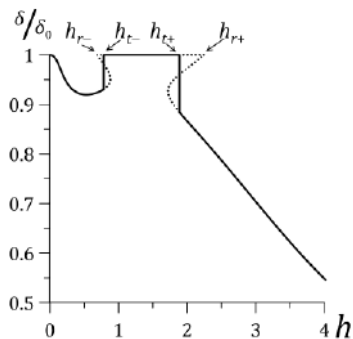


Рис. 3. Зависимость оптической разности фаз от приложенного магнитного поля для суспензии с параметрами $\sigma=2$, $b=10$, $\gamma=0.2$, $\kappa=0.1$, $k=1.5$ [$h_{r-}=0.69$, $h_{r+}=2.25$, $h_{t-}=0.78$, $h_{t+}=1.89$]

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-02-00196.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yadav, S.P., Singh, S., Carbon Nanotube Dispersion in Nematic Liquid Crystals: An Overview // Progress in Materials Science. 2016. Vol. 80 P. 38–76.
2. Ramirez A. P., Haddon R. C., Zhou O., Fleming R. M., Zhang J., McClure S. M., Smalley R. E., Magnetic Susceptibility of Molecular Carbon: Nanotubes and Fullerite // Science. 1994. Vol. 265. P. 84–86
3. Buluy O., Nepijko S., Reshetnyak V., Ouskova E., Zadorozhnyi V., Leonhardt A., Ritschel M., Schonhenseb G., Reznikov Y., Magnetic sensitivity of a dispersion of aggregated ferromagnetic carbon nanotubes in liquid crystals // Soft Matter. 2011. Vol. 7. P. 644–649.
4. Jeong, H. S.; Youn, S. C.; Kim, Y. H.; Jung, H.-T., Orientation control of liquid crystals using carbon-nanotube–magnetic particle hybrid materials // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 9493–9497
5. Petrov D.A., Skokov P.K., Zakhlevnykh A.N. Magnetic field induced orientational transitions in liquid crystals doped with carbon nanotubes // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. Vol. 8. P. 2807–2817.
6. Жен П. де. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
7. Zakhlevnykh A.N., Threshold magnetic fields and Freedericksz transition in a ferrone-matic // J. Magn. Magn. Mater. 2004 Vol. 269 P. 238–244.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕСУРСА ЕЁ РАБОТОСПОСОБНОСТИ

Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Чуенкова И.Ю.
ФГАОУВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
г. Ставрополь, Российская Федерация,
E-mail: kvm@stv.runnet.ru

Аннотация. В работе представлены экспериментальные исследования магнитных жидкостей на основе полиметилсилоксана. Определен минимально необходимый перечень физико-химических исследований магнитной жидкости, используемой в магнито-жидкостных уплотнениях биореакторов.

Ключевые слова: магнитная жидкость, ресурс работоспособности, структура, испаряемость, седиментационная устойчивость, магнитное поле, рассеивание.

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MAGNETIC FLUIDS TO DETERMINE RESOURCE HEALTH

Kozhevnikov V.M., Larionov Y.A., Chuenkova I.Y.
North-Caucasus Federal Universiti, Stavropol, Russian Federation

Abstract: The paper presents experimental studies of magnetic fluids based on polymethylsiloxane. Determined the minimum required list of physical and chemical research of the magnetic fluid used in magnetic fluid seals of the bioreactor.

Key words: magnetic fluid, resource efficiency, structure, evaporation, sedimentation stability, the magnetic field dispersion.

Введение. Известно, что синтез магнитной жидкости (МЖ) был связан с решением технической задачи по транспортировке топлива в условиях невесомости. Возникший «бум» в конце 20 века и продолжающийся интерес к исследованию физико-химических свойств магнитных жидкостей также обусловлен надеждами её применения в широких областях науки и техники, рядом с существующими техническими решениями использования МЖ в уплотнениях вращающихся валов, подшипниках, амортизаторах и стабилизирующих элементах устранения механических колебаний. Появляется информация об использовании МЖ в устройствах космической навигации, в различного рода приборах[1]: анализаторе удельного веса, трехмерном измерителе ускорения, уровнемерах. Способность МЖ изменять оптические свойства в магнитном и электрическом поле позволяет создать управляемые оптические модуляторы, поляризаторы, светофильтры, затворы. МЖ продлевает время эксплуатации

громкоговорителей, улучшает их термостабильность, повышает возможную нагрузку и улучшает звучание стереоаппаратуры. [2] В последнее время достигнуты определенные успехи в создании ферромагнитных жидкостей, используемых в различных приборах и устройствах. МЖ широко применяются в магнитожидкостных уплотнениях (МЖУ), эффективность работы которых в значительной степени зависит от физико-химических свойств МЖ, т.е. свойств жидкостей среды и характеристик взвешенных в ней ферромагнитных частиц.

Одним из основных параметров МЖУ является ресурс работы в уплотнении магнитной жидкости. В настоящее время существует ряд работ, авторами которых разработаны методики прогнозирования сохранности физико-химических свойств МЖ в зависимости от воздействия на неё внешних факторов [3,4]. В работе [3] предложена методика, по которой изменения, происходящие в структуре МЖ, оценивались по изменению диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и значению резонансной частоты.

Работы, опубликованные по результатам исследований электрических характеристик феррожидкостей [3,4], как и работа [5] пока не дают общей картины, иллюстрирующей влияние качества феррожидкости на её работоспособность в магнитожидкостном уплотнении. Анализ литературы показывает, что теоретических расчетов недостаточно для выбора оптимальных параметров как при конструировании уплотнения, так и при выборе самого уплотняющего элемента – ферромагнитной жидкости. Необходимы экспериментальные исследования воздействия на физико-химические свойства ФМЖ внешних факторов, таких как неоднородное магнитное поле, температура, действие гравитационных и центробежных сил.

1. Эксперимент

Для проведения исследований были выбраны магнитная жидкость 4-х образцов (А1, А2, А3, А4) на основе полиметилселаксана и используемых в МЖУ биореакторов, приготовленные по разной технологии в разное время.

1.1. Измерение намагниченности насыщения МЖ

Используя стандартные методики измерения намагниченности М (баллистический метод ГОСТ 8.377-80), были получены ее зависимости от обратной величины напряженности измерительного магнитного поля. Величину намагниченности насыщения M_{∞} определяем экстраполяцией начального участка зависимости $M(H)$ до пересечения с осью координат М. Для исследуемых образцов намагниченность насыщения составили: А1 – $M_{\infty} = 28$ ка/м, А2 – $M_{\infty} = 27$ ка/м, А3 – $M_{\infty} = 30$ ка/м, А4 – $M_{\infty} = 43$ ка/м.

Полученные экспериментальные результаты позволили оценить размеры твердых частиц в магнитной жидкости $5,59 < r < 9,32 \text{ нм}$, что позволило выбранные жидкости отнести к коллоидным системам и применять соответствующие теоретические положения для оценки процесса седиментации.

1.2. Устойчивость структуры вязких магнитных жидкостей в температурном и магнитном полях

При работе МЖУ магнитная жидкость подвергается воздействию повышенной температуры. Устойчивость малых количеств магнитной жидкости в температурном поле является важной характеристикой работоспособности МЖУ. Наблюдения за состоянием структуры магнитной жидкости проводились с использованием ячейки представленной на рис. 1.

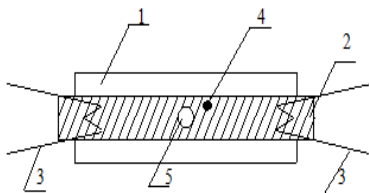


Рис. 1. Ячейка для оптических наблюдений за изменением структуры МЖ под действием температуры.



Рис. 2. Структура МЖ А1 при температуре 70°C

На предметном стекле 1 располагается медная пластина 2, в центре которой сделано отверстие, куда помещается исследуемая жидкость. Тепловое поле создается электронагревателем 3. Температура МЖ контролируется термопарами 4, расположенными по обе стороны предметного стекла. Наблюдение за структурой магнитной жидкости осуществлялось с помощью микроскопа «Биолам-Р» с увеличением в 1800 раз. Наблюдения за поведением образца МЖ А1 в температурном поле показали наличие расслоения при температуре 70 °С (рис 2). Температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости показали, что зависимость $1/\chi(t \text{ } ^\circ\text{C})$ имеют характерный излом при температуре 68° С, что указывает на структурные изменения в образце. При температуре 70° С наблюдается резкое увеличение электропроводности. Эти факты позволяют предположить возможность контроля качества для МЖУ по поведению её в температурном поле.

Исследования структуры тонкого слоя МЖ при действии на неё температуры дали следующие результаты:

- жидкость А1 расслаивается при температуре 70°C;

- у жидкости А2 расслоение существует уже при 20-25°C;
- жидкость А3 не расслаивается при нагревании до 125°C (рис.3).

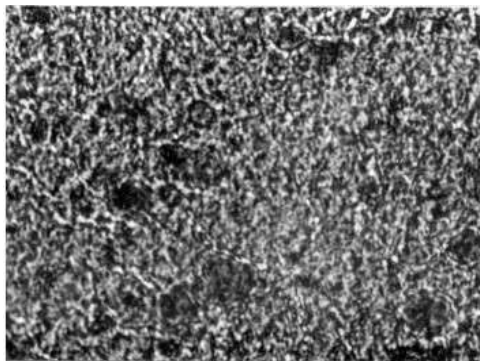


Рис. 3 Структура МЖ А3 при температуре 125°C

Дополнительно структура жидкости анализировались по анизотропии рассеивания света после нахождения в магнитном поле через каждые сутки. На рис. 4 представлена диаграмма временной зависимости рассеяния МЖ А3 от напряженности магнитного поля. Заштрихованная область на диаграмме – это область, в которой происходит анизотропия рассеяния света на образцах МЖ, находящиеся определенное время в магнитном поле. Магнитная жидкость А1 в том же интервале напряженности магнитного поля не рассеивает света после семисуточного нахождения образцов в магнитном поле.

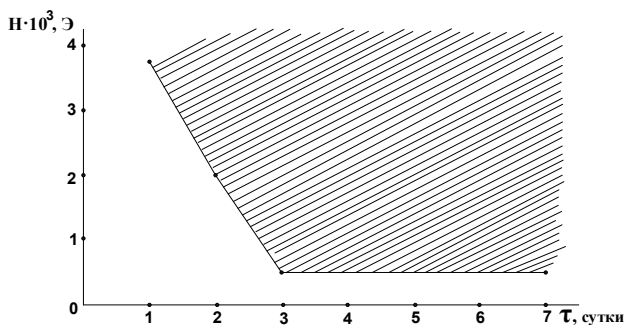


Рис. 4. Диаграмма временной зависимости рассеяния света в МЖ А3 от напряженности магнитного поля

1.3. Испаряемость магнитной жидкости в градиентном магнитном поле

При работе МЖУ биореакторов в режиме стерилизации МЖ подвергается воздействию температуры (120С). В связи с этим встал вопрос исследования испаряемости жидкостей в данном температурном режиме.

Критерием испаряемости был выбран параметр изменения массы $\Delta m/m_i \cdot 100\%$, где $\Delta m = m_0 - m_i$. m_0 – масса жидкости до нагрева, m_i – масса жидкости при i -м измерении.

Были получены зависимости относительно изменения массы от времени нагревания и наличия магнитного поля.

Экспериментальная установка, моделирующая условия в МЖУ, для исследования влияния неоднородного магнитного на испарение магнитной жидкости представляла собой металлическую кювету 10x5x12 мм с исследуемой жидкостью слоем 12 мм, которая помещалась в зазор магнита, установленного в сушильном шкафу. Контрольная кювета с таким же слоем жидкости помещалась в зазор бруска гетинакса, расположенного на той же высоте в сушильном шкафу, что и магнит. Температуру в зазорах магнита и в зазоре гетинакса измерялась термопарой и составляла 115С. Индукция магнитного поля в зазоре магнита при комнатной температуре равна 0,15 Тл при температуре 115С индукция поля уменьшается до 0,1 Тл. Эксперимент показал, что испарение в неоднородном магнитном поле происходит быстрее в несколько раз, чем без поля. Так для жидкостей АЗ, представленных на рис. 5, в 6 раз; для жидкостей на трансформаторном масле ММ_т-25 в 6 раз и для МК-72 на керосине в 2 раза. Корректируя время работоспособности АЗ с учетом увеличения скорости испарения в магнитном и уменьшения её в закрытом пространстве, получаем время $\tau = 290$ часов, что соответствует реальному времени работоспособности.

1.4. Седиментационная устойчивость магнитных жидкостей

Экспериментальное исследование седиментации под действием центробежных сил показало, что при определенных режимах работы центрифуги ЦП-6 во всех исследуемых жидкостях появляется изменение плотности в верхнем и нижнем слоях кюветы, которая определялась путем сравнения плотности МЖ с набором эталонных растворов хлористого кальция. Время расслоения МЖ в легких условиях рассчитывалось при условии пропорциональности высоты осветленного слоя и времени работы центрифуги $\tau_{ж} = \tau N$, где N – нагрузка в ед. g, τ – время работы центрифуги.

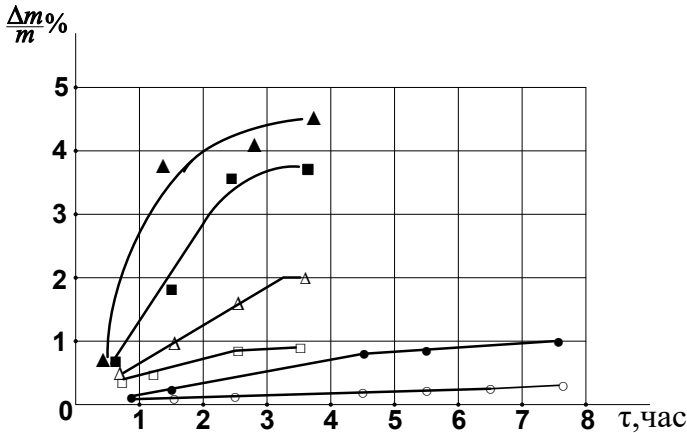


Рис.5. Зависимость относительного изменения массы для магнитных жидкостей: АЗ (● - в магнитном поле, ○ - без поля) ММТ-25 (■ - в магнитном поле, □ - без магнитного поля) МК-72 (▲ - в магнитном поле, △ - без магнитного поля) при температуре 115°C

Результатом проведенных экспериментов стало получение времени «жизни» исследуемых жидкостей: А4 – 3,3 года, А3 – 3 года. Ошибка определения времени жизни составляет 15 %.

Помимо действия центробежных сил было проведено исследование влияния неоднородного магнитного поля на седиментацию ферромагнитных частиц в жидкости АЗ. При помещении кюветы в неоднородное магнитное поле ($M_{max} = 900Э$) на 6 суток плотность верхнего слоя стала 1г/см³, а нижнего 1,33 г/см³, при исходной плотности 1,26 г/см³. При помещении металлической кюветы с жидкостью слоем 30 мм в неоднородное магнитное поле ($M_{max} = 1250Э$), жидкость расслоилась через 2 суток, появился слой намагниченной жидкости $h = 9$ мм. На основе этих результатов был сделан вывод, что величина магнитного поля является основной причиной потери устойчивости МЖ. Неоднородность магнитного поля ускоряет потерю устойчивости.

Выводы. Проведенные экспериментальные исследования с целью оценки ресурса работоспособности позволили определить минимально необходимый объем физико-химических исследований МЖ, используемых в МЖУ биореакторов. К ним относятся следующие испытания:

1. Определение намагниченности насыщения жидкости
2. Наблюдение за структурой МЖ при воздействии температуры
3. Определение процента испаряющейся части жидкости.

4. Определение скорости изменения массы $\Delta m/m$ в условиях, приближенных к МЖУ.
5. Снятие кривой намагничивания.
6. Определение плотности исследуемой жидкости.
7. Определение скорости седиментации образцов МЖ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство 473098 СССР. Электроизмерительный прибор на магнитной жидкости. Е.Е. Бибик и др. - Опубликовано в Б.И., 1975, № 21.
2. Hennig G. Was sind magnetische. Zliessigkeiten - Funkschan, 1978, № 23, s. 1162-1163.
3. Сизов А.П., Сперанская Т.Б., Малков Ю.И. Методика ускоренного испытания ферромагнитной жидкости. В сб. Материалы II Всесоюзной школы - семинара по магнитным жидкостям. - Плес, 1981, МГУ, с. 131-132.
4. Орлов Д.В., Митькин Ю.А., Дюповкин Н.И. разработка методов неразрушающего контроля качества феррожидкостей. - Магнитная гидродинамика, 1982, № 4, с. 113-116.
5. Денисенко Н.С., Диканский Ю.И., Кожевников В.М. и др. Исследование сохраняемости магнитных жидкостей, применяемых в уплотнениях. В сб. Материалы III Всесоюзной школы - семинара по магнитным жидкостям. - Плес, 1983, с.152-154

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОПТИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕ НА ОСНОВЕ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Кожевников В.М.¹, Ларионов Ю.А.², Чуенкова И.Ю.
ФГАОУВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
г. Ставрополь, Российская Федерация,
E-mail: kvm@stv.runnet.ru¹, iularionov@ncfu.ru²

Аннотация. В данной работе представлены экспериментальные результаты, показывающие различный характер структурных образований в магнитной жидкости и их влияние на электрофоретические и поляризационные явления.

Ключевые слова: магнитная жидкость, структура, магнитное поле, электрическое поле, фазовый переход, межфазная граница.

ELECTROPHORETIC AND POLARIZATION PHENOMENA IN AN OPTICAL CONVERTER BASED ON A MAGNETIC FLUID

Kozhevnikov V.M.¹, Larionov Yu.A.¹, Chuenkova I.Yu.¹
¹North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russian Federation
E-mail: kvm@stv.runnet.ru¹, iularionov@ncfu.ru²

Abstract. This paper presents experimental results showing the different nature of structural formations in magnetic fluid and their influence on electrophoretic and polarization phenomena.

Key words: magnetic fluid, structure, magnetic field, electric field, phase transition, interphase boundary.

Введение. Воздействие электрического и магнитного полей на состояние тонкого слоя магнитной жидкости (МЖ) достаточно широко исследуется в последнее время. К наиболее интересным результатам можно отнести полученные динамические структуры в работе [1]. Построенные теоретические модели воздействия таких структур на свойства МЖ [2] достаточно близки к экспериментальным результатам, но только при воздействии магнитного поля. Совместное воздействие электрического и магнитного полей представляется пока только в экспериментальных исследованиях. Попытки представить физические модели, объясняющие целый массив явлений в тонком слое магнитной жидкости объясняют только некоторые фрагменты. Однако основным фактором всех моделей, объясняющих особенности поведения тонкого слоя магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях, являются различные структурные образования.

Действие постоянного электрического поля на слой первоначально однородной МЖ приводит при некотором пороговом значении напряжения на электродах к возникновению новой, концентрированной фазы жидкости: периодические структурные включения и в приэлектродной области микрокапельные образования (рис.1) [1, 3]. Факт формирования новой фазы свидетельствует о роли межчастичных взаимодействий. Электрокоагуляционные структуры в отсутствие электрического поля разрушаются и система возвращается в исходное состояние. Формирование микрокапель связано, в первую очередь, с созданием зон повышенной концентрации дисперсных частиц за счёт их электрофоретической миграции к электродам, а также с непосредственным влиянием электрического поля на устойчивость коллоидных систем к агрегированию. Установлено, что структурообразование в тонком слое магнитной жидкости (МЖ) и влияние на него размерного фактора электрода при воздействии постоянного или переменного электрического поля низкой частоты, связано с формированием и деформацией электрически заряженной поверхности границы раздела жидких сред [3]. Особенности формирования ячеистой структуры, толщенные зависимости критического поля E_c и электропроводности объясняются существованием у поверхности слоя МЖ особых микрослоев, отличающихся по своим свойствам от объема. Выяснению структуры и свойств поверхностных слоев посвящено большое число работ [1–7, и др.], однако вопрос об их природе все еще остается предметом дискуссии.

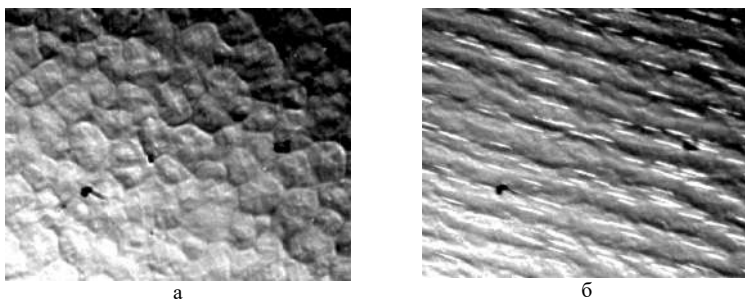


Рис.1. Структура агрегатов в приэлектродной области при действии:
а) электрического поля, б) магнитного и электрического полей

Эксперимент. Для наблюдений была использована плоскопараллельная стеклянная ячейка с электропроводящим покрытием $\text{In}_2\text{O}_3\text{SnO}_2$, электроды были выполнены частично перекрывающимися. Объект исследования – магнитная жидкость с наноразмерными части

цами магнетита на основе керосина с концентрацией твёрдой фазы 4–7 %, толщина лоя жидкости составляла 15–100 мкм.

Для выяснения влияния объемных структурных образований на электропроводность в магнитном поле проведены экспериментальные исследования по схеме, представленной на рис. 2, где 1 – электроды для создания постоянного электрического поля, 2 – измерительные электроды. Перпендикулярно направлению электрического поля создавалось постоянное однородное магнитное поле.

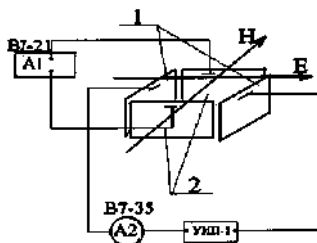


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

Полученные зависимости токов I_1 и I_2 между электродами 1 и электродами 2 соответственно, свидетельствуют о непосредственном влиянии объемных структурных преобразований в магнитном поле на электропроводность (рис. 3).

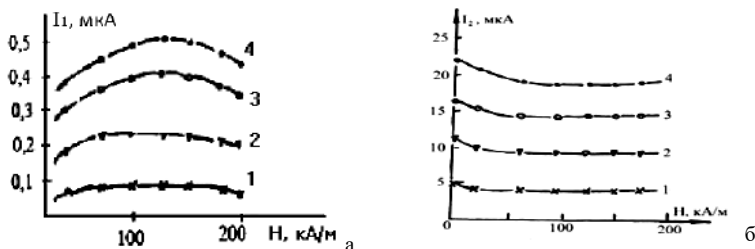


Рис. 3. Зависимость тока между электродами: а – 1, б – 2 от величины магнитного поля при U : 1 – 100 В, 2 – 200 В, 3 – 300 В, 4 – 400 В

Результаты исследования влияния магнитного поля $H = 160$ кА/м на отражательную способность интерференционной, проводящей электрический ток пленки SnO_2 и магнитной жидкости ($\varphi_n = 0,04$) представлены на рис. 4. Здесь приведены кривые зависимости «монохроматического контраста» K_λ , определяемого при действии электрического поля как

$$K_\lambda = \frac{I_{\lambda E} - I_{\lambda 0}}{\min\{I_{\lambda E}, I_{\lambda 0}\}},$$

и контраста K'_λ , определяемого при действии маг-

нитного поля как $K'_\lambda = \frac{I_{\lambda H} - I_{\lambda 0}}{\min\{I_{\lambda H}, I_{\lambda 0}\}}$, где $I_{\lambda E}$, $I_{\lambda H}$ – интенсивность отраженного света при наличии

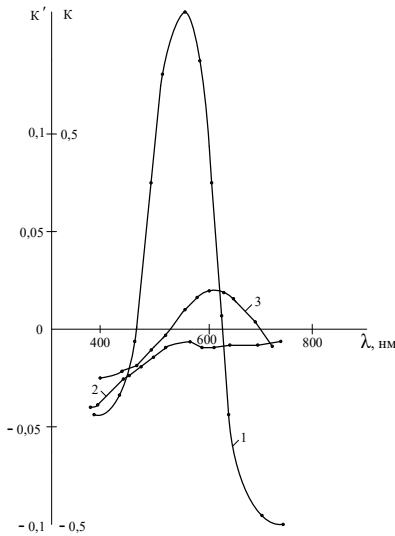


Рис. 4. Зависимость монохроматического контраста от длины волны падающего света для системы стекло – SnO₂ – магнитная жидкость (угол падения света 45°) при воздействии: 1 – электрическим полем E = 50 кВ/м; 2 – магнитным полем H = 160 кА/м; 3 – совместном магнитным H = 160 кА/м и постоянным электрическим полем E = 50 кВ/м полями.

электрического или магнитного полей,

$$K'_\lambda = \frac{I_{\lambda H} - I_{\lambda 0}}{\min\{I_{\lambda H}, I_{\lambda 0}\}},$$

где $I_{\lambda E}, I_{\lambda H}$ – интенсивность отраженного света при наличии электрического или магнитного полей, $I_{\lambda 0}$ – то же самое в отсутствие поля.

Как следует из приведенных результатов, магнитное поле оказывает значительно меньшее влияние на отражательную способность пленки МЖ чем электрическое. Кроме того, при совместном действии магнитного и электрического полей «монохроматический контраст» K'_λ зависит от

величины напряженности постоянного электрического поля. Можно сделать вывод, что оптическая композиция, состоящая из интерференционной, проводящей электрический ток пленки SnO₂ и магнитного коллоида, меняет свои оптические свойства

при воздействии на МЖ внешних электрического и магнитного полей за счет изменения структуры и концентрации магнитных частиц в приэлектродной области.

Оптические исследования МЖ в рассеянном свете при воздействии электрическим полем выявили структурированный слой с анизотропными свойствами. Электрическое поле изменяет форму сольватной оболочки частицы магнетита, возникает наведенный заряд. Это приводит к усилению межчастичного взаимодействия с образованием структур и возрастанию оптической плотности слоя. Первый этап структурирования жидкости – формирование анизотропного слоя. Возникновение данной фазы и ее разрушение происходит в интервале времени, значительно превышающем время Максвелл - Вагнеровской релаксации МЖ с удельной

проводимостью 10^{-6} (Ом·м)⁻¹. Объемный заряд, накапливаемый на границе раздела вызывает неустойчивость поверхности с формированием желобковой гофрировки, наблюдаемой в эксперименте [8]. Постоянная времени разрушения структурированного слоя при снятии воздействия составляет несколько секунд (рис. 5).

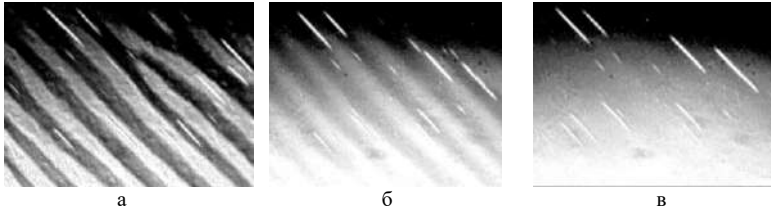


Рис. 5. Разрушение структурированного слоя МЖ при снятии воздействия электрическим полем (светлые полосы – микрокапли в магнитной жидкости): а – $U = 8$ В, $H = 2$ кА/м; б – $U = 0$ В, $t = 5$ с, $H = 2$ кА/м; в – $U = 0$ В, $t = 20$ с, $H = 2$ кА/м

Формирование объемного заряда на границе раздела фаз (с анизотропной и изотропной структурами) определяет поляризационный ток через ячейку. Это отражается на частотных характеристиках ячейки со слоем МЖ (до 10 Гц). При изменении электрической полярности электрода происходит реполяризация структурированного слоя и его деформирование.

Вторая стадия формирования структур в слое МЖ – образование концентрированных микрокапель, имеющих выраженную границу. Капли могут приобретать заряд и участвовать в электрофоретическом движении. Микрокапли формируются и разрушаются за время на порядок большее, чем анизотропный слой (рис. 5). Роль олеиновой кислоты неоднозначна в наблюдаемых процессах.

Образование структурированной фазы в МЖ и возможность управления структурой с помощью электрического и магнитного полей позволяет наблюдать в таких средах эффекты дифракционного рассеяния света, исследование которых в свою очередь дает возможность изучить структурные превращения в МЖ, оказывающие влияние на поляризационные процессы в магнитных жидкостях. Воздействие электрического или магнитного поля на первоначально однородную магнитную жидкость на основе керосина приводило при некотором пороговом значении напряженности электрического поля к интенсивному росту светорассеяния, обусловленного возникновением при этих условиях структурных образований. Дифракционная картина в случае действия электрического или магнитного поля представляет собой дифракционное кольцо. Дополнительное воздействие магнитного поля, направленного

перпендикулярно электрическому, приводило к дифракционному рассеянию в виде узкой полосы. При изменении направления магнитного поля полоса света поворачивалась по направлению магнитного поля за время 8 секунд (рис. 6). Это время, соответствует времени перестройки заряженной границы жидкости, а не времени поворота отдельного микрокапельного агрегата. При выключении электрического поля дифракционная картина сохранялась в течение 20 секунд.

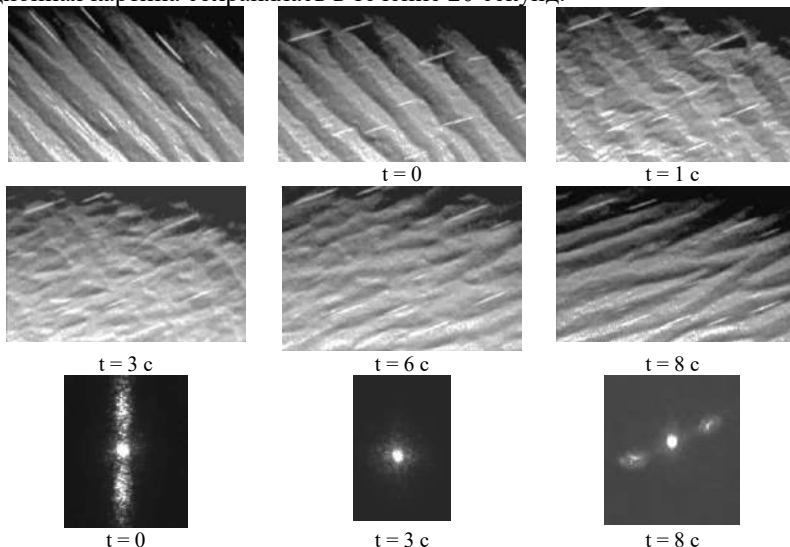


Рис. 6. Перестройка структурированного слоя и картины дифракционного рассеивания при $U = 8$ В и изменении направления магнитного поля $H = 2$ кА/м, t – время выдержки после переключения

Выводы. Одной из основных особенностей поведения МЖ при действии внешнего электрического поля, состоит в том, что в них, как правило, формируются структурные образования в виде микрокапель и в виде области, состоящей из одинаково ориентированных элементарных ячеек, имеющих макроскопическую неоднородность. Эти области в работе названы ячеистой структурой (гофрированной поверхностью). Не исключено, что ячейки имеют наведенную макроскопическую поляризацию P_s , и эти области можно назвать доменами. Факт формирования новой фазы свидетельствует о роли межчастичных взаимодействий, которые приводят к анизотропному изменению расстояний между частицами (каркастному сжатию дисперсной системы). При таком структурном превращении не требуется перемещения частиц на большое расстояние (бездиффузионное превращение), соседние в исходной фазе частицы находятся рядом и в новой фазе, меняется только их расположение.

Эволюция ячеистой структуры при действии внешнего магнитного поля связана с перемещением граничных слоев (доменных стенок) между различными парами ячеек. Допустимыми считаются такие граничные слои, которые не создают в структуре дальнедействующих электрических и упругих сил, существенно повышающих её свободную энергию. Условия отсутствия таких сил сводится к требованиям электрической нейтральности стенки и непрерывности на ней упругих смещений, вызывающих деформациями соседних ячеек. Такие межфазные границы могут возникать в низкоомных жидких диэлектриках, которым относятся МЖ на основе керосина, где поле поляризационных зарядов может полностью экранироваться свободными носителями зарядов на расстояниях, много меньших размера доменов. Граница между ячейками и форма ячейки удовлетворяют условию минимума энергии деполяризации. Граница структурированного слоя обладает низким коэффициентом межфазного натяжения, это дает возможность эффективного электростатического и магнитного управления структурным состоянием слоя магнитной жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozhevnikov V.M. Obtaining the structured magnetic fluids in an electric field and their technical applications / V.M. Kozhevnikov, Yu.A. Larionov, I.Yu. Chuenkova., M.I. Danilov // *Magneto hydrodynamics*, 2004. – Vol. 40. – №. 3. – P. 269 – 280.
2. Диканский Ю.И. Структурные превращения в магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях / Ю.И. Диканский, О.А. Нечаева. // *Коллоидный журнал*, 2003. – Т.65. – № 3. – С. 1 – 5.
3. Кожевников В.М. Динамика изменения границы магнитной жидкости в приэлектродной области / В.М. Кожевников, Ю.А. Ларионов, И.Ю. Чуенкова. – Сборник трудов 16-й Международной Плеской научной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям, Иваново: ИЭГУ, 2014. – С. 199 – 203.
4. Кожевников В.М. Структурная неустойчивость тонкого слоя магнитной жидкости в постоянном и переменном электрических полях / В.М. Кожевников, Ю.А. Ларионов, И.Ю. Чуенкова, Т.Ф. Морозова. – Сб. тр. 15-й Международной Плеской конференции по магнитным жидкостям, Иваново: ИЭГУ, 2012. – С. 99 – 103.
5. Чеканов В.В. Динамика образования и разрушения слоя наночастиц вблизи электрода в электрическом поле / В.В. Чеканов, Е.А. Бондаренко, А.А. Гетманский // *Нанотехника*, 2009. – Т.17. – Вып.1. – С.83 – 90.
6. Морозова Т.Ф. Анализ взаимосвязи процессов поляризации с микроструктурированием в слое магнитной жидкости / Т.Ф. Морозова, М.С. Демин // *Журнал технической физики*, 2017, – Т. 87, – Вып. 2. – С. 286 – 293.
7. Кожевников В.М. Аномалия ампер-временных характеристик тонкого слоя магнитной жидкости / В.М. Кожевников, Ю.А. Ларионов, М.С. Демин. – Сб. трудов 14-й Международной Плеской конференции по магнитным жидкостям, Иваново: ИЭГУ, 2010. – С. 218 – 223.
8. Kozhevnikov V.M. Particle aggregation in magnetic fluid layer in electric field [Текст] / V.M. Kozhevnikov, Yu.A. Larionov, I.Yu. Chuenkova, A.A. Antonova // *Magneto hydrodynamics*, 2018. – Vol. 54. – №. 1-2. – P. 85–90.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Морозов Н.А., Арефьев И.М., Пискарев К.П.

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет имени
В.И. Ленина», Иваново, Российская Федерация
E-mail: elmash@em.ispu.ru

Аннотация: Для успешного применения магнитных жидкостей в разных технических устройствах, которые интенсивно воздействуют на неё разными физическими полями и механически, следует знать способности магнитных жидкостей противостоять этим воздействиям. Исследуется влияние на свойства магнитной жидкости вращательного перемешивания разной интенсивности.

Ключевые слова: магнитная жидкость, механическое воздействие, вязкость, дисперсный состав, кривые намагничивания.

INFLUENCE OF MECHANICAL EFFECT ON PROPERTIES OF MAGNETIC FLUIDS

Morozov N.A., Arefyev I.M., Piskarev K.P.

Ivanovo State Power University, Ivanovo, Russian Federation,
E-mail: elmash@em.ispu.ru

Abstract: For successful use of magnetic fluids in different technical devices, which intensively influence her different physical fields and mechanically it is necessary to know abilities of magnetic fluids to resist to these influences. Influence on properties of magnetic fluid of rotary hashing of different intensity is investigated.

Keywords: magnetic fluid, mechanical influence, viscosity, disperse composition, magnetization curves.



МОРОЗОВ Николай Александрович работает в ИГЭУ с декабря 1966 года после окончания ИЭИ. Под руководством Д.В. Орлова подготовил и защитил в 1973 году кандидатскую диссертацию по исследованию вакуумных жидкометаллических уплотнений. Имеет более 130 научных публикаций, в том числе 4 авторских свидетельства, 8 патентов на изобретения, 4 монографии. Область научных интересов – магнитожидкостные устройства. Работает доцентом кафедры электромеханики ИГЭУ. Работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами РФФИ и Минобразования РФ.



АРЕФЬЕВ Игорь Михайлович – заведующий проблемной научно-исследовательской лабораторией прикладной феррогидродинамики (ПНИЛ ПФГД) ИГЭУ, доцент. Окончил Ивановский государственный химико-технологический университет в 2006 году. В 2009 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук. Имеет более 100 научных публикаций.

Состояние вопроса. В технических устройствах магнитные жидкости (МЖ) испытывают воздействия разных физических факторов в широком диапазоне интенсивности [1]. Одним из наиболее частых является механическое воздействие. При работе в магнитожидкостных герметизаторах, в которых зазоры с МЖ малы, скорости сдвигового течения велики, и даже воздействие вязкостных сил становится критическим для нестабильных МЖ. Магнитное поле удерживает магнитные частицы в определённом положении и ещё более усиливает воздействие слоёв жидкости-носителя на поверхностно-активное вещество (ПАВ), защищающее частицы твёрдой фазы от слипания друг с другом. Разрушение слоя ПАВ или нарушение его адсорбционного взаимодействия с поверхностью частиц твёрдой фазы уменьшает седиментационную устойчивость МЖ.

Длительное механическое перемешивание до 50 часов, приводит к нарушению устойчивости некоторых типов МЖ и их разделению в течение двух–пяти суток. В 70-х годах прошлого столетия, когда активно развивались работы по созданию новых типов МЖ и их использованию в различных устройствах, было много примеров такого поведения МЖ. В настоящее время созданы устойчивые к гравитационному и магнитному воздействию МЖ, которые надёжно выдерживают сдвиговые течения до $30\text{--}40 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$. Однако при разработке высокоскоростных устройств при достижении линейных скоростей поверхности до 10 м/с сдвиг слоёв жидкости достигает $50 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$, оказывается значительное воздействие на твёрдую фазу МЖ. Исследование интенсивных механических воздействий на МЖ и её свойства всегда актуально.

Постановка задачи. Наиболее устойчивы к различным воздействиям магнитные жидкости, у которых частицы твёрдой фазы имеют одинаковые размеры и будут равномерно распределены по всему объёму жидкости-носителя. Всегда полезно знать, при каких критических воздействиях нарушаются условия равновесия в коллоидной среде и происходит её коагуляция.

Была поставлена задача исследования механического воздействия различной интенсивности на МЖ. Предполагаемый результат исследования – определение влияния механического воздействия на свойства МЖ. Наиболее вероятно влияние интенсивного механического перемешивания МЖ на её реологические свойства [2]. Кроме того, при механическом воздействии должен меняться гранулометрический состав МЖ, так как следует ожидать разрушения цепочечных и кольцевых агрегатов твёрдой фазы. Изменение реологических свойств может быть зафиксировано измерениями на ротационном вискозиметре. Изменение

гранулометрического состава МЖ можно оценить по кривой намагничивания, на которую заметное влияние оказывает количество магнитных частиц того или иного размера.

Лабораторная установка. Для осуществления механического воздействия на МЖ была разработана установка вращательного типа со специальными активаторами (рис. 1). На рисунке изображена только верхняя активная часть. Внизу располагается двигатель с блоком питания и регулирования частоты вращения.

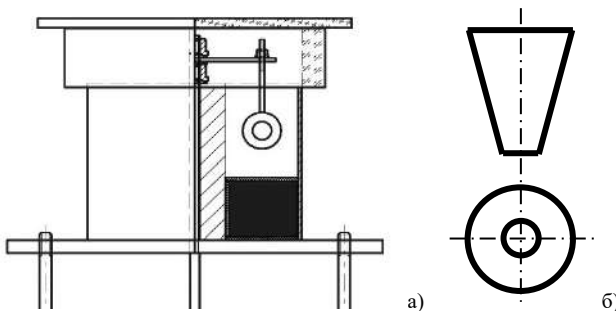


Рис. 1. Установка механического воздействия на МЖ (а) и конические активаторы (б)

В центре установки имеется ферромагнитный цилиндрический сердечник с отверстием, сквозь который проходит валик с крепящимися на нём коническими активаторами, воздействующими на МЖ. Конические активаторы и их держатели выполнены из немагнитного материала. Такая конструкция предполагает вращение активаторов в рабочем объёме вперёд отверстием большего диаметра, захват жидкой среды и выбрасывание её с большей скоростью через отверстие меньшего диаметра. Возникающие при этом явления кавитации позволяют усилить механическое воздействие на жидкую среду [1].

Внешняя стенка рабочей камеры выполнена магнитопроводящей, её высота равна высоте внутреннего сердечника. Выше установлено кольцо из органического стекла, закрытое сверху прозрачной пластиной. Тёмным фоном показано положение кольцевой катушки намагничивания, которая позволяет создавать магнитное поле в рабочем объёме установки механического воздействия на МЖ.

Материалы и методы. Нас интересуют магнитоуправляемые среды с объёмной концентрацией твёрдой фазы 0,07–0,20, которые широко применяются в технике. МЖ с такими объёмными концентрациями твёрдой фазы могут ещё считаться парамагнитными средами, состоящими из отдельных магнитных частиц, окружённых оболочкой поверхностно-активного вещества (ПАВ). При соответствующих условиях за

счёт магнитного диполь-дипольного взаимодействия частицы объединяются в цепочечные или кольцевые агрегаты.

Компьютерное моделирование показывает, что наиболее вероятно образование в МЖ цепочечных и кольцевых агрегатов (рис. 2) [3].

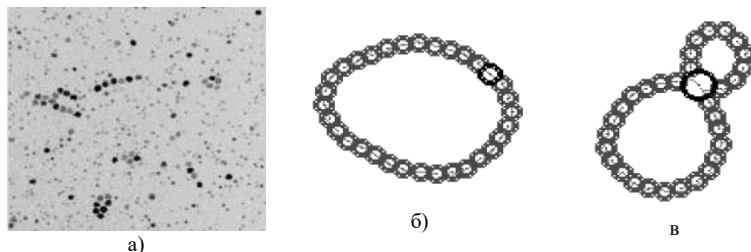


Рис. 2. Виды агрегатов в МЖ при фотографировании тонкого слоя реальной жидкости (а), при моделировании с частицами близкого размера (б) и наличии частиц большого размера (в)

При наличии частиц разных размеров структуры агрегатов могут быть разнообразны. На рис. 2,а видны цепочечные и кольцевые структуры, состоящие из разного количества частиц: от двух до восьми частиц в цепочечных структурах и от четырёх элементов в кольце до 15 и более (рис. 2,б). Наличие частиц большого размера вызывает образование сложных кольцевых структур (рис. 2,в).

Механическому воздействию подвергалась МЖ на основе трансформаторного масла: дисперсная фаза – магнетит, ПАВ – олеиновая кислота. Объёмное содержание твердой фазы ϕ составляет 0,144, плотность ρ МЖ – 1230 кг/м³, пластическая вязкость η при температуре 25° С – 0,734 Па·с.

Исследование механического воздействия на МЖ проводилось в следующем порядке. Для исходной МЖ снималась кривая намагничивания баллистическим методом с использованием лабораторной установки намагничивания типа ФЛ-1 и специально разработанной измерительной ячейки. Также снималась зависимость вязкости от скорости сдвига на ротационном вискозиметре «RHEOTEST RN4.1», который позволяет в автоматическом режиме увеличивать скорость сдвига течения через фиксированные отрезки времени. Скорость сдвига при измерениях изменялась в диапазоне от 0 до 1200 с⁻¹ автоматически с шагом 10 с⁻¹. Результаты измерения обрабатываются автоматически и выдаются на экран компьютера в виде зависимостей вязкости η от скорости сдвига γ , $\eta = f(\gamma)$.

Далее МЖ подвергалась механическому воздействию в разработанной установке. После воздействия на МЖ снова снимались кривая

намагничивания баллистическим методом и зависимость вязкости от скорости сдвига на ротационном вискозиметре. После снятия кривых МЖ возвращали в рабочий объём. На следующий день повторяли снятие кривой намагничивания и реологической кривой. Затем проводился следующий этап механического воздействия на МЖ с последующим снятием кривой намагничивания и реологической кривой после воздействия. На следующий день цикл испытаний повторился.

Механическое воздействие на МЖ варьировалось в следующей последовательности. При неизменной частоте вращения 500 об/мин. в первый день МЖ подвергалась механическому воздействию 10 мин., на следующий день 20 мин., затем 40 мин и затем 60 мин. После окончания этого цикла на МЖ оказывалось воздействие при частоте вращения 1000 об/мин. как и ранее в течение 10, 20, 40 и 60 мин. Далее цикл повторялся при частоте вращения 2000 об/мин. в течение 10, 20 и 40 мин. Воздействие длительностью 60 мин. до конца произведено не было в соответствие с техникой безопасности. МЖ стала быстро нагреваться, вероятно, из-за кавитационных процессов, что проявилось шумом, резкими звуками и вибрацией защитного оргстекла.

Далее проводилось исследование механического воздействия на МЖ в поперечном магнитном поле для частоты вращения активаторов 1000 об/мин., времени воздействия 20 мин. и токах в катушке намагничивания от 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 и 1,0 А, что соответствовало значениям магнитной индукции в середине зазора 0,09–0,010–0,018–0,023–0,035 Тл. Значения индукции невелики из-за большой величины зазора, однако при токе 1,0 А и магнитной индукции 0,035 Тл уже начинали проявляться явления нарушения поверхностного равновесия в МЖ.

Порядок контроля свойств МЖ оставался тем же: снятие характеристик до проведения механического воздействия и сразу после проведения воздействия. На следующий день проводился дальнейший этап эксперимента.

Для исследования механического воздействия на МЖ в магнитном поле была взята свежая порция магнитной жидкости, имеющей почти те же свойства, что и исходная МЖ в предыдущих экспериментах.

Обработка полученных результатов эксперимента. Вязкостные характеристики получены после компьютерной обработки системой управления ротационным вискозиметром и в дальнейшем не подвергались дополнительной обработке кроме наложения их друг на друга для анализа.

Кривые намагничивания были использованы для гранулометрического анализа МЖ. Гранулометрический анализ позволяет определить

относительное содержание n_n частиц в интервале со средним магнитным диаметром d_{mn} от общего количества частиц в контрольном объёме жидкости. При этом использовались нормированные интервалы диаметров частиц через 0,1 нм, что существенно упрощает анализ состава частиц в МЖ.

Обычно не делают различия между диаметрами твёрдой d_t и магнитной d_m фаз. Однако за счёт взаимодействия функциональной группы ПАВ с магнетитом образуется немагнитный слой толщиной примерно 0,83 нм [4]. Можно считать, что в каждом интервале диаметр твёрдой частицы $d_{ти}$ находится по формуле

$$d_{ти} = d_{ми} + 2\delta_{nm} = d_{ми} + 1,66. \quad (1)$$

Следовательно, с уменьшением средних магнитных диаметров частиц относительное объёмное содержание твёрдой фазы в каждом интервале диаметров увеличивается. Углеродородный радикал молекулы олеиновой кислоты состоит из 17 неполярных групп, которые взаимодействуют с молекулами жидкости-носителя. Толщина оболочки ПАВ δ_n – олеиновой кислоты – равна ~ 2 нм. Трансформаторное масло имеет как и олеиновая кислота 17–20 углеродных групп в молекуле. Молекулы жидкой основы внедряются частично между углеродородными радикалами молекул ПАВ. Поэтому толщина немагнитной оболочки магнитной частицы ещё увеличивается на толщину δ_j от слоя части молекул жидкости-носителя, примерно на 1 нм. Тогда гидродинамический диаметр d_t частицы с известным диаметром магнитной части можно определить по формуле, где все размеры в нанометрах:

$$d_t = d_{ми} + 2\delta_{nm} + 2\delta_n + 2\delta_j = d_{ми} + 1,66 + 4 + 2 = d_{ми} + 7,66. \quad (2)$$

Формально число частиц в интервале по магнитной и твёрдой фазе должно совпадать, но точного совпадения может не быть, так как проявление магнитных свойств цепочечных и кольцевых агрегатов отличается от магнитных свойств составляющих их частиц.

Анализ результатов и выводы. Обычно считают, что магнитные частицы в МЖ имеют размеры в узком диапазоне, поэтому магнитную жидкость характеризуют по среднему диаметру магнитных частиц. Однако даже при самом тщательном соблюдении всех технологических процессов приготовления МЖ размеры магнитных частиц варьируются в достаточно широком диапазоне. В дисперсных системах при одинаковой объёмной концентрации твёрдой фазы их вязкость тем больше, чем меньше размер частиц. Это объясняется ростом поверхности частиц по мере уменьшения их диаметра.

Свойства МЖ в значительной степени зависят не только от размеров частиц магнитной фазы, но и от количества и вида образованных однодоменными частицами агрегатов. Следует понимать, что практически

никаким воздействием невозможно разбить частицу таких размеров на несколько более мелких. Возможно только разбиение агрегатов на составляющие эти агрегаты частицы.

Таким образом, механическое воздействие на МЖ ведет к увеличению доли мелких частиц магнитной фазы. Это говорит о наличии в исходной МЖ значительного количества цепочечных и кольцевых агрегатов, которые при механическом воздействии разбиваются на ряд элементов разного размера. Механическое воздействие на структурирующиеся жидкие среды ведёт к уменьшению их вязкости за счёт разрушения структуры и ослабления межмолекулярных связей. Наличие структурирующих факторов должно вызывать увеличение вязкости жидкой среды.

На рис. 3 показаны реологические кривые МЖ после механического воздействия на неё. Линейная зависимость показывает скорость нарастания частоты вращения измерительного цилиндра ротационного вискозиметра. Из кривых видно, что усиление длительности воздействия при механическом воздействии с частотой вращения 500 об/мин. ведёт к уменьшению вязкости МЖ. Но данные не однозначны. Вязкость после воздействия 60 мин. оказалась такой же, как при воздействии в 20 мин. и больше, чем при 40 минутном воздействии.

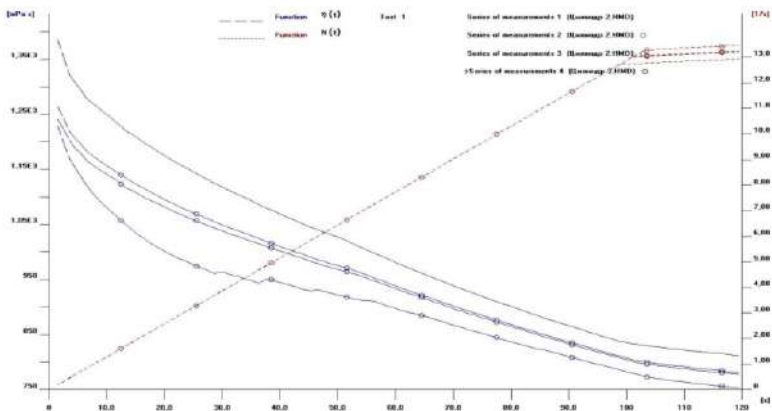


Рис. 3. Кривые вязкости МЖ после механического воздействия при частоте вращения 500 об/мин.: сверху вниз время воздействия 10–20–60–40 мин.

Увеличение частоты вращения активатора в процессе механического воздействия должно способствовать снижению вязкости МЖ. Однако это не очевидно (рис. 4).

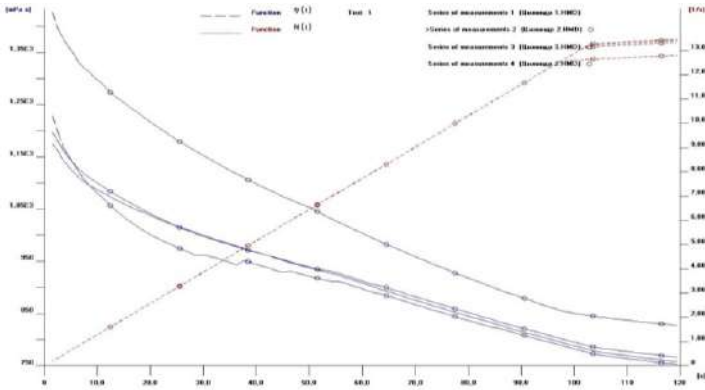


Рис. 4. Кривые вязкости МЖ после механического воздействия 40 мин. и частот вращения активатора сверху вниз 1000–2000–исходная–500 об/мин

По кривым видно, что при больших градиентах скорости механическое воздействие с частотой 2000 и 500 об/мин. не оказало практически никакого воздействия на вязкость МЖ, а при 1000 об/мин. вязкость возросла на 10 %. При малых градиентах скорости (250 с^{-1}) изменение вязкости от исходной составляет 18 %, а общее изменение достигает 30 %.

Первичный анализ показывает, что механическое воздействие стабилизирует вязкостные характеристики МЖ. Более определённо проявляет своё влияние на вязкость МЖ магнитное поле. По мере роста значения магнитной индукции вязкость МЖ при механическом воздействии уменьшается (рис. 5).

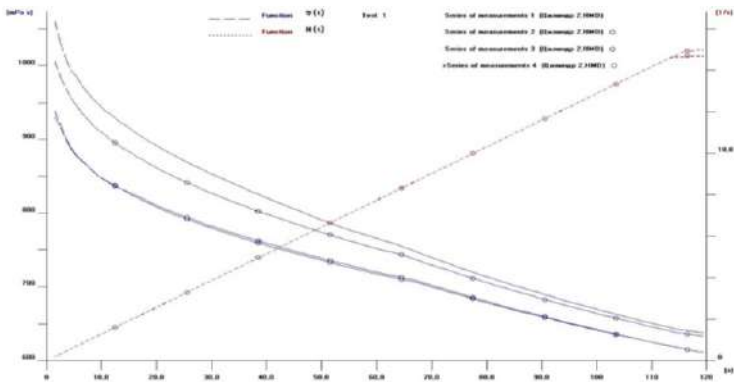


Рис. 5. Кривые вязкости МЖ после механического воздействия 20 мин. и частоте вращения активатора 1000 об/мин. в поперечном магнитном поле: токи в катушке намагничивания сверху вниз 0,1–0,2–0,4–0,6 А

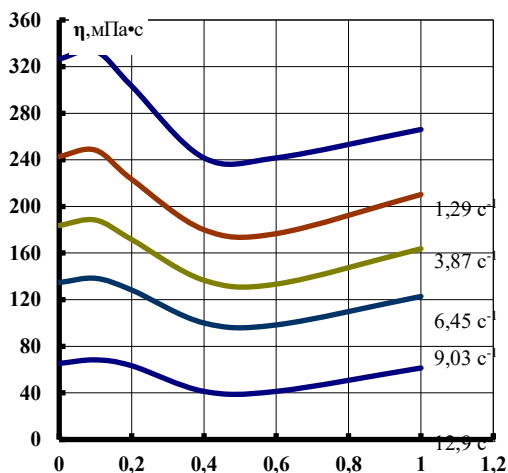


Рис. 6. Зависимости вязкости МЖ η от тока в катушке при механическом воздействии 1000 об/мин 20 мин для разных градиентов скорости γ

Выводы. По результатам анализа экспериментальных данных при механическом воздействии на МЖ в разных условиях можно сделать следующие выводы.

Механическое воздействие на МЖ изменяет её свойства, что может быть выявлено по кривым намагничивания и реологическим кривым. По кривым намагничивания можно получить гистограммы распределения частиц магнитной фазы по их диаметру, что характеризует свойства МЖ.

Механическое воздействие на МЖ ведет к увеличению доли мелких частиц магнитной фазы и уменьшению диапазона изменения размеров частиц. Это говорит о наличии в исходной МЖ значительного количества агрегатов цепочечных и кольцевых, которые при механическом воздействии разбиваются на ряд элементов разного размера.

Слабое механическое воздействие на МЖ может привести к росту количества агрегатов, проявляющихся как крупные магнитные частицы.

Кольцевые агрегаты проявляются в кривой намагничивания как мелкие частицы, а цепочечные как крупные. Кольцевые агрегаты с малым количеством элементов более устойчивы к механическому воздействию, чем цепочечные и многоэлементные кольцевые агрегаты.

Увеличение количества частиц магнитной фазы происходит не за счёт разбиения собственно однодоменных частиц, а за счёт разрушения агрегатов на более мелкие составляющие. Увеличение числа крупных частиц происходит за счёт уменьшения числа более мелких частиц, что выявляется анализом гистограмм.

Влияние слабых магнитных полей на вязкостные характеристики МЖ проявляется в малой степени. Изменение вязкости заметно, но мало, и составляет не более 4–8 %.

Отмечены случаи нетривиального проявления механического воздействия и магнитного поля на свойства МЖ, что требует продолжения экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Морозов, Н.А.** Нанодисперсные магнитные жидкости в технике и технологиях / Н.А. Морозов, Ю.Б. Казаков //: – Иваново, 2011 г. – 263 с.
2. **Марков, В.В.** Влияние способа перемешивания технологических жидкостей на их структуру / В.В. Марков, Е.В. Киселева, // Вестник ИГЭУ. – 2009. – вып. 3. – С. 38–40.
3. **Розенцвейг, Р.** Феррогидродинамика / Р. Розенцвейг. – М.: Мир, 1989. – 356 с.
4. **Прокопьева, Т. А.** Микроструктура основного состояния тонкого слоя магнитной жидкости / Т. А. Прокопьева, В. А. Данилов, // ЖЭТФ.–2011.– т. 140.– вып. 3 (9).– С. 499–515.

НЕКОТОРЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КАПЕЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ, ОБРАЗОВАННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

Иванов А.С.

Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук (филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (ИМСС УрО РАН) РАН)
г. Пермь, Россия,
E-mail: lesnichiy@icmm.ru

Аннотация: Воздействие магнитного поля на разбавленную магнитную жидкость способно вызывать фазовый переход первого рода вида «газ-жидкость», сопровождающийся появлением и ростом высококонцентрированных капель конденсированной «жидкой» фазы, окруженных «газовой» фазой во всем объеме исходного образца. Важным термодинамическим свойством образующихся капельных агрегатов является поверхностное натяжение на межфазной границе, обнаруживающее аномальную температурную зависимость, т.е. коэффициент поверхностного натяжения увеличивается с ростом температуры. Рассматривается теоретическое обоснование этого явления и предлагается дополнительный подход к экспериментальной проверке этого аномального феномена.

Ключевые слова: магнитная жидкость, фазовый переход, диффузия, поверхностное натяжение.

SOME MECHANICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF DROP-LIKE AGGREGATES IN MAGNETIC FLUIDS UNDERGOING 1-ST ORDER PHASE TRANSITION

Ivanov A.S.

Institute of Continuous Media Mechanics Ural Branch of Russian Academy of Sciences the affiliate of Perm Federal Scientific Research Center,
614013, Perm, Ak. Korolev str., 1, Russia,
E-mail: lesnichiy@icmm.ru

Abstract: Dilute magnetic fluids under the action of the applied magnetic field may undergo phase transition of the “gas-liquid” type that is accompanied by the emergence and growth of separate condensed phase “liquid” drops, surrounded by the dilute “gaseous” phase. One of the most important feature of this process is the appearance of the new thermodynamic value - surface tension on the “gas-liquid” surface, that demonstrates the anomalous temperature dependence, i.e. the surface tension coefficient grows with the rise of temperature. The theoretical explanation of this phenomena is proposed, and the additional experimental method is proposed for the verification of this anomalous phenomena.

Key words: magnetic fluids, phase transition, diffusion, surface tension.



ИВАНОВ Алексей Сергеевич окончил ПГУ по специальности «Радиофизика» в 2006 году, к.ф.-м.н. (2011), доцент (2018). Научные работы посвящены экспериментальным исследованиям процессов магнитофореза и агрегирования в магнитных жидкостях. Временно заведует лабораторией «Динамики дисперсных систем» ИМСС УрО РАН.

Введение

Воздействие внешнего магнитного поля на магнитную жидкость способно инициировать сложные процессы концентрационного расслоения магнитной фазы по всему объему коллоидного образца благодаря процессам магнитофореза, гравитационной седиментации, концентрационной диффузии и, в случае нарушения механического равновесия в системе, на фоне указанных механизмов массопереноса наблюдается различного вида конвекция (тепловая, термомагнитная, концентрационная и т.д.). Предельным случаем концентрационного расслоения в магнитной жидкости можно добиться в том случае, если магнитная жидкость претерпевает фазовый переход первого рода вида «газ-жидкость» [1, 2]. Это явление сопровождается объединением отдельных наноразмерных коллоидных частиц в макроскопические (ок. 100 мкм) высококонцентрированные (объемная доля магнетита $\varphi \approx 0.2$) капли конденсированной «жидкой» фазы – т.н. капельные агрегаты, окруженные слабokonцентрированной ($\varphi \sim 0.01$) «газовой» фазой. Этот фазовый переход напоминает аналогичное явление во влажном воздухе, когда понижение температуры вызывает объединение молекул воды в микроскопические капли тумана, которые с течением времени объединяются в макроскопические капли воды. При повышении температуры капли воды испаряются, т.е. фазовый переход в системе «вода – водяной пар» является обратимым. В магнитных жидкостях фазовый переход вида «газ-жидкость» тоже является обратимым, т.е. при выключении внешнего магнитного поля капельные агрегаты распадаются на отдельные коллоидные частицы, и образец жидкости вновь становится однородным по концентрации. При первом обнаружении капельных агрегатов в магнитных жидкостях было выдвинуто несколько мнений относительно классификации этого явления, и с исторической точки зрения наиболее правильная трактовка этого явления как фазового перехода первого рода была научно обоснована В.В. Чекановым [3]. Из всех аргументов, подтверждающих эту точку зрения, наиболее значимым является тот факт, что на границе «капельный агрегат – окружающая жидкость» обнаруживается поверхностное межфазное натяжение, т.е. описание физической системы требует введения нового термодинамиче-

ского параметра – коэффициента поверхностного натяжения σ и поверхностной энергии σdS , приходящейся на межфазную поверхность площади dS . Как было показано в наших предыдущих экспериментальных исследованиях [4], поверхностное натяжение капельных агрегатов обнаруживает аномальную температурную зависимость, т.е. было показано, что капельные агрегаты, конденсированные внешним магнитным полем при более высокой температуре $T_2 > T_1$ обнаруживают больший коэффициент поверхностного натяжения $\sigma(T_2) > \sigma(T_1)$.

Предлагаемая работа содержит материал о теоретическом обосновании собственных оригинальных экспериментальных исследованиях [4] аномальной зависимости поверхностного натяжения капельных агрегатов и обсуждения дальнейших перспектив экспериментального исследования этого удивительного феномена.

Экспериментальные данные

Четыре образца магнитных жидкостей вида «магнетит – олеиновая кислота – керосин», отличающиеся дисперсным составом, были использованы с целью изучения фазового перехода первого рода вида «газ-жидкость», а именно с целью получения новой информации о температурной зависимости поверхностного натяжения конденсированной фазы. Эксперимент был организован по стандартной схеме, хорошо апробированной ещё в 1980е годы, и представлял собой визуальное наблюдение термостатированной прозрачной ячейки Хеле-Шоу, заполненной магнитной жидкостью, посредством инструментального микроскопа. Ячейка размещалась в области однородного магнитного поля, создаваемого катушками Гельмгольца, а температура образца задавалась жидкостным термостатом.

Эксперимент проводился согласно следующей методике: в образце устанавливалась наименьшая достижимая температура (ок. 20 С), после чего включалось внешнее магнитное поле, увеличивавшееся до тех пор, пока не начинали образовываться, расти и вытягиваться вдоль силовых линий капли конденсированной фазы. При каждом значении магнитного поля капли фотографировались, их форма измерялась посредством программы на ЭВМ. Далее магнитное поле выключалось, капельные агрегаты испарялись, и температура поля увеличивалась до следующего стационарного значения, вплоть до максимальной температуры (ок. 90 С). Равновесная форма капельного агрегата является эллипсоидальной, и определяется конкуренцией поверхностной энергии, которая стремится минимизировать площадь агрегата, стянув его в сферу, и магнитной, которая стремится уменьшить размагничивающий фактор агрегата, т.к. вытянуть его вдоль силовой линии магнитного поля.

Анализ равновесной формы агрегата позволяет определить его поверхностное натяжение. На рис. 1 представлена численная обработка экспериментальных измерений полевой и температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения для одного из исследованных образцов.

Теоретическая часть

Теоретическое толкование полученного результата можно получить исходя из методов, разработанных в молекулярной теории жидкостей [5], и примененных к статистической системе феррочастиц [6]. Теория, обобщенная на случай магнитных жидкостей, описывает поведение коэффициента σ следующей зависимостью

$$\sigma \approx \frac{3k_b T_k}{2\pi d_h^2} (\varphi_{II} - \varphi_I)^2 \left[2\lambda^2 - 3 \frac{2 - \varphi_{II}}{2(1 - \varphi_{II})^3} \right],$$

где k_b – постоянная Больцмана, T_k – абсолютная температура, φ_{II} и φ_I – гидродинамические объемные доли коллоидных частиц в «жидкой» и «газовой» фазах соответственно, λ – параметр диполь-дипольного межчастичного взаимодействия, d_h – гидродинамический диаметр частиц (т.е. с учетом защитных оболочек ПАВ).

Проанализируем предсказание этой формулы для типовых магнитных жидкостей. Для начала заметим, что выражение в квадратных скобках очень слабо зависит от температуры. Действительно, параметр λ для частиц, входящих в состав конденсированной фазы, не зависит от температуры и является постоянной величиной, равной приблизительно 3 единицам, что было объяснено теоретически и экспериментально [7]. Причина постоянства λ для частиц внутри агрегата заключается в пороговом характере фазового перехода: в состав конденсированной фазы переходят не все полидисперсные коллоидные частицы в магнитной жидкости, а только наиболее крупные из них, т.е. те частицы, для которых энергия диполь-дипольного взаимодействия превосходит энергию теплового движения. Второе дробное слагаемое в квадратных скобках

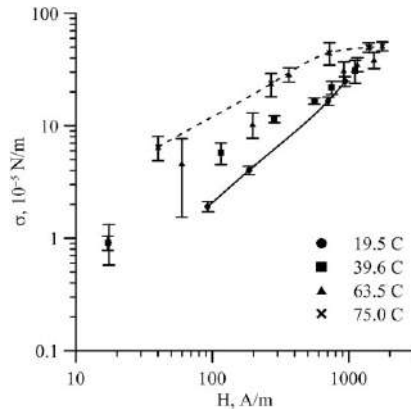


Рис. 1. Экспериментальные данные о полевой и температурной зависимости поверхностного натяжения капельных агрегатов одного из испытуемых образцов

изменяется очень незначительно по причине того, что φ_{II} увеличивается в магнитном поле, которое приходится увеличивать с увеличением температуры T , чтобы вызвать магнитоуправляемый фазовый переход, однако $\varphi_{II} < 1$, а $\Delta\varphi_{II} = \varphi_{II}(T_2 > T_1) - \varphi_{II}(T_1) \ll 1$. Дополнительным фактором является то, что φ_{II} находится как в числителе, так и в знаменателе дроби. Это означает, что анализ формулы можно свести к анализу выражения вида

$$\sigma(T_k) \sim (T_k/d_h^2) (\varphi_{II} - \varphi_I)^2.$$

Как было сказано, магнитные жидкости полидисперсны, и в состав конденсированной фазы входят только крупные частицы, средний диаметр которых увеличивается с ростом T_k , однако это увеличение происходит медленнее, чем линейный рост абсолютной температуры (рост T_k коррелирует с ростом 4-ой степени d_h^4). При этом с ростом T также растет и разность концентраций в «жидкой» и «газовой» фазах, так как с нагревом жидкости приходится использовать большие напряженности внешнего магнитного поля, что предсказывается всеми теоретическими исследованиями фазовых диаграмм магнитных жидкостей. Значит, теоретические исследования также подтверждают экспериментальные результаты [4].

Перспективы исследования

Обнаруженная аномальная температурная зависимость поверхностного натяжения является уникальным феноменом, и поэтому требует тщательной перепроверки. В настоящее время проводится подготовка экспериментальных исследований вторым (независимым от [4]) способом – методом капиллярного распада капельного агрегата [8]. Качественные экспериментальные наблюдения на сегодняшний день косвенно подтверждают результаты [4]: при высокой T распад капельных агрегатов происходит примерно на 1 порядок быстрее, чем при низких T (экспериментально наблюдалось время распада 3 с и 30 с соответственно), что можно трактовать как увеличение $\sigma(T)$. Однако, вязкость жидкости тоже сильно зависит от температуры. Следовательно, для однозначной трактовки необходимо экспериментально измерить температурную зависимость вязкости «вещества» капельных агрегатов. Эта задача выполнима, и в настоящее время организуются экспериментальные измерения температурной зависимости вязкости. Ожидается, что в скором времени будет проведена вторичная и окончательная экспериментальная верификация данных [4].

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 17-71-10010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.A. Peterson, A.A. Krueger, Reversible field induced agglomeration in magnetic colloid // J. Coll. Int. Sci. 62 (1977) 24-34.
2. C.F. Hayes, S.R. Hwang, Observation of magnetically induced polarization in a ferrofluid // J. Coll. Int. Sci. 60 (1977) 443-447.
3. Чеканов В.В. Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в коллоидных ферромагнетиках // Дисс. докт. физ.-мат. наук. Ставрополь, 1985.
4. A.S. Ivanov, Anomalous interfacial tension temperature dependence of condensed phase drops in magnetic fluids // Phys. Fluids, Vol. 30, 2018, 052001-9.
5. Оно О., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1963.
6. Иванов А.О. Фазовое расслоение магнитных жидкостей // Дисс. докт. Физ.-мат. наук. Екатеринбург, 1998.
7. A.F. Pshenichnikov, I.Yu. Shurubor, The effect of temperature on the separation of polydisperse magnetic fluids // Magnetohydrodynamics, Vol. 24, 1988.
8. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости // М.: Химия, 1989.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ С МИКРОКАПЕЛЬНЫМИ АГРЕГАТАМИ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Диканский Ю.И., Беджаниян М.А., Колесникова А.А.

Северо-Кавказский федеральный университет,

355009 г. Ставрополь, Россия

E-mail: maritabedzhanyan@mail.ru

Аннотация. Исследуется динамика формы микрокапельных агрегатов образующихся в результате фазового расслоения магнитной жидкости. Показано значительное влияние весьма слабых магнитных полей, соизмеримых с земным полем, на геометрию и поведение агрегатов. Рассмотрены различные конфигурации агрегатов во вращающемся магнитном поле. Показано возникновение вращающего момента, действующего на макроскопическую каплю магнитной жидкости во вращающемся поле в результате внутренних вращений содержащихся в ней микрокапельных агрегатов. Измерена частота макроскопического вращения капли в зависимости от частоты и напряженности внешнего магнитного поля.

Ключевые слова: магнитная жидкость, микрокапельные агрегаты, вращающееся магнитное поле, внутренние вращения

DYNAMICAL EFFECTS IN A MAGNETIC FLUID WITH MICRODROPLET AGGREGATES IN ROTATING MAGNETIC FIELD

Dikansky Yu.I., Bedzhanyan M.A., Kolesnikova A.A

North Caucasus Federal University,

355009, 1 Pushkin Street, Stavropol, Russia

e-mail: maritabedzhanyan@mail.ru

Abstract. The shape dynamics of the microdroplet aggregates formed as a result of the magnetic fluid phase separation is studied. The significant influence of very weak magnetic fields commensurate with the earth field on the geometry and behavior of aggregates is shown. Various configurations of aggregates in a rotating magnetic field are considered. The appearance of torque acting on a macroscopic drop of magnetic fluid in a rotating field as a result of internal rotations of microdroplet aggregates contained in it is shown. The frequency of macroscopic rotation of the droplet was measured depending on the frequency and intensity of the external magnetic field.

Key words: magnetic fluid, microdroplet aggregate, rotating magnetic field, internal rotations

Введение

Вращение ограниченных объемов жидких масс в различных масштабах представляет традиционный объект исследования, сохраняя

свою актуальность и в настоящее время. Новые возможности в подобного рода исследованиях появились благодаря применению магнитных жидкостей, которыми можно управлять при помощи внешних магнитных полей. Магнитные жидкости представляют собой ультрадисперсный коллоидный раствор ферро- или ферритмагнитных наночастиц в несущей жидкости. Был выполнен ряд исследований динамики капель магнитных жидкостей во внешних стационарных, а также вращающихся магнитных полях [1–5]. Развитие новых направлений применения магнитных жидкостей в микрофлюидных технологиях [6] побудило к исследованию закономерностей поведения микрокапель магнитных жидкостей, подверженных действию вращающегося поля, при различных внешних условиях. Так в работах [7–9] исследуется динамика формы микрокапель магнитных жидкостей, диспергированных в немагнитной среде, обладающей малым межфазным натяжением на границе с магнитной жидкостью, а также немагнитных микрокапель, помещенных в магнитную жидкость, при воздействии стационарных и вращающихся магнитных полей. Подобные системы были также получены путем фазового расслоения водных магнитных жидкостей, стабилизированных электростатически [10–13]. В последнем случае при добавлении избыточного электролита в среде образовывались высококонцентрированные микрокапли магнитного коллоида.

Динамика отдельных микрокапель во вращающемся магнитном поле должна приводить к макроскопическим гидродинамическим эффектам в среде, представляющей собой систему таких микрокапель. Вращающий момент, действующий на отдельной капле, за счет вязких сил должен передаваться среде в целом. Подобные эффекты внутренних вращений исследовались ранее в отношении исходных (однородных) магнитных коллоидов [14–17], где они были относительно слабо выражены, а также в отношении магнитных коллоидов, содержащих квазитвердые агрегаты дисперсных частиц [18], и в отношении магнитных эмульсий с высоким межфазным натяжением на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды [19], где ротационный эффект был более ярко выражен.

В настоящей работе исследуется поведение отдельных микрокапельных агрегатов, возникающих при фазовом расслоении магнитного коллоида, и обладающих более ярко выраженными магнитными свойствами, чем это имело место в предыдущих исследованиях. Рассматривается их поведение в стационарном и вращающемся магнитных полях, а также изучается возникновение вращающего момента, действующего на макроскопическую каплю магнитного коллоида с микрокапельными агрегатами.

Динамика отдельных микрокапельных агрегатов

В экспериментах применялась магнитная жидкость, представляющая собой дисперсию наночастиц магнетита в вакуумном масле с олеиновой кислотой в качестве стабилизатора. При добавлении небольшого избытка стабилизатора наблюдалось фазовое расслоение системы и образование конденсированной фазы в виде высококонцентрированных микрокапель коллоида. Производилось изучение динамики данных микрокапель путем наблюдения в оптический микроскоп. Образец при этом располагался в однородном магнитном поле, создаваемом катушками Гельмгольца. Для создания вращающегося магнитного поля применялось две пары скрещенных катушек Гельмгольца, на которые подавалось напряжение со сдвигом фаз $\pi/2$. При действии стационарного магнитного поля, направленного горизонтально вдоль плоскости образца, наблюдалась деформация капель, при которой они вытягивались вдоль направления поля. При этом деформация носила пороговый характер, а именно, при достижении некоторой критической величины магнитного поля наблюдалось значительное скачкообразное удлинение капли (рис. 1).

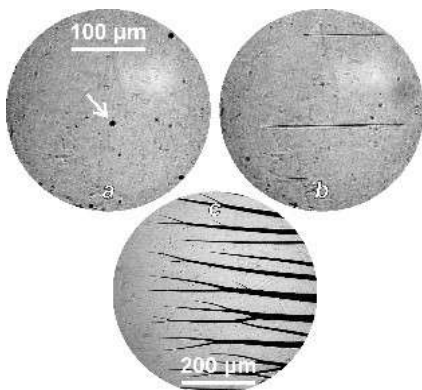


Рис. 1. Изображение микрокапельных агрегатов. а – в отсутствии магнитного поля, б – под действием приложенного магнитного поля напряженностью 140 А/м, с – большие микрокапельные агрегаты, деформированные магнитным полем Земли

Подобное поведение капель магнитной жидкости наблюдалось и ранее. Отличием настоящего случая является величина скачка при деформации капли и напряженность поля, при котором данный скачок происходит. Вследствие существенно более высоких значений магнитных характеристик полученных микрокапель их деформация имеет место в весьма слабых магнитных полях, лишь не на много отличающихся от земного, а наблюдаемое при этом удлинение заметно превосходит имевшее место в предшествующих исследованиях.

В качестве примера на рис. 2 приведена экспериментальная зависимость отношения полуосей микрокапельного агрегата от величины напряженности магнитного поля.

Как видно из рисунка, критическая напряженность здесь лишь в три раза превосходит напряженность земного поля. При этом критическая напряженность зависит также от размера микрокапли, по-

скольку процесс ее деформации определяется балансом магнитных и капиллярных сил. Вследствие этого критическое поле снижается для крупных капель и повышается для мелких. В результате, как было обнаружено в экспериментах, достаточно крупные микрокапельные агрегаты оказываются деформированными под действием лишь земного поля (рис. 1).

Во вращающемся в горизонтальной плоскости, совпадающей с плоскостью наблюдений, магнитном поле наблюдались различные режимы деформации микрокапель. Было выделено три таких режима. При низких значениях частоты вращающегося поля (порядка нескольких Гц) и при малых величинах напряженности поля (< 1 кА/м) капли совершали вращение вслед за направлением поля, сохраняя вытянутую форму. При увеличении частоты вращения магнитного поля, а также при возрастании его напряженности наблюдалось образование различных переходных форм капель (рис. 3). При дальнейшем росте напряженности магнитного поля (> 5 кА/м) практически независимо от его частоты образовывались конфигурации микрокапель в виде сплюснутых в плоскости поля эллипсоидов вращения (тонких дисков) (рис. 3).

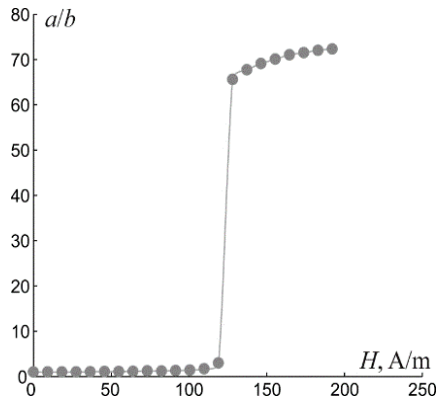


Рис. 2. Экспериментальная зависимость отношения полуосей (a – большая полуось, b – малая полуось) деформированного микрокапельного агрегата от напряженности приложенного магнитного поля H .

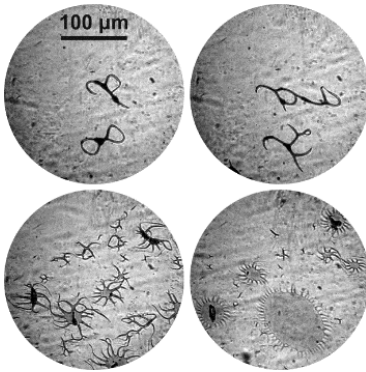


Рис. 3. Переходные формы микрокапельных агрегатов, возникающие при последовательном увеличении напряженности вращающегося магнитного поля (частота поля 500 Hz).

росте напряженности вертикального поля эти возмущения трансформировались в крупные гребни, перемещающиеся вдоль поверхности капли, рост которых затем приводил к распаду капли на множество мелких вращающихся капель.

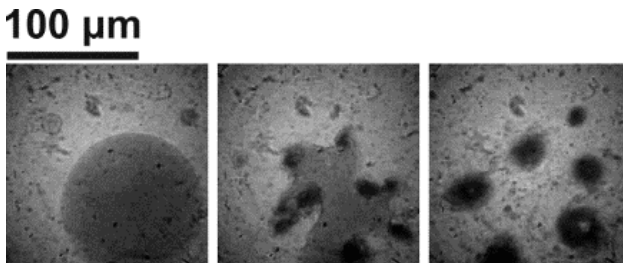


Рис. 4. Распад микрокапельного агрегата во вращающемся магнитном поле при дополнительном воздействии перпендикулярного стационарного магнитного поля

Динамика макроскопической капли магнитной жидкости, содержащей микрокапельные агрегаты

Для изучения динамики макроскопической капли магнитной жидкости, содержащей микрокапельные агрегаты, она помещалась на поверхность воды, принимая при этом сплюснутую форму, и вся система располагалась во вращающемся в горизонтальной плоскости магнитном

Проводились также исследования поведения микрокапель при одновременном воздействии вращающегося и стационарного магнитных полей. Вначале включалось однородное вращающееся магнитное поле, при этом капли принимали форму сплюснутых в плоскости вращения поля дисков. Затем дополнительно (квазистационарно) подавалось вертикальное магнитное поле (перпендикулярное плоскости вращения). При этом на поверхности микрокапли возникли волнообразные возмущения (рис. 4). При дальнейшем

поле. Измерялась частота вращения макроscopicкой капли в зависимости от частоты и напряженности внешнего магнитного поля. Напряженность магнитного поля при этом была такова, что не вызывала изменений формы капли, и вращение капли осуществлялось за счет внутренних вращений содержащихся в ней микрокапельных агрегатов. Для определения частоты вращения капли, на ее поверхность наносилось несколько крупинок алюминиевой пудры. На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость частоты вращения капли от частоты магнитного поля.

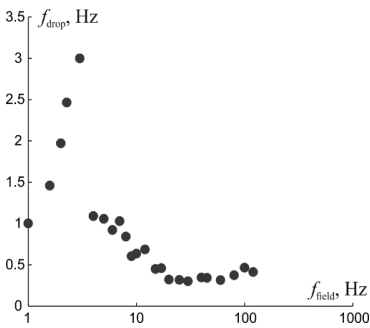


Рис. 5. Экспериментальная зависимость частоты вращения капли, содержащей микрокапельные агрегаты, от частоты вращения магнитного поля напряженностью $H=70$ А/м.

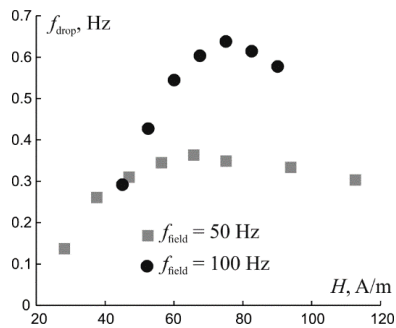


Рис. 6. Экспериментальные зависимости частоты вращения капли, содержащей микрокапельные агрегаты, от напряженности магнитного поля при различных значениях частоты вращения поля

Как видно из рисунка, при увеличении частоты вращающегося магнитного поля, частота вращения капли вначале также возрастает, однако при достижении некоторого значения частоты поля, частота капли начинает уменьшаться. Такое поведение может быть связано с тем, что микрокапельные агрегаты в магнитной жидкости вначале (при низких частотах) имеют вытянутую вдоль поля форму, а затем с увеличением частоты поля трансформируются в переходные и дискообразные конфигурации, в результате чего передаваемый ими вращающий момент уменьшается.

На рис. 6 представлены экспериментальные зависимости частоты вращения макроscopicкой капли магнитной жидкости от напряженности магнитного поля. Как видно, данные зависимости носят немонотонный характер, что также можно связать с перестройкой геометрии микрокапельных агрегатов при увеличении поля.

Обсуждение результатов и заключение

Рассмотрим упрощенный механизм вращения капли магнитной жидкости, содержащей микрокапельные агрегаты. Если считать, что микрокапельные агрегаты не взаимодействуют и вращаются независимо, то их вклады суммируются пропорционально концентрации агрегатов [20]. Для частоты сферической капли магнитной жидкости, погруженной в немагнитную жидкость имеем: $\omega_0 = \eta_1 / \eta_2 \omega_1 \Phi$, где ω_1 – частота отдельного микрокапельного агрегата, η_1 – вязкость внешней (немагнитной) жидкости, η_2 – вязкость среды, окружающей микрокапельные агрегаты. Частоту отдельного микрокапельного агрегата можно оценить по формуле [11]:

$$\omega_1 = \frac{\mu_0 \langle H^2 \rangle (\omega \tau_B)^{1-\alpha}}{(1 + \chi n_D)^2} \chi \frac{n_D}{2\eta_2},$$

где ω – частота магнитного поля, H – напряженность магнитного поля; τ_B – время релаксации намагниченности; χ – магнитная восприимчивость вещества микрокапли, n_D – размагничивающий фактор формы капли, $\alpha = 0,65$.

Как видно, с увеличением частоты и напряженности вращающегося магнитного поля частота вращения капли магнитной жидкости, содержащей микрокапельные агрегаты, должна возрастать, что и наблюдается на начальных участках экспериментальных зависимостей (рис. 5, б). Данные рассуждения, однако, не учитывают перестройку геометрии микрокапельных агрегатов и сложный характер динамики их формы, описанный в первой части настоящей статьи. Именно с этими процессами должен быть связан наблюдающийся немонотонный характер зависимостей на рис. 5 и 6. Детальный анализ данных процессов представляет определенные трудности и выходит за рамки настоящей работы.

Таким образом, в настоящей работе была исследована новая композиционная среда на основе магнитного коллоида, представляющая собой суспензию микрокапельных агрегатов, имеющих высокую концентрацию магнитного вещества и способных реагировать на весьма слабые внешние магнитные поля. Исследована динамика формы таких агрегатов в стационарном и вращающемся магнитных полях. Выявлены возможные конфигурации формы, которыми могут обладать данные агрегаты. Показано возникновение макроскопического вращающего момента, действующую на каплю магнитной жидкости, содержащую микрокапельные агрегаты, во вращающемся магнитном поле. Измерена за-

висимость частоты макроскопического вращения от частоты и напряженности магнитного поля. Полученные результаты могут представлять интерес в контексте решения проблем контроля и управления малыми объемами жидкого вещества при помощи внешних силовых полей.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 3.5822.2017/8.9), а также при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00279-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afkhami S., Tyler A.J., Renardy Y., Renardy M., St Pierre T.G., Woodward R.C., Rifle J.S. // J. Fluid Mech. 2010. Vol. 663. P. 358–384.
2. Lebedev A.V., Engel A., Morozov K.I., Bauke H. // New J. Phys. 2003. Vol. 5. P. 57.1–57.20.
3. Drozdova V.I., Skibin Yu.N., Chekanov V.V. // Magnetohydrodynamics 1981. Vol. 17. P. 320–324.
4. Nguyen N.T., Beyzavi A., Ng K.M., Huang X. // Microfluid. Nanofluid. 2007. Vol. 3. P. 571–579.
5. Zakinyan A., Nechaeva O., Dikansky Yu. // Exp. Therm. Fluid Sci. 2012. Vol. 39. P. 265–268.
6. Nguyen N.T. // Microfluid. Nanofluid. 2012. Vol. 12. P. 1–16.
7. Zakinyan A., Tkacheva E., Dikansky Y. // J. Electrostat. 2012. Vol. 70. P. 225–232.
8. Zakinyan A., Beketova E., Dikansky Y. // Microfluid. Nanofluid. 2017. Vol. 21. Article ID: 88; doi: 10.1007/s10404-017-1924-5.
9. Диканский Ю.И., Закинян А.Р. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 8 – 12. [Dikansky Yu.I., Zakinyan A.R. // Tech. Phys. 2010. Vol. 55. P. 1082–1086].
10. Bacri J.C., Salin D. // J. Phys. Lett. 1982. Vol. 43. P. L-179–L-184.
11. Bacri J.C., Cebers A., Perzynski R. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. P. 2705–2708.
12. Janiaud E., Elias F., Bacri J.C., Cabuil V., Perzynski R. // Magnetohydrodynamics 2000. Vol. 36. P. 301–314.
13. Sandre O., Browaeys J., Perzynski R., Bacri J.C., Cabuil V., Rosensweig R.E. // Phys. Rev. E 1999. Vol. 59. P. 1736–1746.
14. Lebedev A.V., Pshenichnikov A.F. // Magnetohydrodynamics 1991. Vol. 27. P. 4–8.
15. Chaves A., Zahn M., Rinaldi C. // Phys. Fluids 2008. Vol. 20. 053102.
16. Torres-Diaz I., Cortes A., Cedeño-Mattei Y., Perales-Perez O., Rinaldi C. // Phys. Fluids 2014. Vol. 26. 012004.
17. Melle S., Calderón O.G., Fuller G.G., Rubio M.A. // J. Colloid Interf. Sci. 2002. Vol. 247. P. 200–209.
18. Korobov M.I., Bedzhanyan M.A., Borisenko O.V., Dikansky Yu.I. // Exp. Therm. Fluid Sci. 2017. Vol. 85. P. 69–74.
19. Kolesnikova A., Zakinyan A. // Magnetohydrodynamics. 2018. Vol. 54, No. 1-2. P. 45–48.
20. Pannacci N., Lemaire E., Lobry L. // Eur. Phys. J. E 2009. Vol. 28. P. 411–417; doi: 10.1140/epje/i2008-10435-y

ПОСТРОЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ РЕГРЕССИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ МИКРОСЛОЕВ МАГНИТНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ

Демин М.С., Морозова Т.Ф.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
Российская федерация
E-mail: demin_ms@mail.ru

Аннотация. В работе представлены результаты синтеза и анализа нелинейных регрессионных моделей, описывающих экспериментальные исследования электрической емкости ячейки с микрослоем магнитной наножидкости, проведенные при изменении входных параметров (факторов): поляризирующего напряжения (0, ..., 20 В), объемной концентрации дисперсной фазы (2,3, ..., 14,4 %), межэлектродного расстояния (100, ..., 200 мкм), температуры слоя (293, ..., 368 К). Приведены трехмерные графические зависимости электрической емкости микрослоя магнитной наножидкости в зависимости от входных параметров. Для получения математической модели, связывающей электрическую емкость ячейки с магнитной наножидкостью и ее параметрами (факторами), использовалось ПО для статистического анализа IBM SPSS Statistics. Получены регрессионные модели, учитывающие главные факторы и эффекты от их взаимодействия. Произведен анализ полученных моделей, оценены их погрешности (ошибки аппроксимации). При оценке погрешности рассматривались минимальная, максимальная и средняя погрешности, на основе этих данных делались выводы о целесообразности применения модели.

Ключевые слова: аппроксимация, регрессионная модель, электрическое поле, поляризация, микрослой, концентрация, магнитная наножидкость

DEVELOPMENT OF NONLINEAR REGRESSION MODELS OF CAPACITANCE OF MAGNETIC NANOFUIDS MICROLAYERS

Demin M.S., Morozova T.F.

North-Caucasus federal university, Russia
E-mail: demin_ms@mail.ru

Abstract: The paper presents the results of the analysis and synthesis of nonlinear regression models, which describe experimental studies of electric capacity of a cell with a magnetic nanofluid (MNF) microlayer, when changing the following input parameters (factors): a polarizing voltage (0...20 V), a dispersed phase volume concentration (2,3...14,4 %), an interelectrode distance (100...200 μm), layer temperature (293...368 K). The article shows three-dimensional MNF microlayer capacitance curves depending on input parameters. To get a mathematical model linking the cell capacitance with MNF and its parameters (factors), the authors used IBM SPSS Statistics (the software for statistical analysis). The obtained regression models take into account the main factors and the effects of their interaction. The paper shows the analysis of the obtained models and estimates

their errors (approximation errors). While evaluating errors, the authors considered the minimum, maximum and average errors. Based on these data they made the conclusions on the model appropriateness.

Key words: approximation, regression model, electric field, polarization, micro-layer, concentration, magnetic nanofluids

Отличительная особенность микрослоев магнитных наножидкостей (МНЖ) проявляется в нелинейных эффектах, возникающих под воздействием внешних факторов, что подтверждено многочисленными экспериментальными исследованиями [1-5]. При этом электрическое поле выступает одним из управляющих факторов возникающего под его воздействием структурного состояния микрослоя МНЖ. Другими немаловажными факторами являются: температурная среда, межэлектродное расстояние (толщина микрослоя) и объемная концентрация дисперсной фазы магнитной наножидкости.

Для идентификации сложных систем, к которым относятся и магнитные дисперсные системы (магнитодиэлектрические коллоиды – магнитные наножидкости), применяются экспериментально-статистические методы, которые позволяют установить корреляции между входными параметрами и выходными показателями функционирования системы в виде уравнений регрессии [6]. Диапазон входных параметров исследуемой МНЖ составляет:

- а) для воздействующего на микрослой поляризирующего напряжения $U_{\text{п}}$ от 0 до 20 В;
- б) межэлектродного расстояния (толщины микрослоя) d от 0,05 до 2,0 мм;
- в) объемной концентрации дисперсной фазы φ от 2,3 до 14,4 %;
- г) температурной среды в магнитной наножидкости от 20 до 95° С.

Микрослой магнитной наножидкости типа «магнетит в керосине» создавался введением фторопластовых пленок между двумя плоскопараллельными электродами размером (40x50) мм², в качестве которых применялись стеклянные пластины с электропроводящей поверхностью $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

Экспериментальные исследования электрофизических параметров микрослоев магнитной наножидкости, проведенные по методике, изложенной в [7], подтвердив полученный ранее результат по нелинейному изменению электроемкости в поляризирующем напряжении [2], позволили установить следующее:

- а) положение максимума электроемкости определяется межэлектродным расстоянием (d) и концентрацией дисперсной фазы (φ), при этом:

1) уменьшение d и φ способствует появлению на нелинейной зависимости $\Delta C/C=(U_{\Pi})$ ярко выраженного максимума электроемкости;

2) увеличение d и φ сдвигает положение максимума электрической емкости в область больших величин напряженности электрического поля;

б) повышение температуры способствует увеличению максимума электроемкости, при этом:

1) в диапазоне изменения температуры (20-65° С) максимум электроемкости приобретает более выраженный характер и определяется одинаковой для данного диапазона температур величиной электрического поля;

2) изменение температуры от 65 до 95° С сдвигает положение максимума электроемкости в область больших величин напряженности электрического поля.

В работах [8-10] выдвинуто предположение о существовании двухкомпонентной модели поляризации в МНЖ, при этом наличие двух максимальных величин электроемкости на кривой зависимости $\Delta C/C=(U_{\Pi})$ обуславливается совокупностью механизмов поляризации: ионной и тепловой ориентационной.

Проведенный анализ и построение трехмерных графиков зависимостей $C = f(T; U_{\Pi})$ и $C = f(\varphi; U_{\Pi})$ позволило в дополнение к имеющимся заключениям добавить, что необходимо выделить критическую температуру в 65 °С, при которой в микрослоях МНЖ наблюдается «всплеск» поляризации и из всего концентрационного диапазона выделить МНЖ с объемной концентрацией дисперсной фазы в 6,3 %, для которой наблюдается наибольшая поляризация. Некоторые из полученных зависимостей приведены на рис. 1–4.

Кроме вышеуказанного, полученные экспериментальные результаты, показали, что в выраженном максимуме электроемкости фиксируются устойчивые приэлектродные структуры.

Для получения математической модели, связывающей электрическую емкость ячейки с МНЖ и ее параметрами (факторами), использовалась программное обеспечение для статистического анализа IBM SPSS Statistics, с помощью которой были получены регрессионные модели, учитывающие как главные факторы, так и эффекты взаимодействия факторов. При построении моделей в IBM SPSS Statistics температура из градусов Цельсия была переведена в единицы термодинамической температуры Кельвина. Данные об электрической емкости микрослоя МНЖ при соответствующих значениях факторов (объемной концентрации дисперсной фазы, межэлектродного расстояния, величины приложенного поляризующего напряжения и температурной средой) передавались в IBM SPSS Statistics.

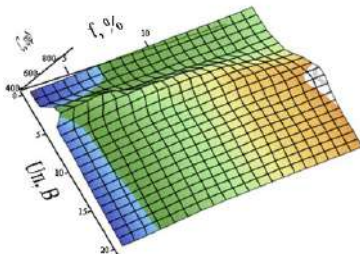


Рис. 1. Зависимость емкости $C = f(\varphi; U_{\Pi})$ при $d = 0,1$ мм и $t = 45^{\circ}\text{C}$

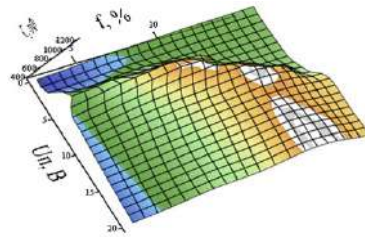


Рис. 2. Зависимость емкости $C = f(\varphi; U_{\Pi})$ при $d = 0,1$ мм и $t = 85^{\circ}\text{C}$

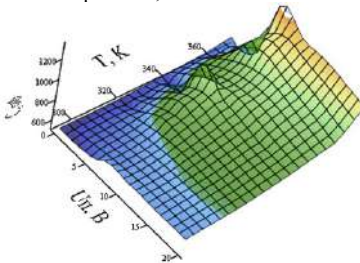


Рис. 3. Зависимости емкости $C = f(T; U_{\Pi})$ при $d = 0,1$ мм и $\varphi = 8,3\%$

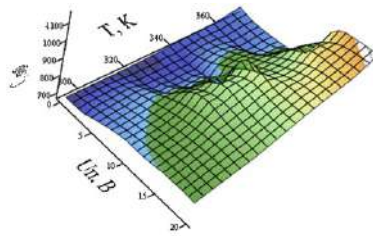


Рис. 4. Зависимости емкости $C = f(T; U_{\Pi})$ при $d = 0,1$ мм и $\varphi = 14,3\%$

Произведен анализ полученных регрессионных моделей, оценены их погрешности (ошибки аппроксимации), а далее на основе этих данных произведены выводы о целесообразности применения модели.

В работах [11–13] были получены и проанализированы линейные модели и линейные модели с учетом эффектов взаимодействия факторов. С учетом предположения о наличии двух основных механизмов поляризации были построены модели для диапазона от 0 до 20 В и двух поддиапазонов изменения поляризующего напряжения: а) от 0 до 10 В; б) от 10 до 20 В.

Анализ полученных моделей показал, что наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных можно получить по моделям, учитывающим эффекты взаимодействия факторов на двух интервалах изменения поляризующего напряжения (0...10 В) и (10...20 В), где среднюю ошибку аппроксимации удалось снизить до 10,817 % и 8,695 %, соответственно.

Несмотря на то, что модели из [12] позволили снизить среднюю погрешность аппроксимации экспериментальных данных, максимальная ошибка аппроксимации достаточно велика, поэтому целесообразным представляется синтезировать нелинейные модели.

В результате была получена модель для всего диапазона изменения поляризующего напряжения (от 0 до 20 В):

$$\begin{aligned}
 C = & 654703,75 - 0,068\varphi^3 - 4466,893\varphi^{-1} + 11279,857\varphi^{-2} - \\
 & - 10307,958\varphi^{-3} + 615,863d - 1,181U^2 - 981,495T + \\
 & + 0,001T^3 - 162960216,663T^{-1} + 14406452647,855T^{-2} + \\
 & + 1T^{-3} + 303,59\varphi d - 9,047dT - 7,386U\varphi + 147,293Ud + \\
 & + 0,031UT - 1,081\varphi dT + 13,618\varphi dU + 0,033\varphi TU - \\
 & - 0,087\varphi dTU - 0,241dTU
 \end{aligned} \quad (1)$$

Для участка изменения $U_{п}$ от 0 до 10 В получена регрессионная модель:

$$\begin{aligned}
 C = & -21538,816 + 2607,8414\varphi - 145,4951\varphi^2 + 3,3575\varphi^3 + \\
 & + 97105,8903\varphi^{-1} - 210064,7883\varphi^{-2} + 184094,4585\varphi^{-3} - \\
 & - 4404,584d - 367,2864U + 10,323U^2 - 0,7522U^3 + \\
 & + 4,2339T + 0,0000007T^3 + 177,9077\varphi d - 0,4874\varphi T + \\
 & + 6918,4137d\varphi^{-1} - 166,0922U\varphi^{-1} + 8,9659U\varphi + \\
 & + 1650,5307Ud + 1,2689UT - 15,2613T\varphi^{-1} + 0,0252Td^{-1} - \\
 & - 57,0236\varphi dU - 0,0289\varphi TU + 0,1069\varphi dTU - 5,0876dTU
 \end{aligned} \quad (2)$$

Для участка изменения $U_{п}$ от 10 до 20 В:

$$\begin{aligned}
 C = & -12282,608 + 4,483\varphi^2 - 0,219\varphi^3 - 11426,605\varphi^{-1} + \\
 & + 43202,751\varphi^{-2} - 38956,575\varphi^{-3} + 49186,686d + \\
 & + 1688791,286T^{-1} + 28696166,943T^{-2} - 0,221\varphi T + \\
 & + 27338d\varphi^{-1} - 34156,251d\varphi^{-2} - 7437420,328dT^{-1} - \\
 & - 18,096U\varphi^{-1} + 0,347U\varphi - 16,131T\varphi^{-1} + 2,017Td^{-1}
 \end{aligned} \quad (3)$$

На рис. 5–6 представлены трехмерные графики, полученные для модели (1).

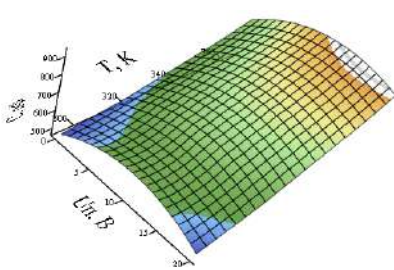


Рис. 5 – Зависимости емкости $C = f(T; U_{п})$ при $d = 0,1$ мм и $\varphi = 6,3\%$

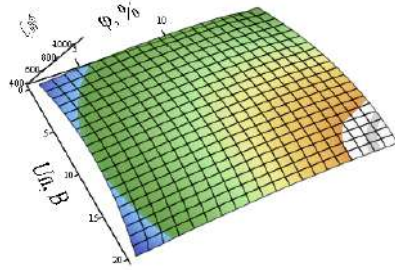


Рис. 6 – Зависимость емкости $C = f(\varphi; U_{п})$ при $d = 0,1$ мм и $t = 65^\circ\text{C}$

Анализ полученных моделей показал, что наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных можно получить по моделям, на двух интервалах изменения поляризующего напряжения (0...10 В) и (10...20 В), где среднюю ошибку аппроксимации удалось снизить до 9,743 % и 5,282 %, соответственно. Однако максимальная погрешность осталась

на все еще высоком уровне, достигая для интервала (0...10) В – 58,319 %, а для (0...10) В – 41,09 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozhevnikov, V. M. Dielectric permittivity of a magnetic fluid stratum in electric and magnetic fields / V. M. Kozhevnikov, T. F. Morozova // *Magnetohydrodynamics*. Vol. 37. N 4. 2001. P. 383–388.
2. Аверьянов, П. В. Электрофизические свойства магнитодиэлектрического коллоида при воздействии поляризующего напряжения / П. В. Аверьянов, В. М. Кожевников, Т. Ф. Морозова // *Известия ВУзов. Северо-Кавказский регион. Техн. науки*. № 1. Новочеркасск: Южно-Российский ГТУ. 2004. С. 49–54.
3. Морозова, Т. Ф. Физико-химические параметры слоя магнитной жидкости в магнитном поле / Т. Ф. Морозова // *Сб. науч. тр. СевКавГТУ. Серия «Физико-химическая»*. 2001. № 5. С. 79–85.
4. Диканский, Ю. И. Структурные превращения в магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях / Ю. И. Диканский, О. А. Нечаева // *Коллоидный журнал*. Т. 65. 2003. № 3. С. 338–342.
5. Динамика развития процессов самоорганизации в тонком слое магнитной жидкости при воздействии постоянного электрического поля / В. М. Кожевников [и др.] // *Журнал Технической Физики*. Т. 79. 2006. Вып. 7. С. 129–131.
6. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Множественная регрессия. – 3-е изд. - М.: «Диалектика», 2007. – 912 с.
7. Морозова Т. Ф. Процессы поляризации в микрослое магнитной жидкости // *Вестник СевКавГТУ*, №2 (23), Ставрополь : СевКавГТУ, 2010. С. 45–50.
8. Морозова Т.Ф., Демин М.С. Анализ взаимосвязи процессов поляризации с микроструктурированием в слое магнитной жидкости // *Журнал технической физики*. 2017. Т. 87. № 2. С. 286–293.
9. Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Демин М.С. Электрокинетические параметры магнитодиэлектрического коллоида в нестационарных режимах при воздействии электрического и магнитного полей // *Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета*. Ставрополь : СевКавГТУ, 2007. № 1. С. 56–61.
10. Кожевников В.М., Морозова Т.Ф. Электрофизические параметры тонких слоев магнитной жидкости и ее компонентов//*Сб. науч.тр., серия «Физико-химическая»*. Вып.3. СевКавГТУ. Ставрополь, 1999. С.60-66.
11. Морозова Т.Ф., Демин М.С., Морозов А.С. Построение и исследование линейных регрессионных моделей электрической емкости микрослоев магнитных наножидкостей / Программные продукты и системы. Тверь. 2017. № 3. – С. 546-552.
12. Demin M.S., Morozova T.F. Modelling of electrical capacitance dependences of magnetic nanofluid layer in an electric field // *Magnetohydrodynamics*. 2018. №1/2. С. 91-96.
13. Демин М.С., Морозова Т.Ф. Моделирование изменения электрической емкости микрослоя магнитной наножидкости в электрическом поле // *Сборник научных трудов VI Всероссийской научной конференции с международным участием «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем»*, 06-09 сентября 2017. Ставрополь: ИПК ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», 2017. – 360 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ АНИЗОТРОПНОГО НАМАГНИЧИВАЮЩЕГОСЯ ЭЛАСТОМЕРА

Демин А.А., Меркулов Д.И., Пелевина Д.А., Турков В.А., Налетова В.А.
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, Ленинские горы, РФ
E-mail: pelevina.daria@gmail.com

Аннотация. Построена модель несжимаемой намагничивающейся анизотропной упругой среды в магнитном поле. Получена формула для магнитной силы, действующей на малое сферическое анизотропное тело в неоднородном магнитном поле. С использованием данного выражения разработана методика нахождения констант модели, характеризующих магнитные свойства анизотропного намагничивающегося эластомера.

Ключевые слова: намагничивающийся эластомер, анизотропия, магнитное поле.

DETERMINATION OF THE MODEL PARAMETERS OF ANISOTROPIC MAGNETIZING ELASTOMER

Demin A.A., Merkulov D.I., D.A. Pelevina, V.A. Turkov, V.A. Naletova
Lomonosov Moscow State University, Leninskiye gory,
Moscow, 119991, Russian Federation,
E-mail: pelevina.daria@gmail.com

Abstract. A model of an incompressible magnetically anisotropic elastic medium in a magnetic field is constructed. An analytical expression for the magnetic force acting on a small spherical anisotropic body in an inhomogeneous magnetic field is obtained. Using this expression, a method to determine the model constants characterizing the magnetic properties of an anisotropic magnetizable elastomer is developed.

Key words: magnetizable elastomer, anisotropy, magnetic field.

ДЕМИН Андрей Андреевич – студент кафедры гидромеханики мех.-мат. факультета МГУ.

МЕРКУЛОВ Дмитрий Игоревич – м.н.с. НИИ Механики МГУ, аспирант кафедры гидромеханики мех.-мат. факультета МГУ

ПЕЛЕВИНА Дарья Андреевна – к.ф.-м.н, с.н.с. НИИ Механики МГУ, доцент кафедры гидромеханики мех.-мат. факультета МГУ, ученый секретарь диссертационного совета МГУ 01.03.

ТУРКОВ Владимир Андреевич – к.ф.-м.н, доцент, ведущий научный сотрудник НИИ Механики МГУ.

НАЛЕТОВА Вера Арсеньевна – д.ф.-м.н., профессор кафедры гидромеханики мех.-мат. факультета МГУ, в.н.с. НИИ Механики МГУ.

Введение. Влияние деформации на магнитные свойства среды описаны в [1]. Экспериментально показано, что мягкие намагничивающиеся композиты в приложенном магнитном поле деформируются (магнитодеформационный эффект). Моделирование магнитодеформационного эффекта было проведено в [2, 3] для сферического тела и в [4, 5, 6] для поллой сферы из намагничивающегося упругого композита. Модель намагничивающегося изотропного упругого материала с учетом больших деформаций и магнитодеформационного эффекта построена в [7]. Модель анизотропной магнитной жидкости в случае, когда частицы ферромагнетика в магнитном поле образуют цепочки, изложена в [8].

В данной работе построена замкнутая система уравнений для описания несжимаемой однородной анизотропной упругой среды в магнитном поле. Модель построена в предположении, что тензор магнитной проницаемости среды зависит от компонент вектора анизотропии среды и определяется двумя коэффициентами. Вычисляется сила, действующая на сферическое тело из анизотропного материала в приложенном неоднородном магнитном поле. Предложена методика экспериментального определения коэффициентов, описывающих магнитную проницаемость анизотропной среды

Модель анизотропной намагничивающейся среды. Рассмотрим упругую намагничивающуюся среду, в которой тензор магнитной проницаемости зависит от вектора ориентации, вмороженного в среду. Пусть среда несжимаема ($d\rho/dt = 0$) и однородна. Релаксацией намагниченности пренебрегаем. Будем считать, что внутренняя энергия единицы массы U_m зависит от энтропии s , компонент тензора деформации $\widehat{\varepsilon}^{kl}$, вектора индукции магнитного поля $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$, направления единичного вектора ориентации $\boldsymbol{\tau}$:

$$dU_m = Tds + \alpha_i d\tau^i + \frac{H_i dB^i}{4\pi\rho} + \frac{\widehat{p}_e^{\widehat{ij}} d\widehat{\varepsilon}_{ij}}{\rho} \quad (1)$$

В этом равенстве $\widehat{p}_e^{\widehat{ij}}$ – компоненты тензора упругих напряжений в актуальной лагранжевой системе координат. Будем считать, что единичный вектор $\boldsymbol{\tau}$ вморожен в среду и для него выполнено уравнение:

$$|\boldsymbol{\tau}| = 1, \quad \frac{d\boldsymbol{\tau}}{dt} = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\tau} \times \text{rot}\boldsymbol{\tau} \quad (2)$$

Запишем законы сохранения в виде:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad \rho \frac{dv}{dt} = \nabla_j p^{ij} \mathbf{e}^i, \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + U \right) = -\nabla_j G^j, \quad \rho T \frac{ds}{dt} = -\text{div}\mathbf{q}. \quad (3)$$

Здесь p^{ij} – компоненты тензора напряжения, $U = \rho U_m$ – объемная плотность энергии, $\mathbf{q} = -\kappa \nabla T$ – вектор потока тепла, \mathbf{G} – вектор потока энергии.

Уравнения Максвелла в приближении ФГД и уравнение Умова –

Пойтинга имеют вид:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = 0, \operatorname{div}\mathbf{B} = 0, B_i = \mu_{ij}H^j, \mu_{ij} = \mu_0g_{ij} + a\tau_i\tau_j, \mu_0, a = \operatorname{const}, \quad (4)$$

$$\frac{\mathbf{H}}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{H} + 4\pi\rho\mathbf{m}) = -\operatorname{div}\mathbf{S}, \mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}, \mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}}{\rho}. \quad (5)$$

Из (1) – (5) получим следующий вид вектора \mathbf{G} и компонент p_{ij} :

$$G^j = q^j + \rho v^j \left(U_1 + \frac{v^2}{2} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \right) - v_i (p^{ij} - \tau^{ijH}) + S^j, \quad (6)$$

$$\tau_{ij}^H = \frac{1}{4\pi} B_i H_j - \frac{H^2}{8\pi} g_{ij}, \quad (7)$$

$$p^{ij} = -\rho\delta^{ij} + (\tau^{ijH})^s + p_e^{ij} = -\rho\delta^{ij} + \frac{H_i B_j + H_j B_i}{8\pi} - \frac{H^2}{8\pi} \delta^{ij} + p_e^{ij}. \quad (8)$$

Посчитаем дивергенцию тензора максвелловских натяжений $(\tau^{ijH})^s$ с учетом уравнений Максвелла (4):

$$\nabla_j (\tau^{ijH})^s = M_j \nabla^i H^j + \frac{1}{2} (\operatorname{rot}(\mathbf{M} \times \mathbf{H}))^i. \quad (9)$$

В итоге из (1) – (9) получим замкнутую систему уравнений, описывающую анизотропную намагничивающуюся упругую среду:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (10)$$

$$\rho \frac{dv^i}{dt} = -\nabla^i p + M_j \nabla^i H^j + \frac{1}{2} (\operatorname{rot}(\mathbf{M} \times \mathbf{H}))^i + \nabla_j p_e^{ij}, \quad (11)$$

$$dU_m = Tds + \alpha_i d\tau^i + \frac{H_i dB^i}{4\pi\rho} + \frac{p_e^{ij} d\epsilon_{ij}}{\rho}, \quad (12)$$

$$|\boldsymbol{\tau}| = 1, \frac{d\boldsymbol{\tau}}{dt} = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\tau} \times \operatorname{rot}\mathbf{v}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + U \right) = -\nabla_j G^j, \rho T \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div}\mathbf{q}, \quad (14)$$

$$\mathbf{q} = -\kappa\nabla T, G^j = q^j + \rho v^j \left(U_1 + \frac{v^2}{2} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \right) - v_i (p^{ij} - \tau^{ijH}) + S^j, \quad (15)$$

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}, \quad (16)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = 0, \operatorname{div}\mathbf{B} = 0, B_i = \mu_{ij}H^j, \mu_{ij} = \mu_0g_{ij} + a\tau_i\tau_j. \quad (17)$$

Упругие свойства в данной модели не связаны с вектором анизотропии и магнитным полем, и определяются отдельно.

Распределения напряженности магнитного поля при внесении сферического тела из анизотропного намагничивающегося материала в однородное магнитное поле. Пусть сферическое тело радиуса R из анизотропного намагничивающегося материала $\mu^{(i)}_{ij} = \mu^{(i)} g_{ij} + a\tau_i\tau_j$ находится в изотропной намагничивающейся среде с проницаемостью $\mu^{(e)} = \operatorname{const}$ в однородном приложенном магнитном поле $\mathbf{H}_0 = \operatorname{const}$. Здесь и далее индексами (i) и (e) обозначаем параметры внутри и вне тела, соответственно. Пусть ось z направлена вдоль вектора анизотропии $\boldsymbol{\tau}$. Проведем ось x так, чтобы вектора $\boldsymbol{\tau}$ и \mathbf{H}_0 лежали в плоскости Oxz : $\mathbf{H}_0 = H_{x0}\mathbf{e}_x + H_{z0}\mathbf{e}_z$, см. рис. 1.

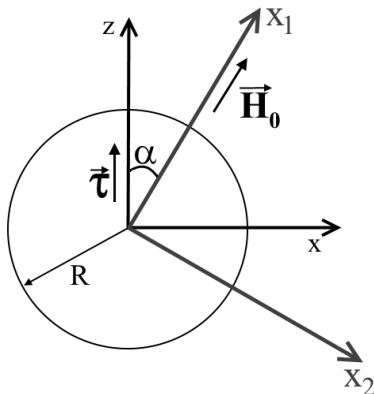


Рис. 1. Анизотропное сферическое тело радиуса R в приложенном магнитном поле \mathbf{H}_0

Вектор напряженности магнитного поля, согласно (4) имеет потенциал: $\mathbf{H}^{(e,i)} = \nabla\varphi^{(e,i)}$.

Уравнения для потенциалов поля внутри и вне тела имеют вид:

$$\Delta\varphi^{(e)} = 0, \quad \mu^{(i)}\Delta\varphi^{(i)} + a\nabla_z\nabla_z\varphi^{(i)} = 0. \quad (18)$$

Граничные условия на поверхности тела $\{B_n\} = 0$, $\{\mathbf{H}_\tau\} = 0$ имеют вид: $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = R$,

$$\varphi^{(e)} = \varphi^{(i)}, \quad \mu^{(e)}\frac{\partial\varphi^{(e)}}{\partial r} = \mu^{(i)}\frac{\partial\varphi^{(i)}}{\partial r} + a\frac{\partial\varphi^{(i)}}{\partial z}n_z. \quad (19)$$

Граничные условия на бесконечности: $\mathbf{r} \rightarrow \infty$, $\nabla\varphi^{(e)} \rightarrow \mathbf{H}_0$. Будем искать решение в виде:

$$\varphi^{(e)} = \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r} + \mathbf{d} \cdot \mathbf{r}/r^3, \quad \varphi^{(i)} = \mathbf{H}^{(i)} \cdot \mathbf{r}, \quad \mathbf{d}, \mathbf{H}^{(i)} = \text{const}. \quad (20)$$

Из (20) с учетом граничных условий получим ($\mu^* = \mu^{(i)} + a$):

$$\varphi^{(i)} = H_{z0}za_1 + H_{x0}xa_2, \quad (21)$$

$$\varphi^{(e)} = H_{z0}z + H_{x0}x + R^3H_{z0}a_3\frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} + R^3H_{x0}a_4\frac{x}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}}. \quad (22)$$

$$a_1 = \frac{3\mu^{(e)}}{2\mu^{(e)}+\mu^*}, \quad a_2 = \frac{3\mu^{(e)}}{2\mu^{(e)}+\mu^{(i)}}, \quad a_3 = \frac{\mu^{(e)}-\mu^*}{2\mu^{(e)}+\mu^*}, \quad a_4 = \frac{\mu^{(e)}-\mu^{(i)}}{2\mu^{(e)}+\mu^{(i)}}. \quad (23)$$

Аналогичный результат был получен в [9]. Известно, что на сферическое тело из анизотропного материала в однородном приложенном магнитном поле \mathbf{H}_0 действует момент сил [9], который поворачивает тело так, чтобы вмороженный в него вектор анизотропии был коллинеарным приложенному магнитному полю:

$$M_{My} = \frac{3a\mu^{(e)2}}{(2\mu^{(e)}+\mu^*)(2\mu^{(e)}+\mu^{(i)})}R^3H_{x0}H_{z0}. \quad (24)$$

Магнитная сила, действующая на сферическое тело из анизотропного намагничивающегося материала в неоднородном

магнитном поле. Магнитная сила, действующая на тело в неоднородном поле \mathbf{H}_{app} , не возмущенном телом, вычисляется следующим образом:

$$\mathbf{F}_M = \int_S \tau^{ijH(e)} n_j \mathbf{e}_i dS. \quad (25)$$

Представим вектора напряженности магнитного поля и магнитной индукции в окрестности тела в виде $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{app} + \mathbf{H}'$, $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{app} + \mathbf{B}'$, соответственно, где слагаемые \mathbf{H}' и \mathbf{B}' – возмущение поля, возникающее при внесении тела в магнитное поле, $\mathbf{H}'(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$.

Разложим \mathbf{H}_{app} , и \mathbf{H}' в ряд в окрестности точки, совпадающей с центром сферического тела ($r=0$):

$$\mathbf{H}_{app} = \mathbf{H}_0 + (\nabla_i H_j)_0 x^i \mathbf{e}^j + O(\varepsilon^2), \mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_{app}(r=0) = const, \\ (\nabla_i H_j)_0 = \nabla_i H_{appj}(r=0) = const, \quad (26)$$

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}'_0 + O(\varepsilon). \quad (27)$$

Здесь $\varepsilon = R/L \ll 1$, $L = |\mathbf{H}|/(\nabla_i H_j)_{max}$, \mathbf{H}'_0 – возмущение телом однородного магнитного поля \mathbf{H}_0 . Поле \mathbf{H}'_0 можно определить при помощи формулы (22).

В [10] с использованием теоремы Гаусса-Остроградского, граничных условий и уравнения Максвелла, получено выражение для силы, действующей на сферическое тело, в первом приближении по ε :

$$\mathbf{F}_M = \frac{\mu}{4\pi} \int_S [(\nabla_i H_j)_0 x^i \mathbf{e}^j H'_{n0} + \mathbf{H}'_0 (\nabla_i H_j)_0 x^i n^j - (\nabla_i H_j)_0 x^i H'_0{}^j \mathbf{n}] dS. \quad (28)$$

В формуле (28) и далее используется система координат $Ox_1x_2x_3$ (см. рис. 1), в которой ось x_1 направлена по $\mathbf{H}_0 = H_1 \mathbf{e}_1$. Связь системы координат $Ox_1x_2x_3$ и $Oxyz$ имеет вид:

$$x = x_1 \sin \alpha + x_2 \cos \alpha, y = x_3, z = x_1 \cos \alpha - x_2 \sin \alpha. \quad (29)$$

Здесь α – угол между векторами $\boldsymbol{\tau}$ и \mathbf{H}_0 , см. рис. 1, $\sin \alpha = H_{x0}/H_1$, $\cos \alpha = \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{H}_0/H_1$.

С учетом (28) и (22) можно вычислить магнитную силу, действующую на сферическое тело из анизотропного материала в неоднородном магнитном поле:

$$\mathbf{F}_{M1} = -3\mu^{(e)} H_1 V (k_\mu (\nabla_1 H_1)_0 + \Delta a (\nabla_1 H_2)_0) / 4\pi, \\ \mathbf{F}_{M2} = -3\mu^{(e)} H_1 V (k_\mu (\nabla_2 H_1)_0 + \Delta a (\nabla_2 H_2)_0) / 4\pi, \quad (30) \\ \mathbf{F}_{M3} = -3\mu^{(e)} H_1 V (k_\mu (\nabla_3 H_1)_0 + \Delta a (\nabla_3 H_2)_0) / 4\pi.$$

Здесь $V = 4\pi R^3/3$ – объем тела, $k_\mu = a_3 \cos^2 \alpha + a_4 \sin^2 \alpha$, $\Delta a = (a_4 - a_3) \sin \alpha \cos \alpha$.

Видно, что в отличие от тела из изотропного материала, сила \mathbf{F}_M в общем случае не направлена по ∇H_1^2 .

В случае осесимметричного магнитного поля $(\nabla_3 H_1)_0 = (\nabla_2 H_1)_0 = 0$, $(\nabla_2 H_2)_0 = (\nabla_3 H_2)_0 = -1/2 (\nabla_1 H_1)_0$ магнитная сила имеет вид:

$$\begin{aligned}
 F_{M1} &= -3\mu^{(e)}H_{00}Vk_{\mu}(\nabla_1 H_1)_0/4\pi, \\
 F_{M2} &= 3\mu^{(e)}H_{00}V\Delta a(\nabla_1 H_1)_0/8\pi, \\
 F_{M3} &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

Методика определения магнитной проницаемости анизотропного эластомера. Намагничивающийся эластомер был изготовлен в процессе полимеризации жидкой силиконовой основы с примесью ферромагнитных частиц (порошок магнетита с частицами размера 80–100 нм). С помощью лабораторного оборудования производилось интенсивное перемешивание и вакуумная дегазация смеси. Полученная однородная намагничивающаяся суспензия заливалась в сферическую форму (радиус сферы $R=0.3$ см). Далее форма с суспензией помещалась в однородное магнитное поле катушек Гельмгольца $H_0 = 450$ Э, где полимеризовалась в течение 5 часов. При этом происходило объединение частиц в цепочки вдоль направления напряженности однородного магнитного поля. Далее образец размагничивался. Таким образом, была изготовлена сфера из эластомера, в которой можно выделить вектор анизотропии, направленный параллельно расположению цепочек частиц. Для демонстрации анизотропии сфера помещалась в однородное магнитное поле, в котором она поворачивается таким образом, чтобы вектор анизотропии стал коллинеарным H_0 .

Для определения параметров $\mu^{(i)}$ и a анизотропного намагничивающегося тела была сконструирована лабораторная установка, представленная на рис. 2. Сферическое тело (1) подвешивалось на нерастяжимой нити к тензометрическому датчику электронного динамометра (2) таким образом, чтобы его центр находился в неоднородном магнитном поле на оси электромагнитной катушки (3) на расстоянии x_b от нижнего края катушки. Магнитное поле на оси катушки было измерено датчиком Холла с шагом $\Delta x=0.2$ см, и после аппроксимации был вычислен градиент магнитного поля.

После подвешивания сферы устанавливался «ноль» динамометра, благодаря чему его показания соответствовали магнитной силе без учета силы тяжести. Далее при фиксированном положении тела x_b менялся ток в катушке в пределах от $I=12$ А до 16 А с шагом в $\Delta I = 1$ А. Для каждого значения тока I измерялась магнитная сила F_{M1} , пересчитывались значения напряженности H_0 и градиента магнитного поля $(\nabla_1 H_1)_0$ (пропорционально току). При данных токах происходил сильный нагрев катушки, в связи с этим проводилось охлаждение катушки с помощью вентилятора (5). Были рассмотрены различные положения тела x_b .

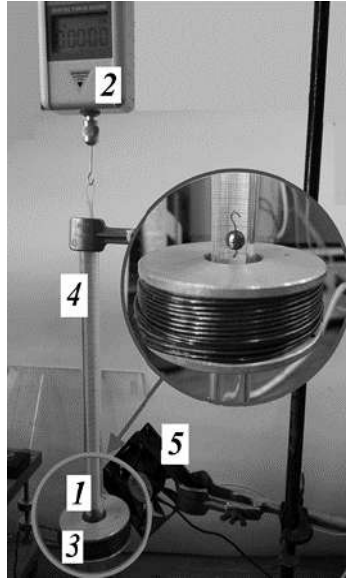


Рис. 2. Установка по исследованию анизотропных магнитных свойств образца

Магнитное поле катушки симметрично, поэтому использовалось выражение для силы (31). Рассмотрены два случая. В первом случае вектор анизотропии τ направлен перпендикулярно полю на оси катушки ($\alpha = \pi/2$). При этом в выражение для силы F_{MI} (31) входит только коэффициент $\mu^{(i)}$, который можно вычислить. Например для точки $x_b = 24$ мм, тока $I = 16$ А ($H_0 = 598$ Э, $(\nabla_1 H_1)_0 = 312$ Э/см, $L=1.9$ см, $\varepsilon = R/L = 0.16 \ll 1$), сила $F_{MI} = 340$ дин, получено $\mu^{(i)} \approx 1.2$.

Во втором случае τ параллельно полю на оси катушки ($\alpha = 0$). Из выражения (31) можно при известном $\mu^{(i)}$ определить параметр a . Например для точки $x_b = 24$ мм, тока $I = 16$ А сила $F_{MI} = 620$ дин, $\mu^{(i)} + a \approx 1.42$, $a \approx 0.22$. Таким образом, тензор магнитной проницаемости исследуемой анизотропной среды имеет вид: $\mu_{ij} = 1.2 g_{ij} + 0.22 \tau_i \tau_j$.

Выводы. Выведена замкнутая система уравнений для анизотропной несжимаемой однородной упругой среды в магнитном поле, в предположении, что тензор магнитной проницаемости среды зависит от компонент вектора анизотропии среды.

Получена формула для магнитной силы, действующей на сферическое тело из анизотропного материала в приложенном неоднородном магнитном поле, в предположении, что размер шара много меньше характерного размера изменения поля. На основе этой

формулы предложена методика определения тензора магнитной проницаемости среды. Экспериментально обнаружено, что если поле в центре тела направлено параллельно вектору анизотропии, то магнитная сила, действующая на сферическое тело почти в два раза больше магнитной силы, при магнитном поле перпендикулярном вектору анизотропии.

Построение модели анизотропного намагничивающегося эластомера и разработка методики определения некоторых коэффициентов модели выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-31-00066. Экспериментальные исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 16-31-60091.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ландау Л.Д, Лифшиц Е.М** Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982.
2. **Yu. L. Raikher and O. V. Stolbov.** Magnetodeformational effect in a ferroelastic material // Technical Physics letters. 2000. 26, No 2. 156-158.
3. **Yu. L. Raikher and O. V. Stolbov.** Magnetodeformational effect in ferrogel samples. // Journal of magnetism and magnetic Materials. 2003. 258-259. 477-479.
4. **Yu. L. Raikher and O. V. Stolbov.** Magnetodeformational effect in ferrogel objects. // Journal of magnetism and magnetic Materials. 2005. 289. 62-65.
5. **Ю. Л. Райхер, О. В. Столбов.** Деформация эллипсоидального образца феррогеля в однородном магнитном поле. // Прикладная механика и техническая физика. 2005. 46, No 3. 153-164.
6. **Yu. L. Raikher and O. V. Stolbov.** Deformation of a ferrovesicle in a uniform magnetic field. // Journal of magnetism and magnetic Materials. 2006. 300, No 1. 199-202.
7. **О. В. Столбов.** Моделирование магнитодеформационного эффекта в ферроэластах. // PhD thesis, Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь. 2007.
8. **V. V. Kiryushin.** Mathematical model of structure phenomena in magnetic fluids. // Journal of magnetism and magnetic Materials. 1983. 39. 14-16.
9. **В.В. Батыгин, И.Н. Топтыгин.** Сборник задач по электродинамике, М.: государственное издательство физико-математической литературы, 1962.
10. **Налегова В.А.** Лекции по феррогидродинамике. М.: Изд. ЦПИ при механико-математическом факультете МГУ, 2005.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАТНОЙ ФЕРРОЭМУЛЬСИИ: НЕЛИНЕЙНЫЙ ЗАКОН НАМАГНИЧИВАНИЯ

Субботин И.М.

Уральский Федеральный Университет,
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51
E-mail: igor.subbotin@urfu.ru

Аннотация: Эта работа посвящена математическому моделированию магнитных свойств обратной ферроэмульсии, являющейся системой микрокапель немагнитной жидкости, взвешенных в магнитной жидкости. Под действием внешнего магнитного поля эти капли растягиваются вдоль направления приложенного поля. Такое поведение более выражено для эмульсий с довольно слабыми значениями межфазного натяжения (~ 10 - 6 Н/м) и объясняет рост магнитной восприимчивости системы в достаточно слабом внешнем магнитном поле (~ 0 - $0,5$ кА/м) [1]. Последующий спад магнитной восприимчивости системы связан с характеристиками магнитной жидкости при практически полной остановке дальнейшего растяжения капель в сильном внешнем магнитном поле [2]. В данной работе представлена математическая модель обратной ферромагнитной эмульсии, с учетом нелинейного закона намагничивания магнитной жидкости под воздействием однородного внешнего магнитного поля.

Ключевые слова: математическое моделирование, магнитная эмульсия, магнитная жидкость, магнитная восприимчивость, деформация капель.

MATHEMATICAL MODELING OF AN INVERSE FERROFLUID EMULSION: NONLINEAR MAGNETIZATION LAW

Subbotin I.M.

Ural Federal University, Lenin av. 51. 620000 Ekaterinburg Russia
E-mail: igor.subbotin@urfu.ru

Keywords. This work is focused on the mathematical modeling of the magnetic properties of an inverse ferroemulsion, which is a system of nonmagnetic fluid micro droplets, suspended in magnetic fluid carrier. Under the action of an external magnetic field these droplets elongate along the applied field direction. This behavior is pronounced for emulsions with rather weak values of the interfacial tension (~ 10 - 6 N/m) and provides the growth of emulsion magnetic susceptibility in rather weak external magnetic field (~ 0 - 0.5 kA/m) [1]. The subsequent decline in the magnetic susceptibility of the system is related to the characteristics of the magnetic fluid at a practically complete stoppage of further extension of the droplets in a strong external magnetic field [2]. In this paper, we present a mathematical model of the inverse ferromagnetic emulsion, taking into account the nonlinear law of magnetization of a magnetic fluid under the action of a uniform external magnetic field.

Key words: mathematical modeling, ferrofluid emulsion, ferrofluid, magnetic permeability, droplet deformation.



СУББОТИН Игорь Михайлович. Младший научный сотрудник лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах института математики и компьютерных наук УрФУ. Закончил Математико-механический факультет УрГУ в 2012 году. Лауреат стипендии Правительства Российской Федерации по приоритетным направлениям модернизации и технологического развития экономики России 2013-2015 года.

Введение

Характерной особенностью ферромагнитных эмульсий с низким межфазным поверхностным натяжением на границе «жидкость носитель» - «капля» ($\sim 10^{-6}$ N/m) является немонотонное поведение магнитной проницаемости системы, наблюдающееся при росте приложенного однородного внешнего магнитного поля. Согласно ранее предложенному подходу для прямых ферроэмульсий [3], данное поведение связано с двумя факторами: начальный рост магнитной проницаемости обусловлен деформацией капель (растяжение их вдоль направления внешнего поля), и, как следствие, снижением размагничивающего поля при практически постоянном значении магнитной восприимчивости феррожидкости. Последующий спад магнитной проницаемости связан со спадом магнитной восприимчивости феррожидкости, согласно МТСП [2], при практически полной остановке дальнейшей деформации капель диспергированной жидкости.

В случае обратной ферроэмульсии, где магнитная жидкость выступает в роли несущей среды, неоднородность магнитного поля внутри образца, связанная с наличием немагнитных капель, оказывает гораздо большее влияние на сложность построения модели, учитывающей нелинейность закона намагничивания, чем в случае, когда магнитная жидкость выступает в роли диспергированной фазы. Данная работа посвящена разработке и обоснованию математической модели обратной ферроэмульсии при условии нелинейности закона намагничивания феррожидкости.

Определение конфигурации поля в магнитной жидкости.

Допущения модели

Задача определения искажения создаваемого одной немагнитной деформированной каплей эллипсоидальной формы решается аналитически в эллипсоидальных координатах [4], при условии, что проницаемости вне и внутри капли являются постоянными. Результатом её решения получаются следующие выражения для потенциала поля внутри и вне капли:

$$\psi_{in} = -Ha\epsilon\eta\tau \frac{1}{1+(\mu_i/\mu_e-1)n_z(e)}, \quad (1)$$

$$\psi_{ex} = -Ha\epsilon\eta\tau \left[1 + \frac{(1-\mu_i/\mu_e)^{\frac{1-e^2}{e^3}} \left(\text{Arth} \frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta} \right)}{1 + (\mu_i/\mu_e - 1)n_z(e)} \right],$$

где η , τ – вытянутые эллипсоидальные координаты [5], μ_i , μ_e – магнитная восприимчивость капли и среды соответственно; e , a – эксцентриситет и длинная полуось эллипсоида описывающего деформированную каплю; H – поле в котором она находится, а $n_z(e)$ – размагничивающий фактор вытянутой эллипсоидальной капли. Данное решение для полидисперсной эмульсии, по аналогии с подходом, реализованным в работах [3, 6], даёт следующее выражение для эффективного поля в среде:

$$H_{ef} = H_0 + \sum_{j=1}^m \phi_j (\mu_{in}^j / \mu_{ex} - 1) n_z(e_j) H_{in,j}, \quad (2)$$

где индекс j обозначает принадлежность капли к соответствующей фракции. Выражение же для связи поля внутри капли k -й фракции и внешнего эффективного поля будет иметь вид:

$$H_{in,k} + (\mu_{in}^k / \mu_{ex} - 1) n_z(e_k) H_{in,k} = H_{ef}. \quad (3)$$

случае же нелинейной зависимости магнитной проницаемости среды (феррожидкости) от величины внешнего поля аналитическое решение (1) задачи невозможно. Для построения модели мы используем предположение, выше описанный подход может быть использован в предположении, что эффективное поле в магнитной жидкости однородно и следовательно для любой точки пространства образца заполненного магнитной жидкостью значения проницаемости и намагниченности среды постоянны и определяются значением эффективного поля, учитывающего усредненное влияние всех эллипсоидальных немагнитных капель. Таким образом система дающая связь полей внутри немагнитных капель, определяющая соотношение внешнего поля H_0 , внутренних однородных полей $H_{in,k}$ и эффективного поля в объеме феррожидкости H_{ef} из (2-3) примет вид:

$$\begin{cases} H_{ef} = H_0 + \sum_{j=1}^m \phi_j (\mu_{in}^j / \mu_f(H_{ef}) - 1) n_z(e_j) H_{in,j}, & j, k = 1..m \\ H_{in,k} + (\mu_{in}^k / \mu_f(H_{ef}) - 1) n_z(e_k) H_{in,k} = H_{ef}. \end{cases} \quad (4)$$

где $\mu_f(H_{ef})$ магнитная проницаемость феррожидкости связанная с намагниченностью следующим соотношением:

$$\mu_f(H) = M_f(H) / H. \quad (5)$$

Намагниченность же феррожидкости определяется согласно МТСП [2]:

$$M_f(H) = M_L \left(H + \frac{4\pi}{3} M_L(H) \right), \quad M_L(H) = M_{\infty} L \left(\frac{mH}{k_B T} \right) \quad (6)$$

Где M_∞ намагниченность насыщения феррожидкости а функция $L(x)$ есть функция Ланжевена:

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha.$$

Таким образом, система (4) содержит $m+1$ нелинейное алгебраических уравнение, но содержит $2m+1$ неизвестных, а именно: внутренние поля для всех размерных фракций капель $H_{in,1}..H_{in,m}$; эксцентриситеты $e_1..e_m$ и эффективное поле H_{ef} . Определение же эксцентриситетов капель связано с задачей минимизации полной свободной энергии всей системы, принимающей вид:

$$\mathcal{F}_{sys} = \sum_{j=1}^m \phi_j \sigma S_{d,j} - (1 - \phi) \int_0^{H_0} M_f(H_{ef}) dH_0 \quad (7)$$

где $S_{d,j}$ – площадь поверхности деформированной капли j -й фракции а σ коэффициент межфазного поверхностного натяжения.

Проверка модели. Предельные случаи по напряженности внешнего поля

Для проверки модели рассмотрим два известных предельных случая, а именно предел слабого зондирующего внешнего поля и предел сильного внешнего поля ($n_z(e) \sim 1/3$), обеспечивающий высокую степень деформации капель ($n_z(e) \sim 0$).

В пределе слабого внешнего поля магнитная проницаемость феррожидкости может считаться константой (μ_{ex}), а система (4, 7) может быть переписана в следующем виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{ef} = H_0 \left(1 + \frac{\sum_{k=1}^m \frac{\varphi_k (\mu_{in} / \mu_{ex} - 1) n_z(e_k)}{1 + (\mu_{in} / \mu_{ex} - 1) n_z(e_k)}}{1 - \sum_{j=1}^m \frac{\varphi_j (\mu_{in} / \mu_{ex} - 1) n_z(e_j)}{1 + (\mu_{in} / \mu_{ex} - 1) n_z(e_j)}} \right), \\ H_{in,k} + \left(\mu_{in} / \mu_f(H_{ef}) - 1 \right) n_z(e_k) H_{in,k} = H_{ef}. \end{array} \right. \quad (8)$$

$$\mathcal{F}_{sys} = \sum_{j=1}^m \phi_j \sigma S_{d,j} - (1 - \phi) \int_0^{H_0} (\mu_{ex} - 1 / 4\pi) H_{ef} dH_0 \quad (9)$$

С учетом малости деформаций капель в зондирующем поле без ограничения общности можно считать их сферическими. В данных предположениях решение системы (8, 9) даст для начальной магнитной проницаемости эмульсии хорошо известный результат [7]:

$$\mu_{em,0} = \mu_{ex} + \mu_{ex} \frac{(\mu_{in} - \mu_{ex})\varphi}{\mu_{ex} + (\mu_{in} - \mu_{ex})(1 - \varphi) 1/3}. \quad (10)$$

В пределе же сильных полей, когда капли уже сильно вытянуты вдоль направления внешнего поля, можно считать, что размагничивающее поле создаваемое каплями вдоль направления внешнего поля исчезающе малы за счёт стремления к нулю размагничивающих факторов вытянутых капель ($n_z(e_j) \sim 0$). Очевидно, что в этом случае эффективное поле будет совпадать с внешним, а магнитная проницаемость эмульсии будет иметь вид:

$$\mu_{em,\infty}(H_0) = 1 + (1 - \varphi)(\mu_f(H_0) - 1). \quad (11)$$

Выражение (11) хорошо описывает спад магнитной проницаемости эмульсии в сильных внешних полях и качественно согласуется с результатами экспериментов [1].

Заключение

В данной работе представлена математическая модель магнитных свойств обратной магнитной эмульсии под воздействием однородного внешнего магнитного поля с учётом взаимного влияния капель дисперсной фазы друг на друга и на напряженность магнитного поля в объеме несущей феррожидкости с учетом нелинейности закона намагничивания феррожидкости. Корректность предложенной модели проверена в пределе слабого внешнего поля и пределе сильного растяжения капель дисперсной фазы. В данных пределах модель демонстрирует хорошее качественное согласие с результатами эксперимента [1]. Дальнейшая работа над моделью предполагает разработку алгоритма численного решения для случаев произвольной напряженности внешнего поля.

The work is supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (contract no. 02.A03.21.0006, project no. 3.1438.2017/4.6).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки (Соглашение № 02.A03.21.0006, Контракт № 3.1438.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Константинова Н.Ю. Журнал технической физики, 2008, Т. 78, № 1, С. 21–26.
2. A. O. Ivanov and O. B. Kuznetsova. Phys. Rev. E, vol. 85 (2011), no. 4, pp. 041405–01–06.
3. Ivanov A.O., Kuznetsova O.B., Subbotin I.M. Magnetohydrodynamics, 2013, V. 49, No. 2-4, P. 191–196.
4. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.// М.: Наука, 1982, т. VIII, 620 стр.
5. Корн Г. и Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров.//М.: Наука, 1978, 832 стр.
6. Subbotin I.M. Magnetohydrodynamics, 2018, V. 54, No. 1-2, P. 131-135.
7. Wagner K.W. ARCHIV FUR ELEKTROTECHNIK, 1914, Berlin, V. 2;3.

МАГНИТО-ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ОТКЛИК СУСПЕНЗИИ СПИРАЛЬНЫХ ФЕРРОЧАСТИЦ В НЕМАТИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

Макаров Д.В.¹, Захлевных А.Н., Хайртдинов Д.Ф.
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет»,
г. Пермь, Российская Федерация,
E-mail: dmakarov@psu.ru¹

Аннотация: Теоретически изучается ориентационная структура суспензии спиральных магнитных частиц в нематическом жидком кристалле в магнитном поле. Предложен новый вклад в плотность свободной энергии суспензии, обусловленный хиральной магнитной примесью. Показано, что в основном состоянии, т.е. в отсутствие внешнего поля, ориентационная структура нематического жидкого кристалла становится спирально закрученной в пространстве из-за наличия спиральных частиц. В отсутствие эффекта сегрегации при однородном распределении магнитных частиц в нематической матрице получено аналитическое решение для критической напряженности магнитного поля фазового перехода из основного спирального состояния в раскрученное однородное ферро-нематическое состояние.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл, спиральные магнитные частицы.

MAGNETO-ORIENTATIONAL RESPONSE OF THE SUSPENSION OF SPIRAL FERROPARTICLES IN A NEMATIC LIQUID CRYSTAL

Makarov D.V., Zakhlevnykh A.N., Khairtdinov D.F.
Perm State University, Perm, Russian Federation,
E-mail: dmakarov@psu.ru

Annotation: The orientational structure of a suspension of spiral magnetic particles in a nematic liquid crystal in the presence of a magnetic field is theoretically studied. We propose a new contribution to the free energy density of the suspension, due to a chiral magnetic impurity. It is shown that in the initial state, i.e. in the absence of an external field, the orientational structure of the nematic liquid crystal becomes spirally twisted in space due to the presence of spiral particles. In the absence of the segregation effect with a homogeneous distribution of magnetic particles in the nematic matrix, an analytical solution is obtained for the critical magnetic field of the phase transition from the initial helical state to the untwisted homogeneous ferrone-matic state.

Key words: nematic liquid crystal, spiral magnetic particles.



МАКАРОВ Дмитрий Владимирович окончил Пермский госуниверситет в 2006 году. В 2010 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: «Ориентационные переходы в ферронематических жидких кристаллах». Доцент кафедры физики фазовых переходов Пермского государственного национального исследовательского университета. Имеет 82 научных публикации, в том числе 15 статей в журналах, входящих в базу данных Web of Science.



ЗАХЛЕВНЫХ Александр Николаевич, доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой физики фазовых переходов Пермского государственного национального исследовательского университета, Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. Автор свыше 150 научных статей. Области научных интересов: физика жидких кристаллов, физика суспензий магнитных частиц в жидких кристаллах, физика фазовых переходов, физика мягких конденсированных сред.



ХАЙРТДИНОВ Дмитрий Фирдаусович обучается в магистратуре физического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета по направлению «Прикладные математика и физика». Имеет 2 научные публикации. Область научных интересов: физика суспензий магнитных частиц в жидких кристаллах.

Континуальный подход для описания ориентационной структуры феррожидких кристаллов впервые был предложен Брошаром и де Женом [1], а позже модифицирован Бурьловым и Райхером [2] для случая конечного сцепления между жидкокристаллической матрицей и магнитными частицами. В настоящей работе изучается поведение в магнитном поле ориентационной структуры суспензии, жидкой фазой которой является нематический жидкий кристалл (НЖК), а твердая фаза образована из субмикронных спиральных ферромагнитных частиц. В дальнейшем будем называть такую дисперсную среду хиральным ферронематиком (ХФН). Стоит ожидать, что взаимодействие между магнитными спиралями и жидкокристаллической подсистемой приведет к закрученной ориентационной структуре НЖК. Для описания суспензии будем использовать континуальный подход на основе обобщенного термодинамического потенциала (свободной энергии) НЖК $F = \int V_f dV$, учитывающего наличие малой объемной доли примеси из спиральных магнитных частиц. Направление преимущественной ориентации молекул НЖК задается единичным вектором \mathbf{n} называемым директором [3], который в общем случае является функцией координат $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$.

Запишем плотность свободной энергии ХФН:

$$F_V = F_d + F_{dia} + F_{ferro} + F_{entr} + F_{surf} + F_{helix}. \quad (1)$$

Здесь первый вклад [3]

$$F_d = \frac{1}{2} [K_{11}(\text{divn}) + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{rotn})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rotn})^2], \quad (2)$$

называемый потенциалом Озеена-Франка, представляет собой плотность свободной энергии ориентационно-упругих деформаций поля дивектора, где K_{ii} – константы Франка.

Квадрупольный вклад F_{dia} представляет собой плотность свободной энергии ЖК-матрицы в магнитном поле [3]:

$$F_{dia} = -\frac{\chi_a}{2} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2, \quad (3)$$

где \mathbf{H} – вектор напряженности магнитного поля, χ_a – анизотропия диамагнитной восприимчивости НЖК.

Плотность энергии взаимодействия феррочастиц с магнитным полем (дипольный вклад) F_{ferro} в (2) имеет вид [1]:

$$F_{ferro} = -M_s f \mathbf{n} \cdot \mathbf{H}, \quad (4)$$

где M_s – намагниченность насыщения материала магнитных частицы, f – объемная доля частиц в суспензии, которая предполагается малой, что позволяет пренебречь диполь-дипольными взаимодействиями.

Вклад энтропии смешения «идеального газа» магнитных частиц F_{entr} в (1) определяется следующим выражением [1]:

$$F_{entr} = \frac{k_B T}{v_p} f \ln f, \quad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, v_p – объем частицы.

Объемная плотность энергии поверхностного взаимодействия магнитных частиц с НЖК-матрицей [2] имеет вид:

$$F_{surf} = -\frac{wf}{d} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})^2, \quad (6)$$

где $w > 0$ – поверхностная плотность энергии сцепления молекул нематика с магнитными частицами, d – поперечный диаметр частицы.

Наибольший интерес представляет слагаемое F_{helix} , обусловленное наличием в НЖК спиралевидных магнитных частиц, вид которого определяется симметричными соображениями:

$$F_{helix} = Af(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m})(\mathbf{n} \cdot \text{rotn}), \quad (7)$$

здесь A – феноменологический коэффициент.

Направим магнитное поле \mathbf{H} вдоль оси y , и векторные поля директора и намагниченности ХФН будем искать в следующем виде:

$$\mathbf{n} = (\cos \varphi(z,t), \sin \varphi(z,t), 0), \quad \mathbf{m} = (\cos \psi(z,t), \sin \psi(z,t), 0). \quad (8)$$

В этом случае плотность свободной энергии (1) примет вид

$$F_V = \frac{K_{22}}{2} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - \frac{\chi_a H^2}{2} \sin^2 \varphi - M_s f(z) H \sin \psi + \\ + \frac{k_B T}{v_p} f(z) \ln f(z) - \left(\frac{w}{d} + A \frac{d\varphi}{dz} \right) f(z) \cos^2(\varphi - \psi), \quad (9)$$

Полная свободная энергия F является функционалом относительно углов ориентации директора φ и намагниченности ψ , а также объемной доле магнитной примеси f . Соответствующие уравнения ориентационного равновесия вытекают из условий минимума свободной энергии и имеют вид:

$$K_{22} \frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \frac{\chi_a H^2}{2} \sin 2\varphi - A \frac{df(z)}{dz} \cos^2(\varphi - \psi) - \\ - \left(\frac{w}{d} + A \frac{d\varphi}{dz} \right) f(z) \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (10)$$

$$M_s H \sin \psi + \left(\frac{w}{d} + A \frac{d\varphi}{dz} \right) \sin 2(\varphi - \psi) = 0, \quad (11)$$

$$f(z) = C \exp \left\{ \frac{M_s H v_p}{k_B T} \sin \psi + \left(\frac{w}{d} + A \frac{d\varphi}{dz} \right) \frac{v_p}{k_B T} \cos^2(\varphi - \psi) \right\}, \quad (12)$$

где константа C определяется из условия постоянства числа спиральных феррочастиц в НЖК-матрице: $\int f dV = N v_p$.

Минимуму свободной энергии (9) в основном состоянии ХФН, т.е. в отсутствие внешних полей ($H = 0$), соответствует следующее решение системы (10) – (12):

$$\varphi = \psi = \frac{A \bar{f}}{K_{22}} z, \quad f(z) = \bar{f} = \frac{N v_p}{V}, \quad (13)$$

которое описывает спонтанную геликоидальную структуру ХФН с однородным распределением магнитной примеси в суспензии и шагом спирали $p_0 = 2\pi / q_0$, где $q_0 = A \bar{f} / K_{22}$ – волновое число невозмущенной геликоидальной структуры ХФН.

Изучим ориентационные свойства ХФН в отсутствие эффектов магнитной сегрегации [1], полагая объемную долю магнитной примеси

$f(z) = \bar{f}$ постоянной во всем образце. Приложенное ортогонально исходной спиральной структуре ХФН магнитное поле \mathbf{H} будет приводить к увеличению шага спирали, вызывая ее раскручивание. При некотором критическом значении поля \mathbf{H}_c шаг спирали обратится в бесконечность, т.е. произойдет переход ХФН в ферронематическую фазу. Это значение может быть найдено из условия равенства свободной энергии ХФН в магнитном поле и свободной энергии раскрученного образца ХФН с однородной ориентацией директора, направленного вдоль магнитного поля \mathbf{H} под углом $\varphi_0 = \pi/2$. Соответствующее интегральное уравнение имеет вид:

$$\int_0^{2\pi} \sqrt{2\xi h_c (1 - \sin \varphi) + h_c^2 \cos^2 \varphi} d\varphi = 2\pi, \quad (14)$$

здесь h_c – критическое значение безразмерной напряженности магнитного поля $h = H/q_0\sqrt{\chi_a/K_{22}}$, а $\xi = M_s \bar{f}/q_0\sqrt{K_{22}\chi_a}$ – безразмерный параметр, характеризующий механизм влияния магнитного поля на суспензию. В отсутствие магнитной примеси параметр $\xi = 0$, тогда из (14) получаем хорошо известное значение поля перехода холестерик – нематик $h_c = \pi/2$ [3].

Интеграл в уравнении (14) вычисляется, и критическое поле перехода ХФН в раскрученное состояние может быть представлено в параметрической форме:

$$h_c = \frac{\pi \operatorname{sh}^2 \gamma}{2\gamma + \operatorname{sh} 2\gamma}, \quad \operatorname{sh} \gamma = \sqrt{\frac{h_c}{\xi}}. \quad (15)$$

При $\xi \gg 1$ режим раскручивания спирали является дипольным и ориентационный переход ХФН в однородное состояние происходит при $h_c \approx \pi^2/(16\xi)$, что совпадает с результатом, полученным в [1]. Если механизм раскручивания спирали ХФН является квадрупольным, т.е. $\xi \ll 1$, то критическое поле $h_c \approx \pi/2$.

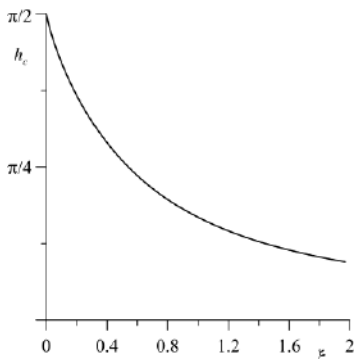


Рис. Зависимость критической напряженности магнитного поля h_c от параметра влияния поля ξ

Результат решения уравнений (15) представлен на рисунке. Из рисунка видно, что с ростом параметра влияния поля ξ происходит монотонное уменьшение напряженности магнитного поля, необходимого для раскручивания спиральной структуры ХФН. Аналогичное поведение критического поля предсказано в работе [4] для феррохолестерического жидкого кристалла в бес segregационном пределе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-42-590539).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brochard F., de Gennes P. G. // J. de Physique. 1970. Vol. 31, No. 7. P. 691.
2. Burylov S. V, Raikher Y. L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. Vol. 258. P. 107.
3. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. – 400 с.
4. Zakhlevnykh A. N., Sosnin P. A. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 146. P. 103.

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Новак Е.В.¹, Пьянзина Е.С.¹, Рожков Д.А.¹, Новак В.И.¹, Пьянзин С.А.¹,
Санчес П.^{1,2}

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация;

² Университет г.Вена, г. Вена, Австрия
E-mail: ekaterina.novak@urfu.ru¹

Аннотация: Данное исследование посвящено изучению влияния дополнительных межчастичных взаимодействий на самоорганизацию в низкоконтентрированных дисперсиях супрамолекулярных магнитных полимеров. С помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики и кластерного анализа мы изучаем структурно-фазовые образования в дисперсиях, а также распределение кластеров по размерам, количество дополнительных связей и их распределение, проводим сравнение наблюдаемых структур, образованных магнитными полимерами, с теми, которые наблюдаются в обычных магнитных жидкостях с несчитыми наночастицами.

Ключевые слова: супрамолекулярные магнитные полимеры, структурно-фазовые переходы, межчастичные взаимодействия, самоорганизация, компьютерный эксперимент.

EFFECT OF ADDITIONAL INTERPARTICLE INTERACTIONS ON THE SELF-ASSEMBLY OF SUPRAMOLECULAR MAGNETIC POLYMERS

Novak E.V.¹, Pyanzina E.S.¹, Rozhkov D.A.¹, Novak V.I.¹, Pyanzin C.A.¹,
Sanchez P.^{1,2}

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia;

²University of Vienna, Vienna, Austria;
E-mail: ekaterina.novak@urfu.ru¹

Annotation: This paper is devoted to the study of the effect of additional interparticle interactions on self-assembly in low-concentration dispersions of supramolecular magnetic polymers. With the help Langevin dynamics simulations and cluster analysis, we study the structural-phase transition in dispersions, as well as the cluster size distribution, the number of additional bonds. We compare the structures formed by magnetic polymers to those observed in conventional magnetic fluids containing non-crosslinked nanoparticles

Keywords: supramolecular magnetic polymers, structural-phase transition, interparticle interaction, self-assembly, computer simulations.



НОВАК Екатерина Владимировна является доцентом кафедры механики и математического моделирования математико-механического факультета Уральского федерального университета. В 2010 г. ею защищена диссертация по теме «Термодинамические и структурные свойства ферроколлоидов» Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами правительства РФФИ, Федерального Агентства по образованию, ИНТАС, грантами Президента РФ для молодых кандидатов наук, грантами УрФУ .



ПЬЯНЗИНА Елена Сергеевна окончила Уральский государственный университет им. А.М. Горького в 2006 году. В 2011 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: «Микроструктура и магнитные свойства бидисперсных феррожидкостей с цепочечными агрегатами». Имеет более 80 научных публикаций, в том числе 20 статей, 17 статей в иностранных журналах. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами УрФУ, РФФИ, Минобрнауки РФ и грантом Президента РФ.



РОЖКОВ Дмитрий Александрович окончил Уральский Федеральный Университет в 2012г. С 2010 г. по 2013 г. работал стажером-исследователем лаборатории математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах УрФУ. За время учебы в университете проходил стажировку в Великобритании и Германии по методам компьютерного моделирования физических систем. Принимал участие в конференциях, посвященных физике магнитных жидкостей и компьютерному моделированию.



НОВАК Владимир Иванович, доцент Департамента математики, механики и компьютерных наук. Окончил математико-механический факультет Уральского государственного университета, преподает в УрФУ уже более 35 лет.



ПЬЯНЗИН Сергей Александрович, доцент кафедры вычислительной математики и компьютерных наук ИЕНиМ УрФУ. Окончил математико-механический факультет Уральского государственного университета в 1982 году. Преподает в УрФУ на кафедре вычислительной математики и компьютерных наук 35 лет.



САНЧЕС А. педро является доцентом кафедры физики Университета г. Вена, а также старшим научным сотрудником Уральского Федерального Университета. Область научных интересов: супрамолекулярные магнитные филаменты, полимерные кисти и комплексы, компьютерный эксперимент. Является автором множества публикаций по данным тематикам.

В последнее время создание «умных» материалов вышло на новый уровень в связи с возможностью их синтеза на нано- и микро-уровнях. Для управления такими материалами можно использовать как внешние

факторы (например, температура, электрические или магнитные поля), так и параметры самого материала (структура, форма и т.д.). Передовым направлением в данной области являются системы с магниточувствительными компонентами. Направляемые внешними магнитными полями или под действием собственных магнитных сил такие новые материалы демонстрируют иерархическую самоорганизацию и различного рода структурно-фазовые переходы, что приводит к макроскопическим изменениям всего материала. Разнообразие возможных структур и фаз весьма велико и определяется концентрацией, величиной, типом и материалом магнитных вкраплений. Данная работа посвящена изучению новых перспективных материалов – супрамолекулярных магнитных полимеров, сочетающих в себе свойства мягкости, наличие магнитной компоненты и возможность направленной самоорганизации на нано- и микроуровне [1,2]. Основным применением магнитных полимеров на сегодняшний день является их использование в качестве искусственных ресничек, приводимых в действие магнитным полем. Такие системы могут быть использованы, например, для создания микропловцов, для будущих магнито-контролируемых устройств доставки лекарственных средств.

В данной работе мы исследуем дисперсии супрамолекулярных магнитных полимеров (СМП) различных топологий, состоящих из магнитных частиц. Дальнодействующее магнитное диполь-дипольное взаимодействие между любой парой магнитных частиц в СМП описывается диполь-дипольным потенциалом:

$$U_d(ij) = - \left[3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r})(\vec{m}_j \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j)}{r^3} \right], \quad (1)$$

где \vec{r} – радиус-вектор, соединяющий центры двух частиц с номерами i и j ; m_i – соответствует величине магнитного момента i -ой частицы. Отталкивание мягких сфер описывается потенциалом Weeks-Chandler-Andersen (U_{WCA}):

$$U_{WCA}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right] + \varepsilon, \quad (2)$$

где ε – величина энергии потенциала. Эффекты «сшивки» или перекрестной связи двух частиц моделируются простой гармонической пружиной, концы которой прикреплены к поверхности «сшиваемых» частиц. Точки крепления пружин расположены на поверхности частиц, на расстоянии $d/2$ от их центров. Таким образом, потенциал, который связывает поверхности двух ферромагнитных частиц i и j выглядит так:

$$U_s(ij) = 0.5K_s \left(\vec{r} - (\hat{m}_i + \hat{m}_j)d/2 \right)^2, \quad (3)$$

где $\hat{m}_{i(j)}$ – единичный вектор, параллельный соответствующему магнитному моменту. Для того, чтобы длины связи была конечной используется FENE-потенциал для ближайших соседей в СМП:

$$U_F(ij) = -K_f \ln \left(1 - (r/r_f)^2 \right) / 2, \quad (4)$$

где $K_f = 30$, $r_f = 1.5d$.

Компьютерные эксперименты были проведены в программном пакете ESPResSO 3.2.0 [3] в безразмерных единицах, где $d = 1$, $m = 1$, $\epsilon = 1$ и $K_s = 30$. На рис. 1 показаны типы изучаемых супрамолекулярных магнитных полимеров: цепочка, кольцо, X и Y-структура.

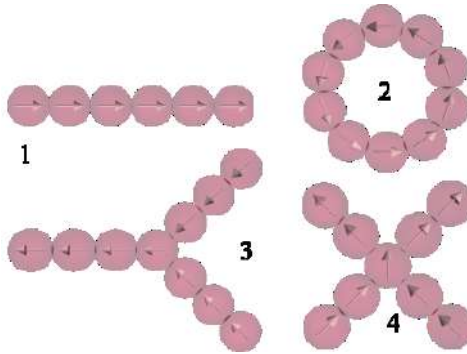


Рис. 1. Типы СМП. Цепочка (1), кольцо (2), Y-структура (3), X-структура (4)

Величина дипольного момента каждой частицы принимала значения 2 и 5, СМП мог состоять из 10, 20 и 30 частиц, температура была постоянной и равной 1. Рассматривались три варианта концентрации частиц 0.01, 0.03, 0.05.

Так как система является магнитной, первое, что мы рассмотрим – это начальная восприимчивость. Данная характеристика показывает отклик системы на бесконечно слабое магнитное поле и представлена на рис. 2 в единицах начальной восприимчивости Ланжевена χ_L для системы с интенсивным магнитным диполь-дипольным взаимодействием ($\lambda=5$).

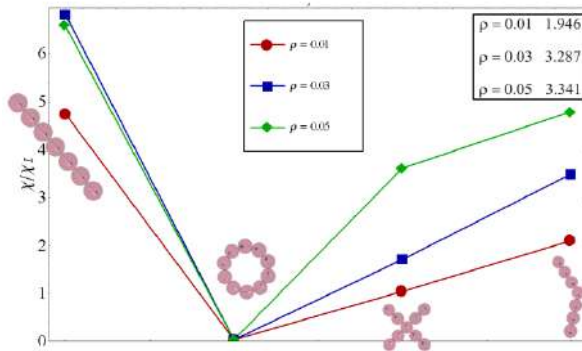


Рис.2: Начальная восприимчивость, отнесенная к намагниченности Ланжевена, для разных типов СМП и концентраций, $\lambda=5$, длина СМП $L=10$. На врезке представлены значения для обычной феррожидкости

Видно, что в зависимости от типа СМП система ведет себя по-разному и отличается от обычной феррожидкости (см. рис. 2, врезка). Например, как и ожидалось, дисперсия из колец не дает практически никакого отклика, так как каждый СМП такого типа обладает нулевым магнитным моментом. Остальные типы показывают ненулевой отклик, наибольший для цепочек, а для Y и X-структур значения близки. Влияние концентрации на поведение начальной восприимчивости лишь количественное, а не качественное (см. разные символы на рис. 2). Таким образом, дополнительные межчастичные взаимодействия между частицами из разных полимеров и внутри каждого из них, играют важную роль. Чтобы понять, чем обусловлено такое поведение начальной восприимчивости и как проходит самоорганизация в системах СМП различных типов, мы провели кластерный анализ. Он основывается на теории графов, а главным вопросом является выбор критерия о том, какие две частицы считать связанными. В нашей системе существует два типа связей: постоянные, определенные топологией СМП и энергетически выгодные. Это можно формализовать следующим образом – две частицы считаются связанными, если расстояние между ними меньше некоторого критического, а их магнитная диполь-дипольная энергия отрицательная. После определения критерия того, что считать дополнительной связью, можно переходить к анализу микроструктуры системы. Было получено, что в дисперсии из колец практически не происходит никакой самоорганизации, даже при $\lambda=5$, поэтому во всех дальнейших результатах они не приведены.

На рис.3 представлено распределение кластеров, образующихся в

системе как функция числа СМП, содержащихся в кластере для трех типов СМП.

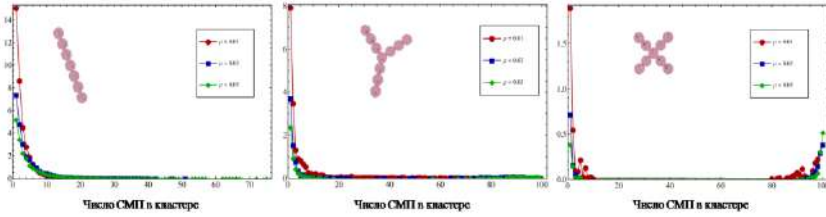


Рис.3: распределение кластеров, образующихся в системе как функция числа СМП, содержащихся в кластере для трех типов СМП. Рассматриваются три концентрации, $\lambda=5$, длина СМП $L=10$, число СМП равно 100.

Из рисунка видно, что с изменением топологии СМП (слева направо) происходит качественное изменение микроструктуры системы. От экспоненциального распределения кластеров по размерам, до бимодального распределения, когда в системе находится один большой кластер, содержащий практически все филаменты в системе и несколько одиночных СМП. Результаты для обычной феррожидкости (максимальный размер кластера равен 10) также отличаются от поведения СМП и подобны только системе из цепочек.

Следующим шагом было исследование образовавшихся кластеров. Для этого мы вычислили число связей у каждой частицы в кластере. Учитывались как постоянные связи, заданные топологией СМП, так и образованные энергетически выгодные связи. Например, у двух отдельных цепочек длины 10, 16 частиц имеют по 2 связи и 4 частицы по одной связи. Однако если такие цепочки образуют одну длинную цепочку, то число частиц, имеющих 2 связи, становится 18, а одну связь имеют теперь 2 частицы. Такой анализ количества связей позволяет говорить о том, образуются ли центры ветвления или происходит лишь соединение линейных сегментов. Центры ветвления, например, всегда есть у Y и X-структур в центре с 3-мя и 4-мя связями соответственно (см. рис.1). На рис.4 изображено число частиц во всех СМП обладающих одной, двумя, тремя и т.д. связями. Символы соединены линиями для лучшего восприятия, звездочками обозначен начальный случай невзаимодействующих СМП.

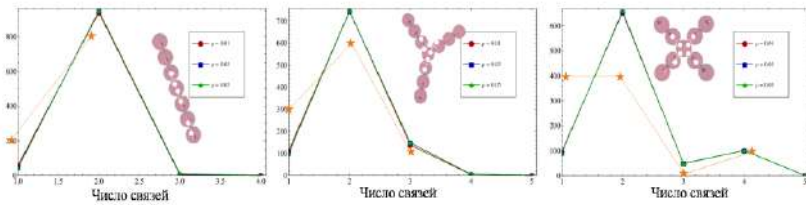


Рис. 4: распределение кластеров, образующихся в системе как функция числа СМП, содержащихся в кластере для трех типов СМП. Рассматриваются три концентрации, $\lambda=5$, длина СМП $L=10$, число СМП равно 100

Из рисунка видно, что для цепочек практически не возникает никаких центров ветвления, соединяются только концы с концами (число частиц, имеющих 3 и более связей очень маленькое). Об этом говорит уменьшение числа частиц, имеющих одну связь и увеличение числа частиц, имеющих 2 связи. Похожее поведение наблюдается и для Y и X-структур, однако там появляется некоторое количество точек ветвления (см., например, число частиц, имеющих 3 связи).

В качестве заключительного шага был проведен анализ того, какие частицы из разных филаментов образуют дополнительные связи при образовании единого кластера. Было показано, что наиболее вероятно соединение свободных концов друг с другом. Причем, для X и Y-структур такие связи обусловлены топологией СМП, так как ориентация магнитных моментов внутри СМП такова, что не всякий свободный конец может соединиться с любым другим, в отличие от цепочки (рис. 1). Таким образом, для Y-структур имеется некомпенсированный свободный конец, в отличие от X-структур, в дисперсии которых возникают большие замкнутые кластеры. Как раз это и может оказывать влияние на поведение начальной восприимчивости (рис. 2).

Следующим шагом в исследовании процессов самоорганизации в дисперсиях СМП было введение дополнительного притяжения в систему. Рассматривалось два случая – взаимодействие всех со всеми (моделирующее притяжение Ван-дер-Ваальса) и точечное. В этом варианте мы ввели следующие точечные центры притяжения (моделирующие так называемые patch-частицы или частицы с дополнительным полимерным покрытием): центральные частицы во всех структурах (для колец – произвольная частица) и дополнительные центры притяжения на концах структур СМП (для колец в произвольных местах). В данный момент мы проводим анализ полученных результатов, однако уже сейчас можно сказать, что введение дополнительного притяжения всех со всеми приводит к новому структурному переходу: все филаменты со-

единяются в несколько компактных кластеров. Влияние магнитного диполь-дипольного взаимодействия сказывается на структуре такого кластера: существенно меняется ориентация магнитных моментов, а, значит, общий магнитный момент такого кластера. Для наглядности, на рис.5 приведены изображения из компьютерных экспериментов.

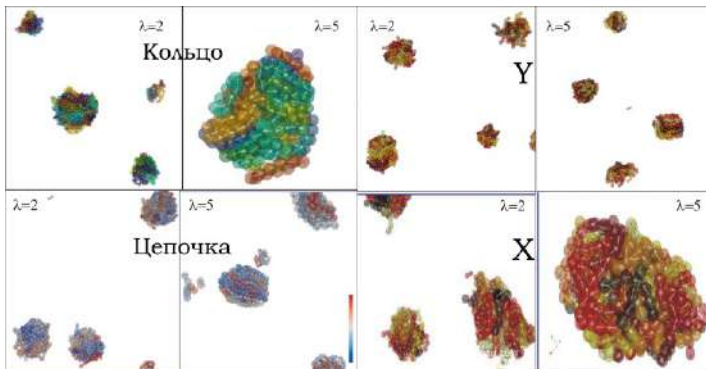


Рис. 5. Изображения из компьютерных экспериментов для дисперсий СМП с притяжением типа Ван-дер-Ваальса

Введение дополнительных точечных центров притяжения стимулирует процессы самоорганизации, которые мы наблюдали ранее, новых сценариев самоорганизации пока не обнаружено. Например, для цепочечных СМП количество и топология кластеров схожи при умеренном и сильном магнитном диполь-дипольном взаимодействии (рис. 6).

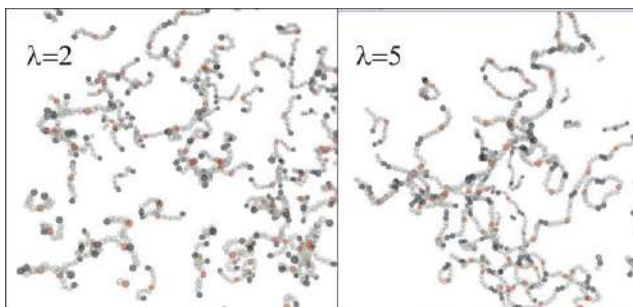


Рис. 6. Изображения из компьютерных экспериментов для дисперсий СМП типа цепочка с дополнительными точечными центрами притяжения
В настоящей работе, с помощью компьютерных экспериментов мето-

дом молекулярной динамики, были исследованы процессы самоорганизации в дисперсиях супрамолекулярных магнитных полимеров. Было рассмотрено четыре типа СМП: цепочка, кольцо, X и Y-структура. Изучена начальная восприимчивость и проведен кластерный анализ для исследования процессов самоорганизации в таких системах. Было показано, что топология СМП оказывает значительное влияние на процессы самоорганизации, а количество свободных концов СПМ может качественно изменить происходящие структурные переходы. Дополнительное межчастичное взаимодействие также оказывает влияние на структурно-фазовые переходы в системе. Притяжение Ван-дер-Ваальса приводит к формированию нескольких больших глобул для всех типов СПМ, а топология СПМ и величина магнитного момента отдельных частиц оказывают влияние лишь на расположение и ориентацию полимеров внутри такой глобулы. Дополнительные точечные центры притяжения внутри отдельного СМП качественно не меняют структурных переходов, которые выявлены для дисперсий разных типов СМП, однако стимулируют образование существующих типов кластеров уже при небольших значениях магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

Все эти результаты будут служить основой для дальнейших исследований, построения теоретических моделей для таких систем, а также позволят дать рекомендации по созданию новых магнито чувствительных материалов.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №17-72-10145. Компьютерные эксперименты были выполнены на вычислительном кластере Уральского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Zhang, C.-C. Wang, Fabrication of one-dimensional iron oxide/silica nanostructures with high magnetic sensitivity by dipole-directed self-assembly, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (39) (2008) 15151.
2. P.A. Sanchez et al., Magnetic filament brushes: tuning the properties of a magneto responsive supramolecular coating, *Faraday Discuss.* 186(2016)241.
3. H.J. Limbach et al., ESPResSo – an extensible simulation package for research on soft matter systems, *Comput. Phys. Commun.* 174 (9) (2006) 704.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Закинян А.Р.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
г. Ставрополь, Российская Федерация,
E-mail: zakinyan.a.r@mail.ru

Аннотация. Экспериментально исследованы магнитные свойства различных типов эмульсий, одна из фаз которых представлена магнитной жидкостью. В частности изучены эмульсии углеводородной магнитной жидкости в воде и обратные эмульсии, размеры капель дисперсной фазы которых составляют порядка 10 мкм. Также изучены магнитные свойства ультрадисперсных магнитных эмульсий, капли дисперсной фазы которых имеют субмикронные размеры. Показано влияние внешнего магнитного поля и процессов структурообразования на величину магнитной проницаемости эмульсий. Выявлено различие в магнитных свойствах грубодисперсных и ультрадисперсных эмульсий.

Ключевые слова: магнитная жидкость, эмульсия, структурообразование, магнитная проницаемость.

SURFACE PROCESSES INFLUENCE ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF MAGNETIC FLUID EMULSION

Zakinyan A.R.

North Caucasus Federal University, Stavropol, Russian Federation,
E-mail: zakinyan.a.r@mail.ru

Abstract. The magnetic properties of various types of emulsions, one of the phases of which is represented by a magnetic fluid, are experimentally studied. In particular, the emulsions of hydrocarbon magnetic fluid in water and reverse emulsions, the size of the dispersed phase drops of which are about 10 microns, were studied. Also studied the magnetic properties of ultrafine magnetic emulsions which drops of the disperse phase are of submicron sizes. The influence of the external magnetic field and the processes of structure formation on the magnetic permeability of emulsions are shown. The difference in magnetic properties of coarse and ultrafine emulsions was revealed.

Key words: magnetic fluid, emulsion, structure formation, magnetic permeability.

В последнее время были предприняты многочисленные исследования новых композиционных магнитных материалов, созданных на основе магнитных жидкостей. Такие материалы создавались в основном путем добавления в магнитную жидкость различных микрочастиц [1–3]. К подобным композиционным материалам могут быть также отнесены и магнитные эмульсии, создаваемые путем диспергирования магнитной жидкости в

жидкой немагнитной среде или наоборот [4–6]. Процессы структурообразования в таких средах во внешнем магнитном поле должны приводить к изменению их макроскопических, в частности магнитных свойств. В данной работе исследуется влияние процесса образования цепочечных агрегатов в эмульсиях магнитной жидкости на закономерности их магнитных свойств. Кроме того, рассматривается влияние дисперсности эмульсии на величину ее магнитной проницаемости.

Магнитная эмульсия была приготовлена путем ультразвукового диспергирования магнитной жидкости на основе керосина в несмешивающийся с ней воде. Путем выбора соответствующего стабилизатора могла быть получена прямая или обратная эмульсия (эмульсии типа «масло в воде» или «вода в масле» соответственно). Также за счет варьирования температуры и интенсивности диспергирования могли быть получены грубо- или ультрадисперсные эмульсии. Средний размер микрокапель дисперсной фазы первых составлял порядка 10 мкм, а вторых < 1 мкм. При действии магнитного поля на эмульсию, ее капли выстраивались в цепочки, сонаправленные с полем (рис. 1), что и должно приводить к изменению макроскопических свойств эмульсии.

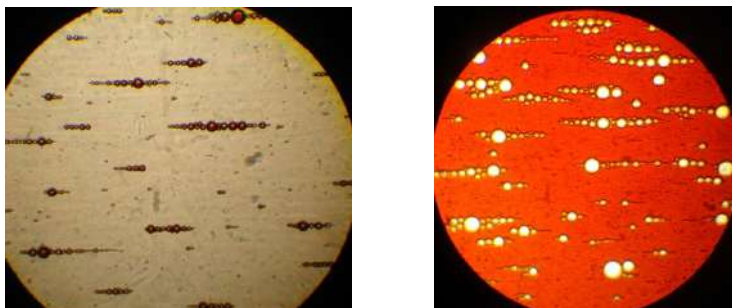


Рис. 1. Образцы грубодисперсных прямой и обратной магнитных эмульсии при воздействии внешнего магнитного поля

Исследование магнитной проницаемости эмульсии осуществлялось путем помещения ее в бескаркасный соленоид, индуктивность которого определялась мостовым методом. Для изучения влияния магнитного поля на магнитную проницаемость эмульсии она подвергалась действию внешнего постоянного однородного магнитного поля, направленного параллельно измерительному полю. Для этого соленоид с эмульсией помещался в кубическую намагничивающую систему, создающую однородное магнитное поле в месте расположения образца.

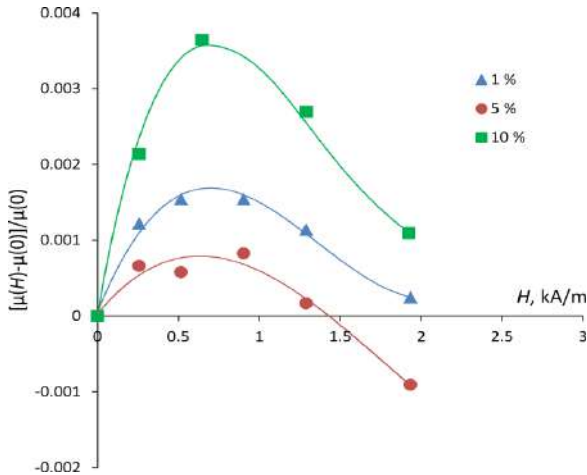


Рис. 2. Зависимости относительного изменения магнитной проницаемости прямой ультрадисперсной эмульсии от величины напряженности внешнего магнитного поля при различных объемных концентрациях дисперсной фазы эмульсии

На рис. 2 показаны зависимости относительного изменения магнитной проницаемости ультрадисперсной прямой эмульсии от величины внешнего магнитного поля. Как видно эти зависимости носят немонотонный характер. Первоначальный рост проницаемости связан с образованием цепочечных агрегатов и, соответственно, уменьшением эффективного размагничивающего фактора. Последующее убывание объясняется уменьшением магнитной проницаемости исходной магнитной жидкости с увеличением поля.

Подобный характер имеют и зависимости относительного изменения магнитной проницаемости обратной эмульсии (рис. 3). На рис. 4 приведено сопоставление относительного изменения магнитной проницаемости прямой и обратной эмульсии. Как видно из рисунка, прямая эмульсия демонстрирует заметно более значимую реакцию на внешнее магнитное поле.

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости магнитной проницаемости прямой эмульсии для случая грубой дисперсности и ультрадисперсности в отсутствие подмагничивающего поля. Как видно из рисунка, на начальном участке (при малых объемных концентрациях эмульсии) проницаемость ультрадисперсной эмульсии меньше проницаемости грубодисперсной. Это может быть связано с взаимодействием коллоидных частиц внутри микрокапель эмульсии с межфазной границей (поверхностью ка-

пель), что приводит к перераспределению концентрации магнитных наночастиц внутри микрокапель. Данный эффект является незначимым для относительно крупных капель грубодисперсной эмульсии. При увеличении концентрации эмульсии более существенными становятся межчастичные магнитные взаимодействия, которые являются более выраженными для ультрадисперсной эмульсии, что приводит возрастанию величины ее магнитной проницаемости по сравнению с проницаемостью грубодисперсной эмульсии.

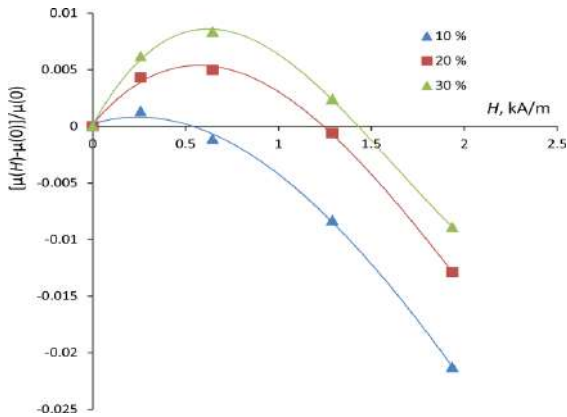


Рис. 3. Зависимости относительного изменения магнитной проницаемости обратной грубодисперсной эмульсии от величины напряженности внешнего магнитного поля при различных объемных концентрациях дисперсной фазы эмульсии

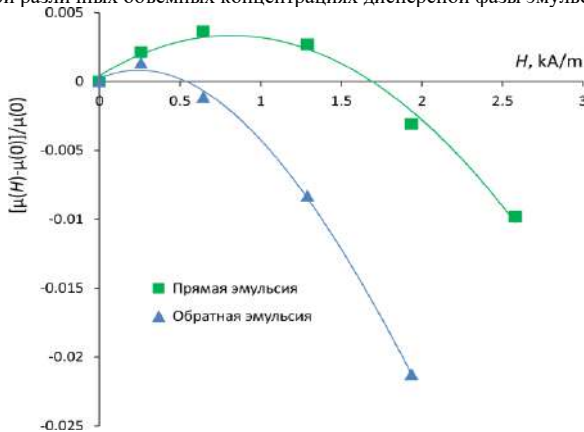


Рис. 4. Сопоставление относительного изменения магнитной проницаемости прямой и обратной эмульсий от величины напряженности внешнего магнитного поля при объемной концентрации дисперсной фазы 10 %

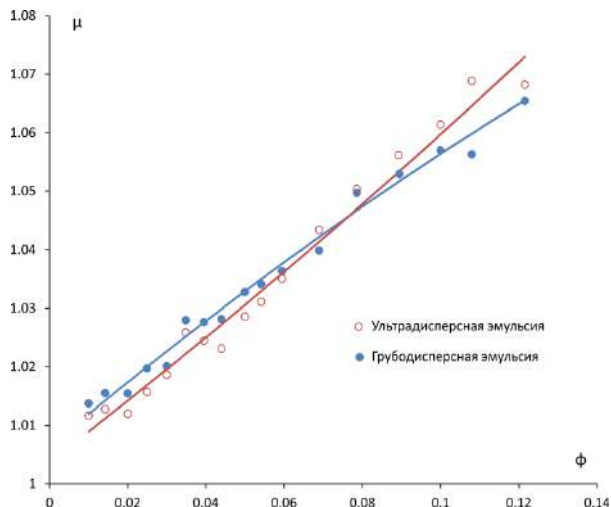


Рис. 5. Зависимость магнитной проницаемости прямой эмульсий от объемной концентрации дисперсной фазы

Таким образом, в данной работе было показано, что процессы структурообразования в магнитной эмульсии в магнитном поле обуславливают изменение их магнитных характеристик. Показано влияние величины магнитного поля и концентрации эмульсии, а также степени дисперсности на ее магнитные свойства.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-33-00796-мол_а; № 18-03-00279-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **J. Popplewell, R.E. Rosensweig** // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. Vol. 29. P. 2297–2303.
2. **M.T. Lopez-Lopez, P. Kuzhir, S. Lacis, G. Bossis, F. Gonzalez-Caballero, J.D.G. Duran** // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. Vol. 18. S2803.
3. **G. Helgesen, E. Svasand, A.T. Skjeltorp** // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. 204127.
4. **A. Zakinyan, Y. Dikansky, M. Bedzhanyan** // J. Dispersion Sci. Technol. 2014. Vol. 35. P. 111–119.
5. **S. Brojabasi, B.B. Lahiri, J. Philip** // Physica B. 2014. Vol. 454. P. 272–278.
6. **F. Montagne, S. Braconnot, O. Mondain-Monval, C. Pichot, A. Elaïssari** // J. Dispersion Sci. Technol. 2003. Vol. 24. P. 821–832.

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ КОЛЛОИДОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Диканский Ю.И., Гладких Д.В.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
г. Ставрополь, Российская Федерация,
E-mail: dikansky@mail.ru

Аннотация. В настоящей работе установлено, что частотные и температурные зависимости магнитной восприимчивости магнитных коллоидов, находящихся в пористых средах, имеют отличный характер от аналогичных зависимостей для объемных образцов. Объяснение обнаруженных особенностей проведено на основании влияния поверхностных эффектов на процессы релаксации магнитного момента коллоидных частиц.

Ключевые слова: магнитный коллоид, пористые среды, магнитная восприимчивость, процессы релаксации магнитного момента.

FEATURES OF MAGNETIC PROPERTIES OF MAGNETIC COLLOIDS IN POROUS MEDIA

Dikansky Yu.I., Gladkikh D.V.

FSAEI HE «North-Caucasus Federal University», Stavropol, Russian Federation,
E-mail: dikansky@mail.ru

Abstract. In the present work we have found that the frequency and temperature dependences of the magnetic susceptibility of magnetic colloids in porous media have a different character from analogous dependences for bulk samples. An explanation of the discovered features was carried out on the basis of the influence of surface effects on the processes of relaxation of the colloidal particles magnetic moment.

Keywords: magnetic colloid, porous media, magnetic susceptibility, relaxation processes of the magnetic moment.

Коллоидные дисперсные системы и насыщенные ими пористые тела составляют значительную часть материалов естественного и искусственного происхождения, с которыми имеют дело в технике и физико-химической технологии. При этом физико-химические и механические свойства таких систем зависят от содержания и свойств насыщающей пористые среды жидкости. Анализ протекающих в этом случае процессов затруднен тем фактом, что свойства жидкости из-за взаимодействия с поверхностью пор и частиц дисперсной системы отличаются от свойств объемной жидкости.

Ранее уже проводились исследования изменения свойств жидких дисперсных сред при помещении их в пористую среду. Однако большая

часть исследований была выполнена для немагнитных жидкостей. Вследствие этого, исследовались в первую очередь механические и электрические свойства жидкостей в пористых средах.

Важным вопросом в исследовании магнитных коллоидных систем является изучение особенностей намагничивания таких сред и релаксационных процессов намагничивания в них, информация о которых необходима при разработке конкретных приложений. Очевидно, что особенности кинетики намагничивания могут быть связаны, наряду с другими факторами и с диполь-дипольным взаимодействием частиц. В свою очередь межчастичное взаимодействие может иметь свои особенности в приповерхностных слоях коллоида. Ранее исследованию магнитного взаимодействия наночастиц было уделено достаточно большое внимание как отечественными, так и зарубежными исследователями [1, 2], анализ которого, наряду с другими подходами, осуществлялся при использовании полученных экспериментально температурных зависимостей магнитной восприимчивости магнитных коллоидов [3–5]. Одним из факторов, влияющим на процессы намагничивания, может быть влияние поверхностных явлений, например, при заполнении коллоидом пористых матриц. Однако исследования, посвященные особенностям намагничивания областей магнитного коллоида, расположенных вблизи его границ, а также кинетики намагничивания коллоида вблизи межфазных поверхностей до настоящего времени практически не предпринимались.

В настоящей работе приводятся результаты исследований частотных и температурных зависимостей магнитной восприимчивости магнитных коллоидов, обусловленные влиянием межфазных явлений.

В качестве объектов исследования было использовано 2 образца магнитного коллоида на основе керосина одинаковой концентрации ($\varphi = 9,4\%$) с различным средним размером дисперсных частиц – 19 нм (образец №1) и 9 нм (образец №2). В дальнейшем этими магнитными коллоидами пропитывались до насыщения пористые тела, в качестве которых использовались кварцевый песок и кремнеземный шнур, плотно заполняющие измерительный цилиндрический контейнер (внутренний диаметр 5 мм). Измерение магнитной восприимчивости проводилось мостовым методом [6] в диапазоне частот от 12 Гц до 10 кГц и в широком температурном интервале (от 77 до 380 К).

Известно [7], что в случае достаточно малого размера однодоменных частиц, составляющих магнитную жидкость, в них может осуществляться неелевский механизм релаксации магнитного момента. В случае коллоида с более крупными частицами (со средним диаметром более 10

нм) большая их часть могут представлять собой жесткие магнитные диполи. Согласно результатам наших исследований [8] именно в таких коллоидах могут при определенных условиях возникать агрегаты, сохраняющие магнитный момент. Косвенным подтверждением этого могут служить результаты исследования комплексной магнитной восприимчивости различных образцов магнитной жидкости.

Для образца №1, содержащего частицы со средним размером 19 нм, был обнаружен максимум частотной зависимости мнимой части комплексной магнитной восприимчивости (рис. 1, кривая 1) в низкочастотном диапазоне в отсутствие внешнего магнитного поля, что указывает на броуновский механизм релаксации магнитного момента частиц, характерный для магнито жестких диполей. Для образца №2, с более мелкими размерами частиц, частотная зависимость мнимой части магнитной восприимчивости является монотонно возрастающей и максимума в исследованной области частот не имеет.

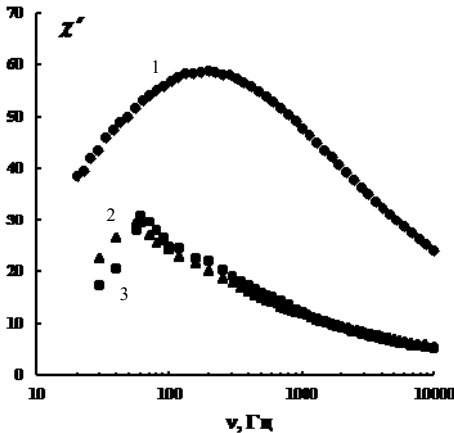


Рис. 1. Частотная зависимость мнимой части комплексной магнитной восприимчивости для образца МЖ №1 (кривая 1) и образцов пористых сред, пропитанных до насыщения данной МЖ: песок кварцевый (кривая 2) и шнур кремнеземный (кривая 3).

Было установлено, что при пропитывании различных пористых сред исследуемыми магнитными жидкостями, в целом, частотные зависимости имеют такой же характер. Мнимая часть магнитной восприимчивости для образцов, представляющих собой кварцевый песок и кремнеземный шнур, пропитанных МЖ (образец №1), также испытывает максимум в области низких частот. Однако частота, на которой наблюдается максимум мнимой части магнитной восприимчивости, смещается в область более низких частот (рис. 1, кривые 2,3).

При пропитывании этих пористых сред образцом №2 магнитной жидкости ситуация изменений в характере частотной зависимости восприимчивости не было обнаружено: частотная зависимость мнимой части магнитной восприимчивости является монотонно возрастающей и максимума в исследованной области частот не имеет.

Проведенные исследования показали, что температурная зависимость магнитной восприимчивости обоих образцов магнитного коллоида имеет максимум (рис. 2). При этом, как видно из рисунка, температура, соответствующая максимуму, для образца № 1 (рис. 2, кривая 1) находится в области, соответствующей жидкому состоянию (~ 270 K), а для образца № 2 (рис. 2, кривая 2) оказывается значительно более низкой (~ 130 K) и соответствующей твердому состоянию магнитного коллоида. Дополнительное воздействие постоянным магнитным полем, сонаправленным с измерительным, для образца №1 смещает максимум в область более высоких температур (~ 330 K) (рис. 3, кривая 1), в то время как для образца №2 положение максимума смещается в область более низких температур (~ 110 K) (рис. 3, кривая 2).

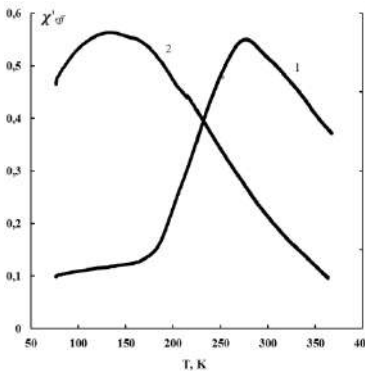


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов магнитного коллоида №1 (кривая 1) и №2 (кривая 2)

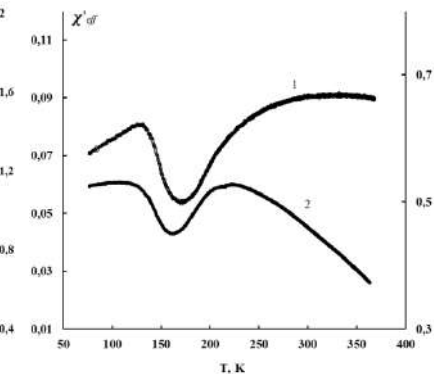


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов магнитного коллоида при воздействии внешнего постоянного магнитного поля $H = 9,7$ кА/м:
1 – образец №1, 2 – образец №2

Исследованные образцы магнитного коллоида также по-разному ведут себя при пропитывании ими пористых образцов. Для пористых сред, пропитанных образцом №1, наблюдается значительное смещение максимума температурной зависимости магнитной восприимчивости в область более высоких температур (рис. 4, кривые 2 и 3) по сравнению с его положением для объемного магнитного коллоида (рис. 4, кривая 1). Причем, наиболее сильное смещение наблюдается для образца, представляющего собой кремнеземный шнур, пропитанный магнитным коллоидом (рис. 4, кривая 3).

В случае пористых сред, пропитанных магнитным коллоидом №2, положение максимума температурной зависимости магнитной восприимчивости практически не изменяется (рис. 5) по сравнению с его положением для объемного образца магнитного коллоида.

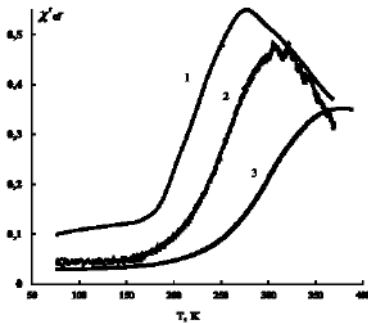


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости пористых сред, пропитанных магнитным коллоидом (образец №1): 1 – МЖ, 2 – песок кварцевый, 3 – шнур кремнеземный

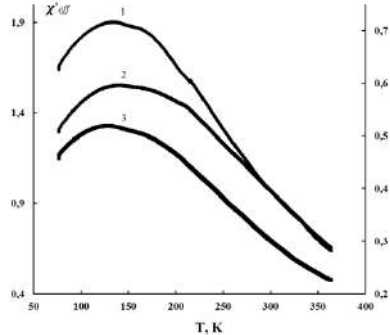


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости пористых сред, пропитанных магнитным коллоидом (образец №2): 1 – МЖ, 2 – песок кварцевый, 3 – шнур кремнеземный

Исследования состояния жидкости в пористых средах уже давно привели ученых к выводу об особом характере свойств жидкостей вблизи поверхности пор и о существовании так называемого связанного состояния жидкости в дисперсной системе. Отличия связанного состояния от свободного («объемного») объясняется перестройкой межмолекулярных связей в структуре жидкости под действием поля поверхностных сил. В первую очередь наблюдаются отличия в свойствах граничных слоев жидкостей вблизи твердых поверхностей.

Одним из физических параметров, который должен претерпевать изменения в случае пропитывания жидкостью пористой среды, является вязкость. Действительно, в работах [9, 10] приводятся данные об изменении вязкости жидкости вблизи границ с твердым телом. В работе [11] была приведена следующая зависимость, описывающая изменение вязкости при приближении к твердой поверхности:

$$\eta(x) = \frac{\eta_0}{1 - a \cdot \exp(-b \cdot x)}, \quad (1)$$

где a и b – некоторые параметры, определяемые из экспериментальных зависимостей вязкости жидкости от расстояния до твердой поверхности, η_0 – вязкость объемной жидкости вдали от границ раздела сред.

Предположим, что в случае магнитной жидкости, находящейся в пористой среде, приведенная выше зависимость также является справедливой. В этом случае, для образца магнитной жидкости №1, содержащей частицы со средним размером 19 нм, для которых реализуется броуновский механизм релаксации, время релаксации определяется формулой:

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{kT}. \quad (2)$$

Учитывая зависимость вязкости от расстояния до твердой поверхности (1), получаем выражение для времени релаксации коллоидных частиц в пористой среде:

$$\tau_B = \frac{3V\eta_0}{kT} \cdot \frac{1}{1 - a \cdot \exp(-b \cdot x)}. \quad (3)$$

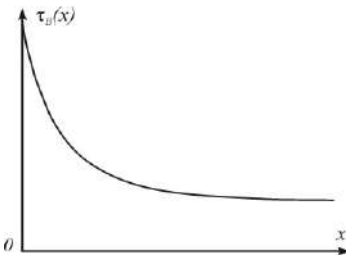


Рис. 6. Теоретическая зависимость времени релаксации коллоидных частиц от расстояния до твердой поверхности

На рис. 6 приведен график теоретической зависимости (3). Как видно из рисунка, действительно, при приближении к твердой поверхности вязкость жидкости, а вместе с ней, и время релаксации увеличиваются. Следовательно, образца магнитной жидкости с крупными частицами (образец №1) при помещении в пористую среду частота, на которой наблюдается максимум мнимой части комплексной магнитной восприимчивости, должна смещаться в область более низких частот. Именно

это и наблюдается в эксперименте.

В случае образца МЖ с более мелкими частицами (образец №2), для которых реализуется неелевский механизм релаксации, изменение вязкости, омывающей коллоидные частицы жидкости не должно оказывать влияния по характер частотных зависимостей магнитной восприимчивости в исследованном диапазоне частот, что также было установлено в ходе проведения эксперимента.

Обнаруженные отличия температурных зависимостей магнитной восприимчивости пористых сред, пропитанных магнитным коллоидом, по-видимому, связаны с различным средним размером дисперсных частиц в образцах №1 и №2 магнитного коллоида. Средний размер частиц в образце №1 19 нм и для них реализуется броуновский механизм релаксации. Поэтому максимум температурной зависимости магнитной

восприимчивости (рис. 2, кривая 1) наблюдается при температуре, соответствующей разблокировке броуновских степеней свободы. При насыщении данным образцом магнитного коллоида пористых сред дисперсные частицы оказываются находящимися в условиях ограниченного пространства. Это приводит к значительному уменьшению коэффициента броуновской диффузии и, соответственно, к увеличению времени релаксации и, следовательно, температуры максимума зависимости $\chi'_{eff}(T)$ (рис. 4).

Для образца №2 наличие максимума температурной зависимости восприимчивости в области, соответствующей твердому состоянию, может быть объяснено переходом частиц из суперпарамагнитного состояния в магнитожесткое. При пропитывании данным образцом пористых сред, по-видимому, размер пор в последних оказывается настолько большим по сравнению с размером дисперсных частиц, что практически не влияет на процессы релаксации. Этим и объясняется неизменность положения максимума температурной зависимости восприимчивости $\chi'_{eff}(T)$ для исследованных пористых сред (рис. 5).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00279).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei D., Patey G.N., Phys. Rev. Lett., 68, 2043 (1992).
2. Levesque D., Weis J.J., Phys. Rev. E., 49, 5131 (1994).
3. Groh B., Dietrich S., Phys. Rev. E., 57, 4535 (1998).
4. Iskakova L.Yu., Zubarev A.Yu., J.Magn.Magn.Mater., 252, 74 (2002).
5. Taketomi S., Phys. Rev. E, 57, 3073 (1998).
6. Куникин С.А., Гладких Д.В., Диканский Ю.И. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 41 – 44.
7. Шлиомиц М.И. // УФН. 1974. Т. 112. Вып. 3. С.427-458.
8. Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закинян Р.Г., Нечаева О.А., Гладких Д.В. // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 2. С. 161 – 166.
9. Дерягин Б.В., Железный Б.В., Зорин З.М. и др. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – М.: Наука, 1974. – С. 90-97.
10. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. Вода в дисперсных системах. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
11. Муллер В.М., Сергеева И.П., Соболев В.Д., Чураев Н.В. // Коллоидный журнал. – 1986. – Т. 48. – № 4. – С. 718-727.

ВЛИЯНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ НА НЕЛИНЕЙНУЮ ДИНАМИЧЕСКУЮ МАГНИТНУЮ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ФЕРРОЖИДКОСТИ

Зверев В.С.¹, Батрудинов Т.М., Елфимова Е.А., Иванов А.О.
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация,
E-mail: vladimir.zverev@urfu.ru¹

Аннотация. Представлена математическая модель для описания динамических свойств феррожидкости, которая находится под действием линейно поляризованного переменного поля. Модель основана на уравнении Фоккера-Планка-Броуна для ориентационной плотности вероятности. Предложено его решение, основанное на разложении в ряды Фурье и по полиномам Лежандра. Проанализировано влияние параметра диполь-дипольного взаимодействия на мнимую и действительную части кубической динамической восприимчивости.

Ключевые слова: магнитная жидкость, уравнение Фоккера-Планка-Броуна, кубическая восприимчивость.

INFLUENCE OF INTERPARTICLE CORRELATIONS ON THE NONLINEAR DYNAMIC MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF FERROFLUIDS

Zverev V.S.¹, Batrudinov T.M., Elfimova E.A., Ivanov A.O.
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation,
E-mail: vladimir.zverev@urfu.ru¹

Abstract. The mathematical model for describing the dynamic properties of a ferrofluids under the action of a polarized alternating field, is presented. The model is based on the Fokker-Planck-Brown equation for the orientation probability density. Its solution based on expansion into Fourier series and on Legendre polynomials. The influence of the dipole-dipole interaction parameter on the imaginary and real parts of the cubic dynamic susceptibility is analyzed.

Key words: ferrofluid, the Fokker-Planck-Brown equation, cubic dynamic susceptibility spectra.



ЗВЕРЕВ Владимир Сергеевич в 2013 году защитил диссертацию на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности «Математическое моделирование поверхностной диффузии с фронтальной химической реакцией». Область научных интересов: нелинейные уравнения в частных производных, численные и асимптотические методы.



БАТРУДИНОВ Тимур Маратович учится на втором курсе магистратуры Института естественных наук и математики Уральского федерального университета.



ЕЛФИМОВА Екатерина Александровна окончила математико-механический факультет Уральского государственного университета А.М. Горького в 2000 году. В 2016 году защитила докторскую диссертацию на тему «Статистическая термодинамика и физические свойства магнитных жидкостей: роль многочастичных корреляций». В настоящее время является доцентом кафедры математической физики Уральского федерального университета.



ИВАНОВ Алексей Олегович окончил Уральский государственный университет А.М. Горького в 1984 г. В 1998 г. им защищена диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме «Фазовое расслоение магнитных жидкостей». В настоящее время является заведующим кафедрой математической физики Уральского федерального университета.

Анализ динамического спектра магнитной восприимчивости – экспериментальная техника исследования, которая позволяет характеризовать магнитное состояние образца [1]. Так, например, в работах [2,3] авторы использовали первую и третью гармоники намагниченности для объяснения данных о свойствах сплава Cu-Co. Ю.Л. Райхеру и В.И. Степанову удалось рассчитать спектры линейной и нелинейной динамической восприимчивости однодоменных магнитных частиц, обладающих магнитной анизотропией. При этом также было учтено свойство полидисперсности рассматриваемой системы. Данная работа посвящена теоретическому изучению кубической динамической восприимчивости магнитной жидкости, а именно её поведению с увеличением концентрации магнитных частиц в феррожидкости, когда растет роль межчастичных магнито-дипольных взаимодействий и они перестают быть пренебрежимо малыми.

Для моделирования свойств магнитной жидкости будем рассматривать её как систему твердых сфер с диаметром d и магнитным моментом \vec{m} . Предположим также, что на феррожидкость действует линейно поляризованное, гармоническое магнитное поле \vec{H} , направленное вдоль оси Oz в лабораторной системе координат, то есть $\vec{H} = (0, 0, h \exp i\omega t)$, где h – амплитуда переменного поля с частотой ω , а символом t обозначается время.

При рассматриваемом типе внешнего поля ориентация частицы описывается углом θ между внешним полем и её магнитным моментом, который в условиях постоянных тепловых флуктуаций является случайной величиной. Для описания поведения величины θ используется функция плотности вероятности $W(t, \theta)$ того, что случайная выбранная частица в момент времени t ориентирована вдоль поля под углом θ . Функция W определяется уравнением Фоккера-Планка-Броуна [4]. В статьях [5,6] был предложен подход, позволяющий учесть межчастичные взаимодействия. В рамках условия применения равновесной «модифицированной теории среднего поля 1-го порядка» для случая слабых и умеренных концентраций магнитных частиц уравнение для $W(t, \theta)$ может быть записано в следующем виде:

$$2\tau \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left((1 - x^2) \left[\frac{\partial W}{\partial x} - W \frac{\partial V}{\partial x} \right] \right), \quad x = \cos \theta, \quad (1)$$

$$V = \alpha x \exp i\omega t + n \langle U_{dd}(x_1, x_2) W_0(x_2) H_s \rangle / kT, \quad (2)$$

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 W(t, x) dx = 1. \quad (3)$$

В настоящей работе мы рассматриваем, в первую очередь, механизм броуновской релаксации, поэтому время релаксации τ прямо пропорционально гидродинамическому объёму частицы. Первое слагаемое в формуле (2) является Зеемановской энергией взаимодействия магнитного момента частицы с полем \vec{H} , отнесенная к тепловой энергии kT , а параметр $\alpha = \mu h / kT$, $\mu = |\vec{m}|$. Во втором слагаемом в (2) присутствует энергия диполь-дипольного взаимодействия U_{dd} . усредненная. Угловые скобки в формуле (2) и означают усреднение по всем возможным положениям и ориентациям соседней случайно выбранной частицы. Поскольку число способов, которым можно выбрать вторую частицу, зависит от концентрации феррочастиц, то перед вторым слагаемым в эффективной магнитной энергии V (2) стоит множитель n - числовая концентрация феррочастиц. Плотность вероятности $W_0(x_2)$ для магнитного момента второй частицы определяется из уравнения для парамагнитного идеального газа. Символом H_s обозначена функция Хевисайда, с помощью которой модулируется условие непроникновения одной частицы в другую. Выражение (3) описывает естественное интегральное условие нормировки.

Решение уравнения (1) можно представить в следующем виде

$$W = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} T_l(t) P_l(x), T_l(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_{l,k} e^{ik\omega t}. \quad (4)$$

Соотношения для поиска $c_{l,k}$ получаются как результат подстановки выражения (4) в уравнение (1) и являются решением системы линейных алгебраических уравнений с трехдиагональной структурой.

Зная вид W , можно найти общий магнитный отклик M , поскольку эта величина – сумма проекций всех магнитных моментов частиц на направление магнитного поля

$$M = \frac{\mu n}{2} \int_{-1}^1 W x dx, \quad (5)$$

$$M = \sum_{p=-\infty}^{\infty} M_p e^{ip\omega t}, M_p = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} M \exp(-ip\omega t) dt.$$

Тогда линейную χ_1 и кубическую χ_3 восприимчивость системы на переменное поле определим как множители в разложении намагниченности M в ряд Фурье, поделенные на соответствующую степень параметра α [7]:

$$\chi_p = \frac{M_p}{\alpha^p}, \quad p = 1, 3. \quad (6)$$

Вид корректирующей поправки, а следовательно и вид χ_p , учитывающей диполь-дипольное взаимодействие, зависит от количества членов ряда в (4), используемых для поиска аппроксимации W . Наиболее прост по своей форме получается результат, когда $l \leq 3$ и также $|k| \leq 3$. В этом случае поправка задается выражением

$$\frac{n \langle U_{dd} W_0 H_s \rangle}{kT} = \frac{\chi_L}{3} x \frac{\alpha e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau} - \frac{\chi_L}{3} x \frac{\alpha^3 e^{i3\omega t}}{5(1 + i\omega\tau)(3 + 2i\omega\tau)(1 + 3i\omega\tau)}, \quad (7)$$

где $\chi_L = nm^2/(3kT)$ – начальная восприимчивость Ланджевена. Первое слагаемое представляет собой формулу для линейное динамической восприимчивости, в то время как второе слагаемое соответствует кубической восприимчивости для невзаимодействующих частиц [2,3].

На рисунке ниже представлены характерные графики мнимой и действительной частей восприимчивости χ_3 в зависимости безразмерной частоты $\omega\tau$. Они рассчитаны в монодисперсном случае при учете трех

слагаемых в разложении по полиномам Лежандра и приведены в безразмерных величинах. Кривые 1 и 4 показывают поведение $Re(\chi_3)$ и $Im(\chi_3)$ для случая, когда межчастичные корреляции не учитываются. Кривые 2 и 5 соответствуют расчету кубической восприимчивости с учетом диполь-дипольных взаимодействий для $\chi_L = 0.1$. При этом наблюдается рост в области малых частот для действительной части кубической восприимчивости и рост пика мнимой части. Кривые 3 и 6 построены для значения $\chi_L = 0.5$.

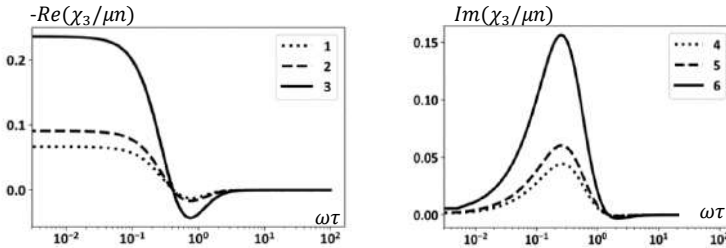


Рис.1. Графики мнимой и действительной частей кубической восприимчивости χ_3 .

Общим для всех графиков является тот факт, что наблюдается значительное изменение кривых с ростом параметра диполь-дипольного взаимодействия. Аналитические выражения показывают рост порядка χ_L^3 , что свидетельствует о высокой чувствительности кубической динамической восприимчивости к межчастичным корреляциям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 15-12-10003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

3. Jönsson P. и др. Nonlinear dynamic susceptibilities of interacting and noninteracting magnetic nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. Т. 222. № 1–2. С. 219–226.
4. Raikher Y.L., Stepanov V.I. Linear and cubic dynamic susceptibilities of superparamagnetic fine particles // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1997. Т. 55. № 22. С. 15005–15017.
5. Raikher Y.L., Stepanov V.I. Nonlinear dynamic susceptibilities and field-induced birefringence in magnetic particle assemblies // *Adv. Chem. Phys.* 2004. Т. 129. С. 419–588.
6. Brown W. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle // *Phys. Rev.* 1963. Т. 130 №. 5 С. 1677–1686.
7. Ivanov A.O., Zverev V.S. Combined Fokker-Planck-Brown and Yvon approach for describing the dynamic magnetic response of interacting ferroparticles in magnetic fluids // *MAGNETOHYDRODYNAMICS*. 2016. Т. 52, № 1. С. 43–51.
8. Sindt J.O., Camp P.J., Kantorovich S.S. и др. Influence of dipolar interactions on the magnetic susceptibility spectra of ferrofluids // *Phys. Rev. E*. 2016. Т. 93. № 6. С. 063117.
9. Zubarev A.Y., Yushkov A. V. Dynamic properties of moderately concentrated magnetic liquids // *J. Exp. Theor. Phys.* 1998. Т. 87. № 3(9). С. 484–493

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ КЮВЕТЫ

Белых С.С., Ерин К.В.

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
г. Ставрополь, Российская Федерация,
E-mail: sergeyb.stav@mail.ru

Аннотация: Использован метод вращающейся кюветы для изучения структурных изменений в магнитных эмульсиях. Исследованы образцы магнитных эмульсий на водной основе с высоким межфазным натяжением. Установлено влияние цепочечных структур из магнитных капель, образующихся при воздействии магнитного поля, на прозрачность образцов. Показано, что под воздействием гидродинамического поля, возникающего при вращении кюветы, цепочки капель разрушаются, что приводит к изменению оптических свойств эмульсии.

Ключевые слова: магнитная жидкость, магнитная эмульсия, магнитооптика, дифракционное рассеяние света, метод вращающейся кюветы.

RESEARCH OF MAGNETIC EMULSIONS USING THE ROTATING CUVETTE METHOD

Belykh S.S., Yerin C.V.

North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russian Federation,
E-mail: sergeyb.stav@mail.ru

Annotation: For investigation of structural changes in magnetic emulsions the rotating cuvette method was used. Samples of water based magnetic emulsions with a high interfacial tension were investigated. The influence on the transparency of the samples of chain structures formed during the action of the magnetic field is revealed. Under the action of the hydrodynamic field of the rotating cuvette chains of droplets were destroyed and this effect leads to a change in the optical properties of the emulsion.

Keywords: magnetic fluid, magnetic emulsion, magneto-optics, diffraction scattering of light, rotating cuvette method.



БЕЛЫХ Сергей Сергеевич окончил бакалавриат Северо-Кавказского федерального университета в 2014 году. В 2016 году защитил магистерскую диссертацию по теме: «Оптические свойства композиционных сред на основе магнитных коллоидов». Имеет 8 научных публикаций, в том числе 1 статья в журнале, индексируемом WoS. В настоящее время является аспирантом 2 года обучения Северо-Кавказского федерального университета.



ЕРИН Константин Валерьевич окончил Ставропольский государственный университет в 1998 году. В 2011 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. В настоящее время работает профессором кафедры общей и теоретической физики СКФУ. Автор более 100 научных работ в области электро- и магнитооптики магнитных коллоидов.

В настоящее время растет интерес к созданию на основе магнитных жидкостей новых магнитных материалов, способных более эффективно взаимодействовать с магнитным полем. В том числе к таким материалам относят магниточувствительные эмульсии. Эмульсии, синтезированные с использованием магнитных жидкостей (МЖ), приобретают магнитные свойства, а капли в зависимости от типа МЖ и немагнитной основы могут образовывать различные структуры, влияющие на магнитные, реологические, электрические и оптические свойства всей системы. Настоящая работа посвящена исследованию оптических эффектов, возникающих в магнитных эмульсиях при воздействии магнитного поля, а также влиянию гидродинамических полей на их величину.

Для исследований был приготовлен образец магнитной эмульсии на водной основе, с каплями, представляющими собой керосиновую магнитную жидкость. Образцы готовились методом ультразвукового смешивания с добавлением ПАВ и последующим осаждением в неоднородном магнитном поле наиболее крупных капель. Таким образом, достигалась относительная агрегативная и седиментационная устойчивость, достаточная для проведения длительных серий измерений. Итоговая концентрация получившегося образца вычислялась по плотности и составляла порядка 0,5%.

Для проведения исследований методом вращающейся кюветы в магнитном поле использовалась установка аналогичная [1]. Для создания магнитного поля использовались катушки Гельмгольца, позволившие проводить измерения в диапазоне напряженности магнитного поля $0 \div 6$ кА/м. Длительность импульса тока в катушках не превышала 30 с, а время промежутка между импульсами подбиралось экспериментально так, что бы система успевала возвращаться в первоначальное состояние. Кювета приводилась во вращение двигателем постоянного тока с ШИМ-регулятором оборотов, который позволял плавно менять скорость вращения в пределах $40 \div 250$ об./мин.

Как было показано в [2], при воздействии магнитного поля в магнитной эмульсии происходят процессы образования цепочек из капель и это приводит к увеличению оптической прозрачности системы в целом. Величина эффекта зависит от взаимной ориентации поля и луча света, при этом наибольшей величины эффект достигает в сонаправленности силовых линий поля и луча лазера (рис. 1).

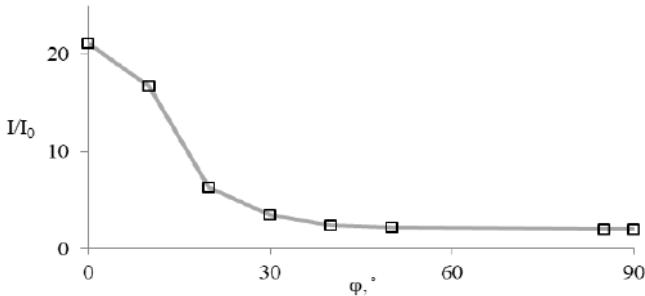


Рис.1 Угловая зависимость относительной интенсивности прошедшего света в магнитном поле напряженностью $H=6$ кА/м

Известно [3], что в МЖ можно наблюдать эффект дифракционного рассеяния света, который возникает в магнитном или электрическом поле, направленном перпендикулярно лучу света. Эффект выражается в появлении дифракционной полосы, ориентированной поперек поля. Интерпретация эффекта связывается с возникновением в магнитной жидкости сильно вытянутых микрокапельных агрегатов, на системе которых и возникает дифракция света [4]. Эксперименты в магнитных эмульсиях также демонстрируют возможность наблюдения дифракционного рассеяния света на цепочках капель. Это позволяет применять для магнитных эмульсий хорошо известные и проверенные на обычных МЖ магнитооптические методы. Одним из таких методов является метод вращающейся кюветы, который был успешно применен в работах [1, 5] для исследования оптической анизотропии МЖ, содержащей агрегаты.

Нами были проведены эксперименты по исследованию изменения интенсивности прошедшего света методом вращающейся кюветы, при воздействии магнитных и гидродинамических полей на образец. Исследованы полевые и частотные зависимости интенсивности. Установлено, что интенсивность света, прошедшего через находящийся в магнитном поле образец, уменьшается с ростом скорости вращения кюветы (рис. 2).

Также были проведены эксперименты в импульсном магнитном поле. Обнаружено, что при вращении изменяется форма оптического отклика системы на воздействие импульса магнитного поля (рис. 3).

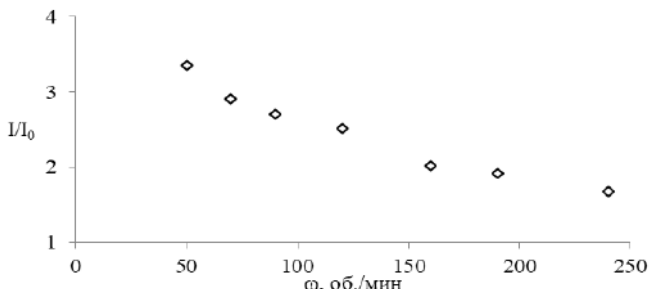


Рис. 2. Зависимость интенсивности прошедшего света от скорости вращения кюветы в постоянном магнитном поле напряженностью $H=2$ кА/м

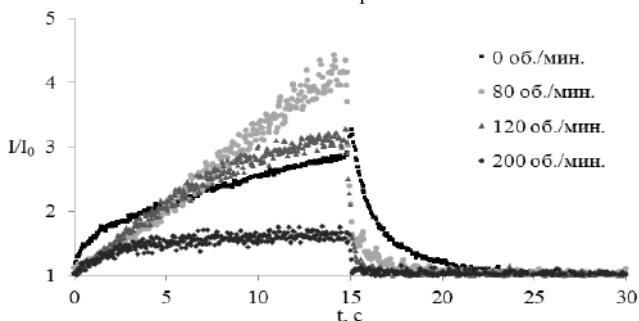


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности прошедшего света от времени в импульсном магнитном поле при различных скоростях вращения кюветы

Были проведены эксперименты по исследованию эффекта дифракционного рассеяния света в образце магнитной эмульсии. Обнаружено, что в образце эмульсии, как и в агрегированных МЖ, при вращении кюветы происходит поворот дифракционной полосы на некоторый угол в направлении вращения. Для регистрации зависимости угла поворота полосы от величины поля и скорости вращения установка была модифицирована путем установки экрана со щелью, что позволило регистрировать только рассеянный в заданной плоскости свет. Экран устанавливался на лимбе перпендикулярно лучу света и отсекал центральное пятно и рассеянный свет на всех углах, кроме заданного. Точность установки угла была не менее $0,5^\circ$, а угловая ширина щели не превышала 2° . Нулевое значение лимба соответствовало положению дифракционной полосы в отсутствие вращения.

На рис. 4 показаны зависимости интенсивности света от угла поворота лимба со щелью. Максимумы зависимостей соответствуют положению полосы дифракционного рассеяния света. Видно, что угол поворота дифрак-

ционной полосы зависит от соотношения между напряженностью магнитного поля и скоростью вращения кюветы. Увеличение скорости вращения при заданном поле приводит к увеличению угла поворота и, напротив, увеличение напряженности поля при постоянной скорости вращения приводит к уменьшению угла поворота дифракционной картины. Следует отметить, что увеличение скорости вращения кюветы размывает дифракционную картину и делает её менее контрастной.

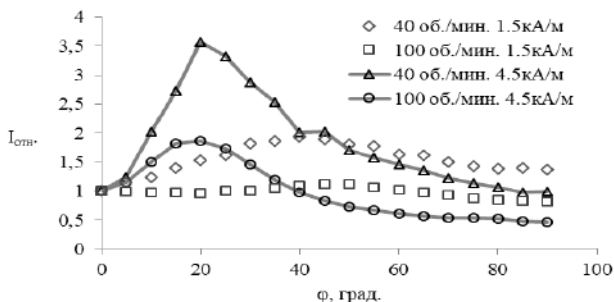


Рис. 4. Угловые зависимости относительной интенсивности рассеянного света для нескольких значений напряженности поля и скорости вращения кюветы

Таким образом можно сделать вывод об эффективности метода вращающейся кюветы для исследования оптических свойств магнитных эмульсий. В магнитных эмульсиях с высоким межфазным натяжением было обнаружено изменение прозрачности при воздействии магнитного поля, а также дифракционное рассеяние на системе цепочек магнитных капель. Изучено влияние вращения кюветы на структуру цепочек капель эмульсии, образующихся под действием постоянного и импульсного магнитного поля. Обнаружен эффект поворота дифракционной полосы при вращении образца, а также исследована зависимость этого явления от величины напряженности приложенного магнитного поля и скорости вращения кюветы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скибин Ю.Н., Чеканов В.В. Исследование строения ферромагнитной жидкости методом вращающейся кюветы // Магнитная гидродинамика. 1979, №1. С. 19-22.
2. Belykh S.S., Yerin C.V. Magneto-optic effect in water-based magnetic emulsions // Magneto-hydrodynamics 2018 V. 54, No. 1-2, P. 5-10.
3. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Ермолаев С.А. Дифракция света на агломератах слоя магнитной жидкости в магнитном поле, параллельном плоскости слоя // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, №3. С. 64-67.
4. Диканский Ю.И., Нечаева О.А. Структурные превращения в магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях // Коллоидный журнал. 2003, Т. 65 №3 С.338-342.
5. Чеканов В.В., Кандаурова Н.В. Магнитная жидкость в электрическом и магнитном полях: Монография. Ставрополь: Изд-во СевКав ГТУ, 2002. 252 с.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НАМАГНИЧЕННОСТИ НАСЫЩЕНИЯ МАГNETИТОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

Куникин С.А.

ФГАОУ ВО Северо-Кавказский федеральный университет
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина 1
E-mail: skunikin@yandex.ru

Аннотация: в работе приведены результаты исследования намагниченности ансамбля магнетитовых наночастиц. На основе анализа данных получена зависимость намагниченности насыщения магнетитовых наночастиц от температуры. Проведен анализ соответствия полученных результатов известным теоретическим моделям.

Ключевые слова: магнетитовые наночастицы, физико-химические свойства, магнитная жидкость.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF MAGNETITE NANOPARTICLES SATURATION

Kunikin S.A.

North Caucasus federal university
Pushkina str.1, Stavropol, Russian federation, 355009
E-mail: skunikin@yandex.ru

Annotation. Investigation of saturation magnetization of magnetite particles ensemble in wide temperature range presented. Data processing is done with a simple model leads to dependence of saturation magnetization of magnetite particles. Found curve compared with known models.

Key words: magnetite nanoparticles, physico-chemical properties, magnetic fluid.

Введение

В течение многих лет не угасает интерес к изучению магнитных дисперсных наносистем (магнитных жидкостей), представляющих собой ансамбль магнитных наночастиц взвешенных в жидкой среде. Для предотвращения процессов агрегирования используются различные механизмы стерической или электростатической стабилизации. Интерес к этим средам обусловлен несколькими факторами: уникальные физико-химические свойства, а также широкий спектр медицинских и технических применений. В последнее время существенно возрос интерес к средам с эстетической точки зрения. Благодаря возникновению в макроскопических объемах магнитных жидкостей различного типа неустойчивостей, индуцированных внешними силовыми полями, они применяются в искусстве.

Уникальные физико-химические свойства среды обусловлены ее микроскопическим строением. Магнитные наночастицы находятся в однодоменном магнитном состоянии и благодаря высокой концентрации в объеме могут эффективно взаимодействовать. Характер взаимодействия существенно зависит от ряда факторов: материал частиц, их размеры и распределение по размерам, способ стабилизации, физико-химические свойства дисперсионной среды и др. Наиболее существенную во взаимодействии частиц играют магнитные дипольные силы:

$$\mathbf{F} = -\frac{3\mu_0}{4\pi|\mathbf{r}|^4} ((\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{m}_1) \times \mathbf{m}_2 + (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{m}_2) \times \mathbf{m}_1 - 2\hat{\mathbf{r}}(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2) + 5\hat{\mathbf{r}}((\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{m}_1) \cdot (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{m}_2))) \quad (1)$$

Как видно из формулы интенсивность взаимодействия зависит как от величины отдельных магнитных моментов частиц m_1 и m_2 , но и их взаимного расположения.

Кроме того, существенную роль играет конфигурация внешних силовых полей. Отличаются механизмы отклика магнитных наночастиц на внешние постоянные или переменные силовые поля. К настоящему времени разработаны несколько моделей, позволяющих определить статические кривые намагничивания в ансамбле как монодисперсных [1], так и полидисперсных частиц [2, 3, 4]. В течение нескольких десятилетий активно развиваются методы анализа свойств магнитных жидкостей, основанные на изучение динамического отклика таких сред на переменное магнитное поле [5-8].

Все модели оперируют понятием магнитного момента магнитной наночастицы. Считая частицу сферической и зная ее размеры магнитный момент может быть определен несколькими способами. Считая частицу однородно намагниченной, получим:

$$m = M_{spont} V, \quad (2)$$

где M_{spont} – спонтанная намагниченность магнетита, а V – объем дисперсной частицы. Зачастую спонтанная намагниченность магнитных наночастиц принимается равной намагниченности насыщения объемного магнетита. С учетом того, что в процессе синтеза магнетитовых частиц на его поверхности может возникать «немагнитный» слой магнитный момент определяется с использованием соотношения

$$m = M_{spont} \left(1 - \left(\frac{\delta}{R} \right)^3 \right), \quad (3)$$

здесь δ – толщина немагнитного слоя. В обоих случаях для определения численного значения магнитного момента необходимо знать спонтанную намагниченность материала, из которого сделаны магнитные наночастицы. Как было отмечено выше, часто в этих случаях используется аналогичная величина, определенная для объемных образцов. В тех случаях, когда нет необходимости получать численное значение, а важен только характер зависимости, возможно проведение процедуры «обезразмеривания», либо нормировки, что приводит к сокращению этой величины. Существенным образом ситуация меняется в процессе анализа температурных зависимостей магнитных величин магнитных коллоидов, таких как намагниченность в ZFC-FC измерениях, определении температурных зависимостей магнитной восприимчивости. В этом случае необходимо четкое представление о температурной зависимости спонтанной намагниченности магнитных наночастиц. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

Образец и методы

В качестве образца для исследования была использована магнитная жидкость типа магнетит в керосине. Стабилизация наночастиц осуществлялась с помощью олеиновой кислоты. Магнитные измерения проводились с помощью SQUID магнетометра S700X Cryogenics. Гранулометрический состав определялся путем анализа фотографических изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии.

Рассмотрим однородно намагниченную сферическую частицу. Ее магнитный момент \vec{m} составляет угол δ с осью легкого намагничивания. При помещении частицы во внешнее магнитное поле, которое составляет угол θ с ее магнитным момент на последний начинает действовать пара сил, стремящаяся ориентировать момент вдоль внешнего поля. В зависимости от размера дисперсных частиц и температуры среды возможна реализация двух механизмов ориентации: броуновского вращения частицы, как целой, определяемого временем поворота (релаксации) τ_B и неелевского переключения момента в положения, соответствующие минимальным значениям энергии, условно характеризуемого временем перескока τ_N . Для ансамбля полидисперсных частиц возможна реализация обоих механизмов.

Смысл броуновского времени релаксации достаточно прост и сводится к времени, необходимому для поворота частицы в вязкой среде и в простейшем случае определяется выражением

$$\tau_B = \frac{6\eta V}{kT}, \quad (4)$$

где η – вязкость дисперсионной среды, а T – ее температура. Время неелевской релаксации несколько сложнее с точки зрения интерпретации здесь имеет смысл говорить о двух процессах: время перескока магнитного момента и время оседлой жизни в каком либо состоянии. Первое, в общем случае определяется зависимостью [9]

$$\tau_N(H) = \frac{\tau_0}{1-h^2} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \left[(1+h) \exp(-\sigma\{1+h^2\}) + (1-h) \exp(-\sigma\{1-h^2\}) \right]^{-1}, \quad (5)$$

где $h = \frac{H}{H_c}$, $H_c = \frac{2K}{M_{spont}}$, $\sigma = \frac{KV}{kT}$, а K – константа кристаллографической

анизотропии материала частицы. Эта зависимость достаточно сложна, в следствии чего для нее было получено несколько аппроксимаций [10, 11], используемых в различных случаях.

В тоже время важно понимать и другой момент: время релаксации, определяемое выражением (5) и его частными случаями связано со временем поворота магнитного момента между состояниями, отвечающими минимумам его энергии. С точки зрения определения статических магнитных величин, таких как намагниченность или статическая магнитная восприимчивость кроме указанного времени (5) определяется и временем «оседлой» жизни – временем, в течении которого магнитный момент находится вблизи устойчивого состояния. Так вероятность того, что магнитный момент частицы находится около устойчивого состояния уменьшается с течением времени и может быть определена, как [12]

$$P(t) = \exp[-t / \tau_0], \quad (6)$$

Где характерное время τ определяется рядом параметров, таких как температура, величина приложенного магнитного поля, размер магнитных частиц и в первом приближении может быть описана закономерность типа Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp[E(H, r) / kT]. \quad (7)$$

Используя выражения (4), (5), (6) можно статистически оценить вероятность ориентации магнитного момента наночастицы. Гораздо более сложной оказывается ситуация для ансамбля частиц, т.к. здесь уже необходимо учитывать взаимные корреляции и магнитное взаимодействие частиц.

Уменьшить или практические исключить влияние корреляций возможно при уменьшении концентрации наночастиц в ансамбле, что равносильно увеличению расстояний между частицами.

В настоящей работе в качестве образца для исследования использовался ансамбль магнетитовых наночастиц, стабилизированных олеиновой кислотой взвешенных в керосине. Характерный размер частиц был

определен с помощью анализа фотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе. Полученная гистограмма распределения представлена на рис. 1. Для исключения межчастичного взаимодействия объемная концентрация магнитных наночастиц составляла 0,1%. Магнитные измерения осуществлялись с помощью SQUID магнетометра S700X Cryogenic. Первоначально при комнатной температуре (300 К) определялась кривая намагничивания образца. Диапазон используемых для этого магнитных полей 0-7 Тл. Шаг изменения поля был переменным, так в области малых полей он не превышал 10^{-4} Тл, а в области насыщения был выбран равным 0,1 Тл. По завершении измерений образец оставался в магнитном поле 7 Тл в течение 100 часов. По расчетам, проведенным с помощью формул (4) и (6) было определено, что порядка 99 % частиц с вероятностью 99 % находятся в состоянии, когда их магнитные моменты ориентированы параллельно внешнему магнитному полю. После этого начинался процесс квазистатического охлаждения до температуры 10 К. Скорость охлаждения не превышала 0,05 К/мин. В общем процесс длился порядка 4 суток. Вероятность осуществления магнитного состояния, описанного выше не изменялась.

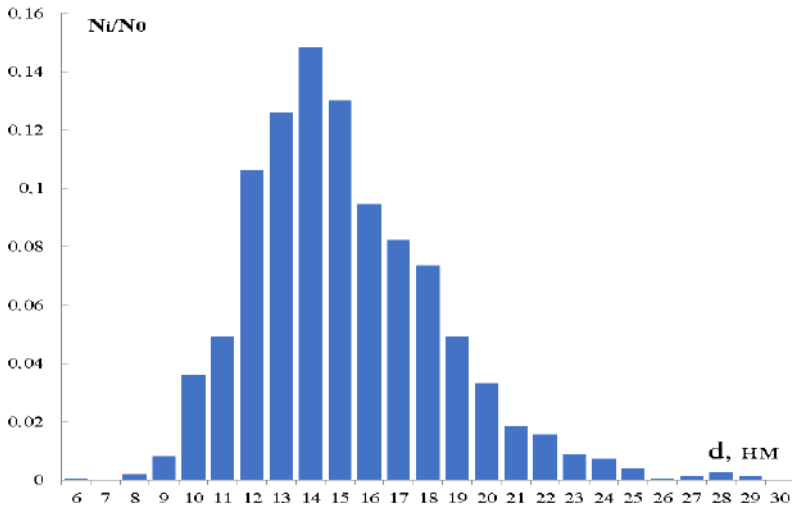


Рис. 1 Гистограмма распределения частиц в образце по размерам

Параллельно с охлаждением проводились измерения магнитного момента образца. В приближении формулы (2) эта зависимость позво-

лила получить зависимость намагниченности насыщения материала наночастиц. График зависимости представлен на рис. 2. Как видно на участке от комнатных температур, до температур порядка 70 К. Зависимость хорошо описывается формулой Блоха[13]:

$$M_s(T) = A(1 - BT^\alpha) \quad (8)$$

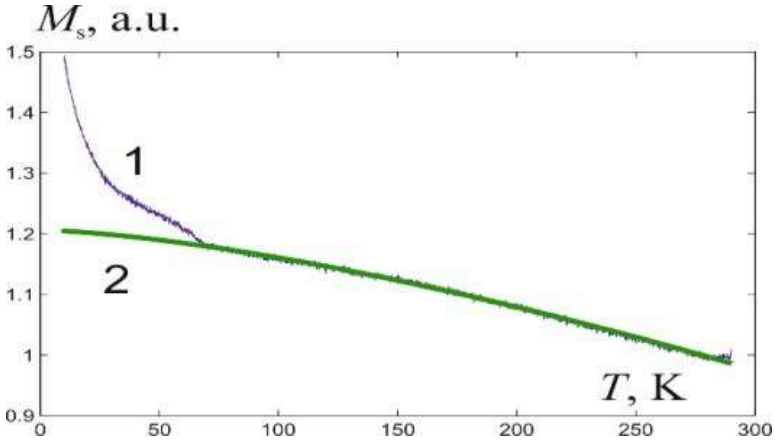


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности насыщения образца (1) и его аппроксимация формулой Блоха (2)

В области температур ниже 70 К наблюдается достаточно сильное отклонение от зависимости (8).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ, и гранта РФФИ 18-03-00279.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huke B., Lücke M. Magnetization of ferrofluids with dipolar interactions: A Born-Mayer expansion // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62, № 5. P. 6875–6890.
2. Huke B., Lücke M. Magnetization of concentrated polydisperse ferrofluids: cluster expansion. // Phys. Rev. E. 2003. Vol. 67, № 5. P. 051403.
3. Wang Z., Holm C., Müller H.W. Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids // Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 2002. Vol. 66, № 2. P. 1–13.
4. Ivanov a O., Kuznetsova O.B. Magnetic properties of dense ferrofluids: an influence of interparticle correlations. // Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. 2001. Vol. 64, № September. P. 041405.
5. Maiorov M.M. Experimental study of the permeability of a ferrofluid in an alternating magnetic field // Magnetohydrodynamics. 1979. Vol. 15, № 2. P. 135–139.
6. Blum E.Y. et al. Experimental study of the dispersion of the magnetic susceptibility of

a colloid of magnetically rigid particles as a function of the external magnetic field // *Magneto hydrodynamics*. 1987. Vol. 23, № 1. P. 45–48.

7. Fannin P.C., Scaife B.K.P., Charles S.W. The field dependence of the complex frequency-dependent susceptibility of magnetic fluids // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2000. Vol. 21, № 3. P. 533–534.

8. Ivanov A.O., Zverev V., Kantorovich S.S. Revealing the signature of dipolar interactions in dynamic spectra of polydisperse magnetic nanoparticles // *Soft Matter*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 12, № 15. P. 3507–3513.

9. Brown W.F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle // *Phys. Rev.* 1963. Vol. 130, № 5. P. 1677–1686.

10. Fannin P.C., Charles S.W. On the calculation of the Neel relaxation time in uniaxial single-domain ferromagnetic particles // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1994. Vol. 27, № 2. P. 185–188.

11. Scully C.N., Clegg P.J., Crothers D.S.F. Asymptotic dependence of the relaxation time of the magnetization of a ferromagnetic particle on the anisotropy of the particle // *Phys. Rev. B*. 1992. Vol. 45, № 1. P. 474–476.

12. Duxin N. et al. Magnetic properties of an individual Fe-Cu-B nanoparticle // *Langmuir*. 2000. Vol. 16, № 1. P. 11–14.

13. Bloch F. Zur Theorie des Ferromagnetismus // *Zeitschrift für Phys.* 1930. Vol. 61, № 3–4. P. 206–219.

МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОАКТИВНОГО ЭЛАСТОМЕРА С ПЕРМАЛОЕВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Степанов Г.В.¹, Борин Д.Ю.², Крамаренко Е.Ю.³, Стороженко П.А.¹

¹Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений

(ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС), 111123 г. Москва, Шоссе Энтузиастов 38;

²Технический университет Дрездена, Германия;

³МГУ им. М.В.Ломоносова, Физический факультет.

119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2

E-mail: gstepanov@mail.ru

Аннотация: Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) являются продолжением исследований магнитоологических эластомеров общего научного направления по “smart materials”. Известно 12 свойств МАЭ исследуемых в настоящее время. В настоящее время материал проявляет: магнитоологический эффект, магнитоэлектрореологический эффект, магнитодеформационный, магнито-стрикционный эффект, эффект памяти формы, магниторезистивный эффект, пьезорезистивный, магнитопьезорезистивный эффект, магнитооптический, магнитодиэлектрический, магнитоакустический эффект, пьезоэлектрический эффект. В настоящем исследовании, с целью увеличения магнитоологического эффекта был получен и исследуется МАЭ с магнитным наполнителем из пермаллоя. Методом механохимического синтеза получен порошок пермаллоя состава Fe-75%, Ni – 25%. Исследование магнитоологических свойств материала показало, что модуль сдвига у МАЭ увеличился в 200 раз в магнитном поле 600 мТл, а абсолютный модуль сдвига возрос на 8 МПа. Данный материал перспективен для управляемых демпфирующих устройств.

Ключевые слова: магнитоактивный эластомер магнитоологический эластомер, магнитоуправляемый эластомер, магнитный гель, ферроэласт, мягкий магнитный эластомер, магнитный полимер.

MAGNETORHEOLOGICAL PROPERTIES OF MAGNETOACTIVE ELASTOMER AND FILLER PERMALIEN

Stepanov G.V.¹, Borin D.Yu.², Kramarenko E.Yu.³, Storozhenko P.A.¹

¹ State Research Institute of chemistry and technologies of Organoelement compounds
(SSC RF GNIChTEOS), Moscow 111123, Shosse Entuziastov 38;

² Technical University of Dresden, Germany;

³ Lomonosov Moscow State University, faculty of Physics.

119991, Moscow, Leninskie Gory, d. 1, p. 2

Summary: A consideration of a set of properties of magnetorheological elastomers currently characterized by 12 features is given. Earlier, at the 2008 Plyos conference only four of them were the subject of discussion. At the present time the

material is known to exhibit the magnetorheological, magnetoelctorrheological, magnetodeformational effects, magnetostriction, the shape memory, magnetoresistive, piezoresistive, magnetopiezoresistive, magnetooptical, magnetodielectric, magnetoacoustic, and piezoelectric effects. In the present study, in order to increase the magnetorheological effect, an MAE with magnetic filler made of permalloy was obtained and investigated. A mechanochemical synthesis method gave a powder of permalloy of composition Fe-75%, Ni-25%. Investigation of the magnetorheological properties of the material showed that the shear modulus in MAE increased 200 times in a magnetic field of 600 mT, and the absolute shear modulus increased by 8 MPa. This material is promising for controlled damping devices.

Key words: magnetorheological elastomer, magnetoactiv elastomer, magnetic gel, ferroelast. soft magnetic elastomer, magnetic polymer.



СТЕПАНОВ Геннадий Владимирович окончил МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1983 году. Работает начальником лаборатории магнитных порошков и пигментов в ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС. Область научных интересов: синтез и исследования свойств магнитных порошков, высокоэластичных магнитных композитов, магнитоэластиков, магнитных гелей, магнитореологических и электрореологических эластомеров, ферроэластов. Имеет около 70 статей, 8 патентов РФ.



КРАМАРЕНКО Елена Юльевна окончила физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова в 1990 году, аспирантуру - в 1993 г. В 1993 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата, физ.-мат. наук, а в 2009 г. – доктора физ.-мат.наук. Имеет более 150 научных публикаций, в том числе около 70 статей в иностранных журналах, 1 авторское свидетельство на изобретение и 5 патентов РФ. В настоящее время является профессором физфака МГУ имени М.В. Ломоносова, удостоена звания "Профессор РАН". Научно-исследовательская работа в области магнитных эластомеров проводилась по грантам РФФИ, Минобразования РФ, РНФ и зарубежных фондов.

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) являются продолжением исследований магнитореологических эластомеров общего научного направления “smart materials”. Интенсивные исследования магнитореологических свойств магнитных эластомеров начались после первых патентов и публикаций на эту тему выполненных в США фирмами Ford и Lord Corporation, Магнитореологические эластомеры, способные изменять упругость в магнитном поле, которые предполагалось использовать в качестве основного рабочего тела в перестраиваемых демпфирующих устройствах, амортизаторах [1-3]. Примерно в тоже время в Будапештском технологическом университете проф. Миклош Зриньи (Miklosh Zrinyi) синтезировал и интенсивно исследовал магнитный гель, который мог деформироваться в неоднородном магнитном поле до 40% [4-5]. Первые российские исследования по управляемым магнитным эластомерам были посвящены также исследованию магнитодеформационного

эффекта. Работы по синтезу проводились в ФГУП ГНИИХТЭОС, а исследование деформационных свойств проводилось в МГУ им М.В. Ломоносова, Львом Васильевичем Никитиным. Материал обладал уникальной способностью деформироваться в неоднородном магнитном поле более чем на 200% [6-11].

Формально, по составу, такие магнитные композиты описаны широко в монографии «Магнитные эластомеры» [12], но они не способны изменять свои свойства в магнитном поле. Новый тип магнитного эластомера имел мягкую полимерную матрицу и среднюю концентрацию магнитного наполнителя.

В дальнейшем исследования такого материала начались активно проводиться во многих странах Европы, Японии, Индии, Китая Австралии и т.д. В различных исследованиях этот материал называют по-разному: магнитореологический эластомер, магнитный гель, эластомер-ферромагнитный композит, эластичный магнит, ферроэласт, магнитоконтролируемый эластомер, магнитоуправляемый эластомер, мягкий магнитный эластомер, магнитный полимер, магнитный гибридный эластомер.

В ходе многочисленных исследований выяснилось, что материал обладает широким набором новых интересных свойств, появились модели, пытающиеся описать наблюдаемые явления.

Так, на сегодняшний день при исследовании нашего магнитоактивного эластомера (МАЭ) выявилось примерно двенадцать основных свойств. Материал проявляет: магнитореологический эффект, магнитодеформационный, магнитострикционный эффект, эффект памяти формы, магнитоэлектрореологический эффект, магниторезистивный эффект, пьезорезистивный, магнитопьезорезистивный эффект, магнитооптический, магнитодиелектрический, магнитоакустический эффект, пьезоэлектрический эффект. Часть свойств была представлена на 17-й Международной Плесской научной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям [13].

Работа посвящена исследованию магнитореологического эффекта – способности материала быстро и обратимо изменять вязкоупругие свойства под действием магнитных полей. Магнитореологический эффект зависит от многих факторов: типа и концентрации магнитного наполнителя, его дисперсности, упругости полимерной матрицы, величины магнитного поля. Относительный магнитореологический эффект, рассчитанный как отношения вязкости и упругости в магнитном поле к исходным показателям без магнитного поля, достигал 100–400 ед. Для особо мягких материалов с упругостью 1 кПа и меньше эффект достигал 1000–10000 раз [14]. Правда, в этом случае вряд ли можно говорить об упругом материале, который растекается по поверхности под действием силы тяжести, материал

не держит форму. Магнитореологический эффект зависит от величины деформации материала. Максимальные значения магнитореологического эффекта получены для величин деформации 1 % и менее. Для деформаций в 10 % и более магнитореологический эффект составляет порядка 10 ед. Наилучшие значения магнитореологического эффекта получены для МА-эластомеров с железным порошком магнитного наполнителя с полидисперсностью 1-100 мкм, наполнением 30 об% и упругостью полимерной матрицы с модулем Юнга 20 кПа. Основное применение магнитореологического эффекта предполагается в активных демпфирующих устройствах.

Синтез магнитного наполнителя магнитоактивных эластомеров осуществлялся механохимическим способом в планетарной мельнице. Для повышения магнитной восприимчивости магнитного наполнителя как наполнителя МАЭ, был проведен синтез железоникелевого пермаллоя. Известно, что железоникелевые пермаллои обладают повышенной магнитной восприимчивостью. С другой стороны у классических железо-никелевых пермаллоев понижена намагниченность насыщения. Изначально были синтезированы три образца сплавов с содержанием железа 75%, 50%, 25%, остальное никель. Для наполнения МАЭ был выбран компромиссный вариант – железоникелевый пермаллой состава Fe – 75%, Ni – 25%, как имеющий максимальную намагниченность. Синтез проводился в планетарной мельнице марки Frich. Смесь порошков восстановленного карбонильного железа и порошок карбонильного никеля загружалась в планетарную мельницу с растворителем и проводили жесткую механохимическую обработку со скоростью 350 об/мин, с железными шарами 7 мм в течение 30 минут. Барабаны мельницы имели водо-воздушное капельное охлаждение. В течение 10 минут температура внутри барабанов поднималась до 90 градусов, но благодаря водо-воздушному охлаждению больше не поднималась. В ходе механохимической обработки происходили процессы слипания частиц железа и никеля их пластификация, дробление и слипание. В результате серии таких процессов получался порошок механически сплавленных железа и никеля. Полученный порошок фильтровали на вакуум-фильтре и сушили в термощкафу при 50 градусов в течение 1 суток.

Совместный размол порошка мягкого железа с никелем приводит к образованию железоникелевых агрегатов (рис 1).

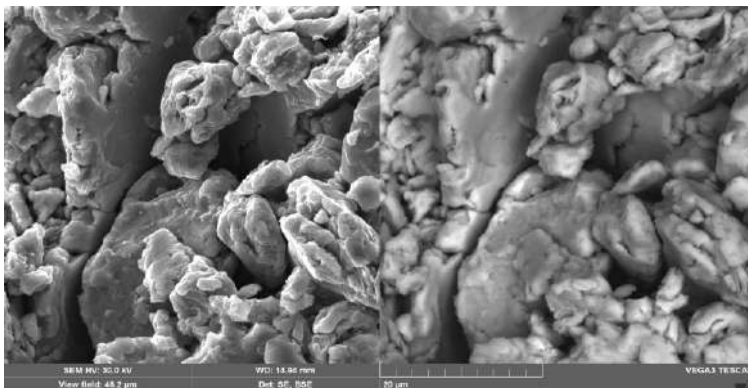


Рис 1. Фотография порошка Fe-Ni сплава.

Полученные порошки имеют довольно большой разброс по размерам и в целом средний размер порошка сплава увеличился до 20 мкм. Удельная поверхность порошков как исходных, так и конечных в среднем составляла 0,2 м²/г.

Магнитные свойства синтезированных образцов железоникелевых сплавов

На рис 2 показаны кривые намагниченности железоникелевых сплавов с разным соотношением железа к никелю.

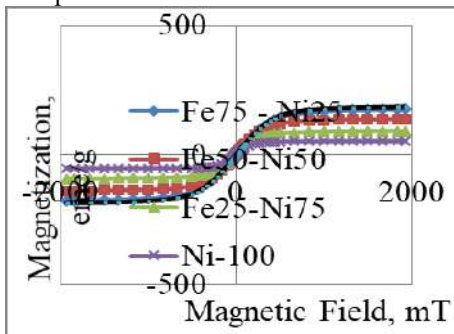


Рис. 2. Кривые намагниченности порошков железа и пермаллоев различного состава

Синтезированы образцы с концентрацией железа 75, 50 и 25%, остальное никель. На графике даны петли гистерезиса карбонильного железа, никеля и трёх образцов полученных пер-малоевых сплавов.

Как видно из графика, по мере увеличения содержания железа намагниченность образцов в магнитном поле возрастает. Для последнего образца она практически совпадает с намагниченностью карбонильного железа. Это еще связано, по-видимому, с тем, что карбонильное железо, взятое для опытов, было предварительно обработано водородом при 450⁰С. Обработка водородом убирает карбиды железа находящиеся в структуре карбонильного железа, что повышает его пластичность и в некоторой степени повышает намагниченность.

Получение магнитоактивного эластомера

МАЭ получали смешением компонентов силиконового эластомера марки СИЭЛ с порошком пермаллоя. Процесс диспергирования сплава проводили в трехвалковой диспергирующей машине, в которой смесь пермаллоя с компонентом силиконового эластомера растиралась между волками, вращающихся навстречу друг другу с разной скоростью. В качестве полимерной матрицы был использован силиконовый эластомер марки СИЭЛ производства ГНИИХТЭОС состоящий из двух компонентов. После смешения двух компонентов и нагревания системы свыше 100 град начинается процесс полимеризации [14]. Концентрация магнитного наполнителя составляла 80% масс или 30% об. Образцы МАЭ были получены в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 2 мм.

Основные результаты по реологическим свойствам МАЭ на основе силиконовой матрицы и железоникелевого сплава

Поведено исследование зависимости модуля сдвига от величины магнитного поля. Образец МАЭ с концентрацией магнитного наполнителя состава Fe-75% и Ni-25% испытывали методом сдвига на реометре. Для уменьшения вероятности проскальзывания образца между плоскостями реометра образец приклеивался двухсторонним скотчем к ротору и статору реометра с дополнительной подклейкой цианоакриловым клеем. Исходный модуль сдвига образца составлял 40 кПа. На рис. 3 ниже дан график зависимости модуля сдвига от величины деформации при различных магнитных полях.

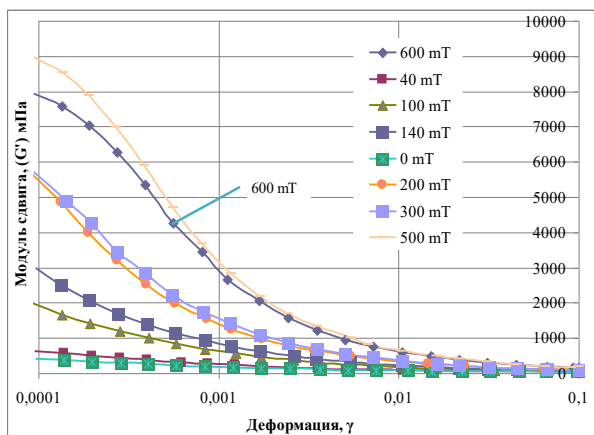


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига (G') от относительной деформации при различных магнитных полях

На рис. 4 ниже тот же график в логарифмических координатах.

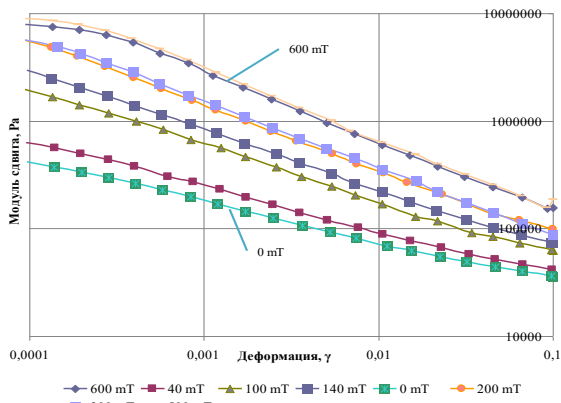


Рис.4. Зависимость модуля сдвига (G') от относительной деформации при различных магнитных полях

Полученные данные показывают, что модуль сдвига значительно зависит от величины деформации сдвига. С уменьшением деформации сдвига модуль увеличивается. В магнитном поле это увеличение происходит в большей степени. Это происходит в следствие образования внутри МАЭ структур из магнитных частиц под действием магнитного поля [15]. Такие столбчатые структуры могут выходить на поверхность образца, создавая игольчатую структуру поверхности образца, что приводит к изменению угла смачиваемости поверхности материала.

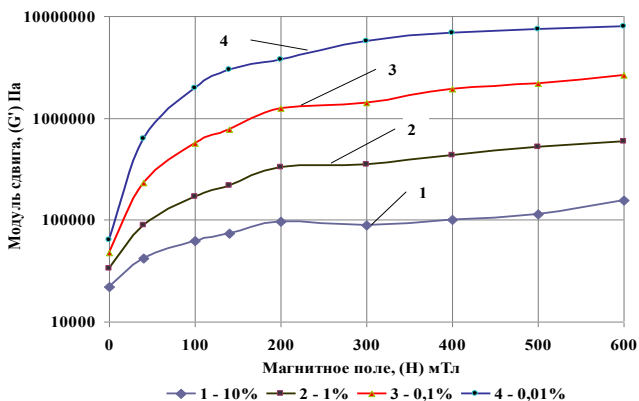


Рис. 5. Зависимость модуля сдвига (G') от магнитного поля при разных деформациях образца

Из полученных результатов следует, что упругие свойства МАЭ сильно зависят как от величины магнитного поля, так и от величины деформации.

В области малых деформаций 0.01 % в магнитном поле 600 мТ модуль упругости сдвига достигает 8МПа, при исходном модуле 40 кПа. Таким образом, относительное увеличение модуля составляет 200 раз, а абсолютное увеличение модуля 8 МПа. Сравнивая полученные результаты с литературными данными, мы видим, что это один из максимальных эффектов достигаемых в научных исследованиях.

Работа представлена при поддержке гранта РФФИ 19-53-12039 и Гранта DFG BO 3343/2-1 (DFG SPP 1681).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Ginder, M. Nichols, L.D. Elie, W. Sterwart Patent US5816587 (1998)
2. J.M.Ginder, et al., J. Intell. Mater. Sys. Struct. 7, (1996),613.
3. M.R.Jolly, J.D.Carlson, B.C. Munoz T.A. J.Intell. Mater. Sys. Struct. 7, (1996) p.613
4. M. Zrinyi, J. Gacs, C. Simon. Patent WO 9702580.
5. D. Szabo G. Szeghy, and M. Zrinyi Macromolecules 1998, 31, 6541-6548.
6. E.F.Levina, el. Russian patent N 2157013/2000.
7. L. Nikitin, K Kornev L. Mironova, G.V.Stepanov, A Samus Proc. Moscow Int. Sympos. On Magnetism, Moscow, 1999, Pt 2, p 231.
8. L.V.Nikitin, et al., J.Polymer Science,Ser. A ,Vol.43,No.4,2001, p.443-450
9. L.Nikitin et al J.Polymer Science,Ser. A ,Vol.46, No.3, 2004, p. 498-509.
10. L.V. Nikitin, G.V.Stepanov, L.S. Mironova. JMMM, 272-276 (2004), p. 2072-2073.
11. Степанов Г.В., Горбунов А.И «Хим. Пром. сегодня» 2005, №9, стр.25-32.
12. Алексеев А.Г., Корнев А.Е., Магнитные эластомеры. М., Химия, 1987. 240 с.
13. Г.В. Степанов, Е.Ю. Крамаренко. Двенадцать свойств магнитоактивного эластомера. 17-я международная плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям // Сборник научных трудов. 2016, С. 187-197.
14. Mayer M, Rabindranath R, Börner J, Hörner E, Bentz A, et al. Ultra-Soft PDMS-Based Magnetoactive Elastomers as Dynamic Cell Culture Substrata. PLoS ONE, 2013, 8(10): e76196. doi:10.1371/journal.pone.0076196.
14. G. V. Stepanov, D. Yu. Borin, E. Yu. Kramarenko, V. V. Bogdanov, D. A. Semerenko, and P. A. Storozhenko. Magnetoactive Elastomer Based on Magnetically Hard Filler: Synthesis and Study of Viscoelastic and Damping Properties. Polymer Science Series A 56(5): (2014) 603-613 DOI: 10.1134/S0965545X14050149
15. Stepanov G V, Borin D.Yu., Raikher Yu L, Melenev P.V., Perov N. S. Motion of ferro-particles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers // J. Phys.: Condens. Matter – 2008. – V.20. 204121.(6pp)

ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Косков М.А.^{1,2}, **Пшеничников А.Ф.**^{1,2}

«Институт механики сплошных сред Уральского отделения
Российской академии наук»

(филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения
Российской академии наук), г. Пермь, ул. Ак. Королева 1,
E-mail: koskovmisha.pmf@gmail.com^{1,2}

^{1,2}Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»,
г. Пермь, ул. Букирева 15.

Аннотация. Экспериментально исследована диссипация энергии в магнитной жидкости, находящейся в переменном магнитном поле звуковой частоты. Цель работы – получение информации о границах применимости линейного релаксационного уравнения для намагниченности и амплитудной зависимости динамической восприимчивости. В эксперименте использованы два независимых метода: измерение динамической восприимчивости мостом взаимной индуктивности в слабом поле и прямое измерение тепловыделения при повышенных амплитудах магнитного поля. Сопоставление результатов, полученных двумя методами, обнаружило систематическое расхождение между двумя сериями опытов, которое объясняется существованием в магнитной жидкости многочастичных кластеров и блокировкой их вращательных степеней свободы на звуковых частотах.

Ключевые слова: магнитная жидкость, переменное магнитное поле, диссипация энергии, динамическая восприимчивость.

DISSIPATION OF ENERGY IN A MAGNETIC FLUID AS AFFECTED OF THE ALTERNATING MAGNETIC FIELD

Koskov M. A.^{1,2}, **Pshenichnikov A. F.**^{1,2}

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia,

E-mail: koskovmisha.pmf@gmail.com^{1,2}

Perm State University, Perm, Russia^{1,2}.

Abstract. The energy dissipation in a magnetic fluid in an alternating magnetic field of the sound frequency was studied experimentally. The aim of the paper is to obtain information on the limits of applicability of the linear relaxation equation for the magnetization and the amplitude dependence of the dynamic susceptibility. In the experiment, two independent methods were used: the measurement of the dynamic susceptibility of a mutual inductance bridge in a weak field and the direct measurement of heat release at elevated magnetic field amplitudes. A comparison of the results

obtained by the two methods revealed a systematic discrepancy between two series of experiments, which is explained by the existence in the magnetic fluid of multiparticle clusters and the blocking of their rotational degrees of freedom at sound frequencies.

Key words: magnetic fluid, alternating magnetic field, energy dissipation, dynamic susceptibility.



КОСКОВ Михаил Андреевич – студент IV курса физического факультета ПГНИУ по направлению «Прикладные математика и физика», лаборант лаборатории «Динамики дисперсных систем» ИМСС УрО РАН.



ПШЕНИЧНИКОВ Александр Фёдорович, д.ф.-м.н., профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации. Автор более 150 научных работ. В настоящее время является ведущим научным сотрудником лаборатории «Динамики дисперсных систем», которую возглавлял более 25 лет.

Магнитные жидкости – коллоидные растворы ферромагнитных частиц в жидкости носителя обладают высокой чувствительностью к магнитному полю [1]. В слабом переменном поле динамическая восприимчивость жидкости представляется в комплексном виде [2]

$$\chi = \chi_1 + i\chi_2 \quad (1)$$

Мнимая часть восприимчивости отвечает за мощность диссипации энергии в жидкости, происходящей вследствие чередующихся процессов перемагничивания. Согласно [3–4] плотность тепловыделения определяется по формуле:

$$q = \mu_0 \omega \chi_2 \frac{H_0^2}{2} \quad (2)$$

где ω – циклическая частота магнитного поля с амплитудой напряжённости H_0 , $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная вакуума. Впрочем, границы применимости формулы (2) ясны не до конца. Представление динамической восприимчивости в виде (1), лежащее в основе вывода формулы (2), предполагает линейную связь между намагниченностью жидкости и напряжённостью магнитного поля, то есть малость намагниченности в сравнении с намагниченностью насыщения. В пределе низких частот намагниченность изменяется квазистатически, начальный (линейный) участок удовлетворяет условию малости параметра Ланжевена ξ , а область применимости (2) ограничена условием $\xi \ll 1$. Для распространённых магнитных жидкостей типа «магнетит – жидкие

углеводороды» со средним диаметром магнитного ядра частиц 10 нм данное условие выполняется в полях с напряжённостью до 300–500 А/м [5]. В этом случае, диссипация энергии мала и не вызывает заметного нагрева магнитной жидкости. Ситуация существенно изменяется на частотах порядка 10^4 Гц и выше. В этом случае диссипация энергии достаточно велика, а отклик системы на переменное поле зависит от дисперсного состава частиц, межчастичных взаимодействий и амплитуды поля. Хотя в последнее время влияние всех этих факторов на динамику намагничивания исследуются достаточно интенсивно [6], проблема далека от решения. Цель настоящей работы – прояснить ситуацию с амплитудной зависимостью динамической восприимчивости на звуковых частотах, применительно к реальным магнитным жидкостям.

В эксперименте использовалась магнитная жидкость на основе керосина с магнетитовыми частицами, стабилизированными олеиновой кислотой. Средний «гидродинамический» диаметр частиц равен 15 нм [2], а броуновское время релаксации намагниченности [1] при комнатной температуре $\tau_B \sim 10^{-5}$ с по порядку величины. Это означает, что на частотах зондирующего поля 10–16 кГц произведение $\omega\tau_B \sim 1$ и диссипация энергии близка к максимальной. В качестве источника магнитного поля использовался длинный соленоид, намотанный проводом ПЭВ диаметром 0.31 мм на трубу из поливинилхлорида, диаметром 33 мм. Длина соленоида составила 374 мм, количество витков – 1080. В средней части соленоида на его оси размещалась пробирка для магнитной жидкости. Длина пробирки 107 мм, внутренний диаметр 8 мм. При указанной геометрии установки напряжённость поля в месте размещения пробирки была однородной в пределах 1 % и равнялась $H = \alpha I$ где $\alpha = (2,88 \pm 0,02) \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$, I – сила тока в обмотке соленоида.

Для определения полной мощности Q , диссипируемой в жидкости, измерялся перепад температуры между пробиркой с магнитной жидкостью и каркасом соленоида. Использовалась медь-константановая термомпара, горячий спай которой приклеивался к стенке пробирки, а холодный – к внутренней стенке соленоида. Термо-ЭДС ε термомпары измерялась вольтметром GDM-8246. Схематическое изображение экспериментальной установки приведено на рис. 1.

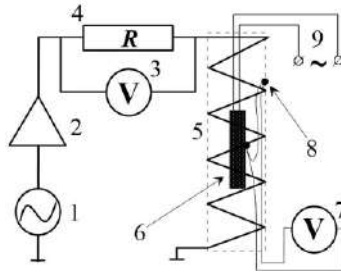


Рис. 1. Схема установки в калибровочных опытах. 1 – низкочастотный генератор ГЗ-112/1, 2 – усилитель звуковой частоты 100У-101, 3 – вольтметр средних значений Ф5053, 4 – безындуктивный резистор, 5 – соленоид, 6 – пробирка с нагревателем, 7 – вольтметр GDM-8246. 8 – термопара. 9 – выходные клеммы ЛАТРа

Связь между термо-ЭДС ε и мощностью тепловыделения Q в пробирке с жидкостью определялась в калибровочных опытах. С этой целью вместо магнитной жидкости в пробирку помещался электронагреватель, изготовленный из радиотехнических резисторов, а оставшийся объём заполнялся глицерином. Мощность Q , выделяемая электронагревателем в пробирке рассеивалась через её стенки, приводя к появлению термо-ЭДС, которая фиксировалась по достижении стационарного распределения температуры. Для каждого из использованных значений силы тока I строились экспериментальные зависимости $\varepsilon(Q)$ и производилась линейная аппроксимация данных по методу наименьших квадратов (рис. 2). Как и следовало ожидать, в режиме молекулярной теплопроводности $\varepsilon(Q)$ хорошо описывается линейной зависимостью.

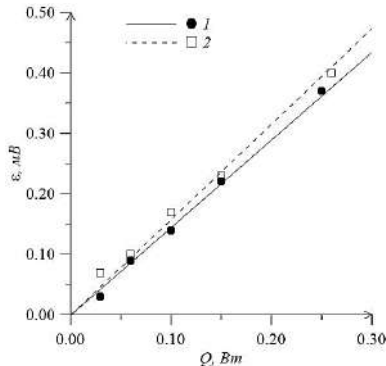


Рис. 2. Калибровочный график. ЭДС термопары в зависимости от мощности электронагревателя для двух значений силы тока в соленоиде: 0.19 А (1) и 0.34 А (2). Точками обозначены экспериментальные значения, прямыми – линейная аппроксимация

После построения градуировочных графиков нагреватель и глицерин заменялись магнитной жидкостью равного объёма. Так как для измерения силы тока в соленоиде последовательно с ним был включён безындуктивный резистор сопротивлением $R = 1.05$ Ом, напряжение U на котором измерялось вольтметром средних значений Ф5053, формула для расчёта χ_2 , следующая из (2), принимала вид:

$$\chi_2 = \frac{4QR^2}{\mu_0 \pi^3 \nu \alpha^2 U^2}, \quad (3)$$

где ν – тактовая частота сигнала генератора ГЗ-112/1, V – объём жидкости. Температура магнитной жидкости в пробирке измерялась дополнительной медь-константановой термопарой. Горячий спай находился в жидкости, а холодный – в сосуде с тающим льдом. ЭДС термопары пересчитывалась в значения температуры согласно [7]. Температура жидкости при измерениях достигала 34–43 °С.

Контрольные измерения мнимой части динамической восприимчивости в зависимости от частоты ν и температуры t проводились при помощи моста взаимной индуктивности [2, 5]. Для каждой из ранее использованных частот зондирующего поля строились контрольные зависимости $\chi_2^{\text{кон}}(t)$ и в диапазоне температур 27–53 °С аппроксимировалась линейными функциями по методу наименьших квадратов. На полученные графики накладывались результаты косвенных (по тепловыделению) измерений мнимой восприимчивости χ_2 (рис. 3).

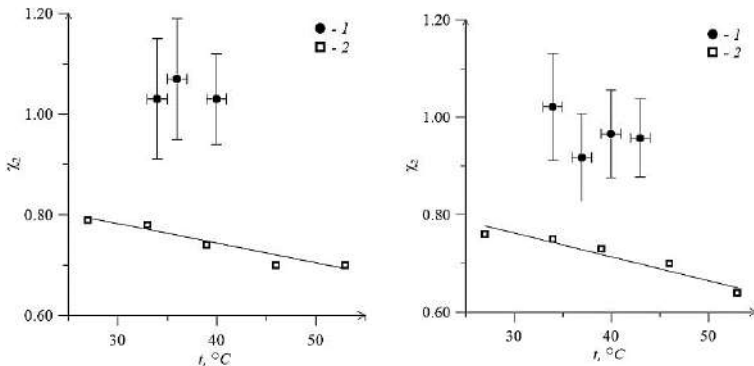


Рис. 3. Мнимая часть динамической восприимчивости в зависимости от температуры магнитной жидкости при частотах зондирующего поля 10 и 12 кГц соответственно. 1 – результаты измерений по тепловыделению, 2 – мостом взаимной индуктивности. Прямыми показана линейная аппроксимация результатов полученных на мосте

Как видно из графиков, представленных на рис. 3 мнимая часть динамической восприимчивости, рассчитанная по тепловыделению в магнитной жидкости, оказалась на 20–30% выше измеренной мостом. Аналогичное отклонение наблюдалось на частотах 14 и 16 кГц. Результат выглядит неожиданным, так как опыты по тепловыделению проводились при повышенных амплитудах зондирующего поля (до 1.3 кА/м). В этих условиях следовало бы ожидать уменьшения динамической восприимчивости, поскольку с ростом параметра Ланжевена уменьшается равновесная восприимчивость. Результат оказался противоположным. Наша рабочая версия, объясняющая это систематическое расхождение, основана на присутствии в магнитной жидкости большого числа многочастичных кластеров с сильной корреляцией магнитных моментов и преобладанием замкнутых магнитных цепей, аналогично тому, как это было рассмотрено ранее в [8]. Перемагничивание большого кластера за счёт его механического вращения невозможно из-за большого времени броуновской релаксации и повышенной частоты поля, а переориентация магнитных моментов внутри кластера требует преодоления дополнительных потенциальных барьеров. Увеличение амплитуды зондирующего поля в этих условиях повышает вероятность преодоления барьеров и увеличивает динамическую восприимчивость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112. № 3. С. 427–458.
2. Лахтина Е. В., Пшеничников А. Ф. Дисперсия магнитной восприимчивости и микроструктура магнитной жидкости. // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 3. С. 1–11.
3. Rosensweig R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // JMMM. 2002. Vol. 252. P. 370–374.
4. Стародубцев Ю. Н. Магнитомягкие материалы. Энциклопедический словарь-справочник. М.: Техносфера, 2011. 664 с.
5. Пшеничников А. Ф. Мост взаимной индуктивности для анализа магнитных жидкостей. // Приборы и техника эксперимента. 2007. № 4. С 88–93.
6. Ivanov A.O., Kantorovich S.S., Zverev V.S., et al. Temperature-dependent dynamic correlations in suspensions of magnetic nanoparticles in a broad range of concentrations: combined experimental and theoretical study // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18. P. 18342–18352.
7. ГОСТ Р 8.585 Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. М.: Издательство стандартов 2002. 82 с.
8. Райхер Ю.Л., Пшеничников А.Ф. Динамическая восприимчивость концентрированных магнитных жидкостей // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. Вып. 3, С. 109–111.

МЕТОД ОБРАТНЫХ КРИВЫХ (НАМАГНИЧЕННОСТИ) ПЕРВОГО ПОРЯДКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Добросердова А.Б. ^{1,а}, Смагин Д.А. ^а, Шапочкин В.Э. ^а,

Санчез Ромеро П.А. ^{а,б}, Канторович С.С. ^{а,б}

^аФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Российская Федерация,

^бУниверситет г. Вена, г. Вена, Австрия,

E-mail: Alla.Dobroserdova@urfu.ru¹

Аннотация: В настоящем исследовании мы рассматриваем различные модели магнитоактивных эластомеров. Простейший случай – магнитоактивные эластомеры с магнитными частицами, перемещения которых ограничены. Также мы рассматриваем эластомеры с ограничениями на перемещение и вращение магнитных частиц. Мы можем использовать метод обратных кривых первого порядка при изучении магнитоактивных эластомеров без известной микроструктуры. Когда в экспериментах отсутствует информация о микроструктуре, диаграммы распределения обратных кривых первого порядка могут дать некоторую информацию о ней. Очень удобно использовать метод обратных кривых первого порядка в компьютерных экспериментах, так как мы можем найти соответствие между полученной диаграммой и микроструктурой.

Ключевые слова: магнитоактивные эластомеры, намагниченность, обратные кривые первого порядка, распределение обратных кривых первого порядка, компьютерное моделирование.

THE FIRST ORDER REVERSAL (MAGNETISATION) CURVES METHOD FOR THE STUDY OF MAGNETIC PROPERTIES OF MAGNETOACTIVE ELASTOMERS

Dobroserdova A.B. ^{1,а}, Smagin D.A. ^а, Shapochkin V.E. ^а, Sanchez Romero

P.A. ^{а,б}, Kantorovich S.S. ^{а,б}

^аUral Federal University, Ekaterinburg, the Russian Federation,

^бUniversity of Vienna, Vienna, Austria

E-mail: Alla.Dobroserdova@urfu.ru¹

Abstract: In this research we consider different models of magnetoactive elastomers. The simplest case is magnetoactive elastomers with magnetic particles translations of which are constrained. Also we consider the elastomers with constraints on translations and rotations of magnetic particles. We can use the first order reversal curves (FORCs) method during the study of magnetic elastomers without a known microstructure. When it is no data about a microstructure in experiments, the FORCs diagrams can provide some information about it. It is convenient to use the FORCs method in computer simulations because we can find the correspondence between an obtained diagram and microstructure.

Key words: magnetoactive elastomers, magnetisation, first order reversal curves, first order reversal curves distribution, computer simulations.



ДОБРОСЕРДОВА Алла Борисовна окончила магистратуру математико-механического факультета Уральского федерального университета, кандидат физико-математических наук, тема кандидатской диссертации – «Математическое моделирование самодиффузии в магнитных жидкостях». Имеет более 50 публикаций, из которых 8 научных статей в реферируемых журналах, 3 статьи в сборниках научных трудов. В настоящее время работает научным сотрудником и доцентом. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась стипендиями правительства РФ и губернатора Свердловской области для аспирантов, грантами УрФУ для аспирантов, грантом РФФИ для молодых ученых.



СМАГИН Дмитрий Александрович в 2018 году окончил бакалавриат Института естественных наук и математики Уральского федерального университета по направлению «Прикладная информатика».



ШАПОЧКИН Владимир Эдуардович в 2018 году окончил бакалавриат Института естественных наук и математики Уральского федерального университета по направлению «Прикладная информатика».



САНЧЕЗ Ромеро Педро Антонио работает постдоком в Университете г. Вена, получил степень PhD. Имеет более 25 научных статей в ведущих рецензируемых журналах. Занимается компьютерным моделированием физических систем.



КАНТОРОВИЧ Софья Сергеевна в 2004 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: "Цепочечные агрегаты в полидисперсных магнитных жидкостях". В настоящее время работает доцентом-исследователем на кафедре теоретической и математической физики ИЕНиМ УрФУ. Имеет более 50 научных статей в ведущих реферируемых журналах. Научно-исследовательская работа неоднократно поощрялась грантами РФФИ для молодых ученых, грантами Президента РФ для молодых кандидатов наук и другими фондами.

Введение

Магнитные эластомеры представляют собой системы из магнитных частиц, распределенных в немагнитной эластичной матрице. Магнитные частицы имеют размер от нескольких нанометров до нескольких микрометров и обладают собственными магнитными моментами. При

математическом моделировании таких систем магнитный момент дипольных частиц может быть представлен в виде вектора, величина которого постоянна, а направление зависит от внутренней структуры частицы и направления внешнего магнитного поля.

Системы, состоящие из таких твердых магнитных коллоидных частиц, внедренных внутрь эластичной матрицы из сшитых полимеров, могут быть взяты за основу для важного класса смарт-материалов, формой, механическим и реологическим поведением которых наряду с их физическими свойствами можно управлять внешним магнитным полем [1–3].

Магнитный отклик и самоорганизация внедренных магнитных частиц связаны со структурными свойствами полимерной матрицы. Такие системы обладают свойствами очень быстрого и сильного отклика на внешнее стимулирование, обратимой деформации, контролируемой эластичности и анизотропного поведения, что представляет большой интерес в области технологических применений. Так, данные системы можно использовать для дизайна адаптивных демпфирующих устройств, вибрационных приводов, жестких настраиваемых креплений, мягких силовых приводов и микроманипуляторов, датчиков силы и искусственных мышц [4–10].

Теоретическая модель

Взаимодействие между двумя частицами, обладающими магнитными моментами, можно точно описать потенциалом магнитного диполь-дипольного взаимодействия [11]:

$$U_{dd}(i, j) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\langle \vec{m}_i, \vec{m}_j \rangle}{|\vec{r}_{ij}|^3} - 3 \frac{\langle \vec{m}_i, \vec{r}_{ij} \rangle \langle \vec{m}_j, \vec{r}_{ij} \rangle}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right),$$

где \vec{m}_i и \vec{m}_j – магнитные моменты i -ой и j -ой частиц соответственно, \vec{r}_{ij} – вектор, соединяющий центры i -ой и j -ой частиц, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гс/м – магнитная проницаемость вакуума.

Взаимодействие магнитной частицы с внешним магнитным полем можно описать энергией Зеемана:

$$U_H(i) = -\langle \vec{m}_i, \vec{H} \rangle,$$

где \vec{H} – однородное внешнее магнитное поле.

Потенциал Вика-Чендлера-Андерсена [12] описывает короткодействующее отталкивание между магнитными частицами:

$$U_{WCA}(i, j) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}|} \right)^6 \right] + \varepsilon, & |\vec{r}_{ij}| \leq r_c, \\ 0, & |\vec{r}_{ij}| > r_c, \end{cases}$$

где σ – характерный диаметр частицы, ε соответствует энергетической шкале стерических взаимодействий, $r_c = 2\frac{1}{6}\sigma$ – расстояние, на котором

принято «обрезать» потенциал Леннард-Джонса [13]. Потенциал Вика-Чендлера-Андерсена используется для описания отталкивания типа «мягкие сферы».

Эластичная матрица представляется упругим взаимодействием: магнитные частицы моделируются с прикрепленными к ним пружинками. Упругое взаимодействие определяется по типу классического гармонического потенциала:

$$U_c(r) = \frac{1}{2}Kr^2,$$

где K – жесткость пружинки, r – расстояние между концами пружинки. В работе рассматриваются несколько моделей магнитоактивных эластомеров с ограничениями как только на перемещение магнитных частиц, так и на их перемещение и вращение.

Модель М1 магнитоактивных эластомеров

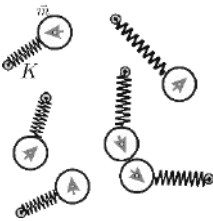


Рис. 1. Модель М1 магнитоактивных эластомеров

Самая простая модель магнитоактивных эластомеров заключается в моделировании магнитных частиц с одной прикрепленной к ним пружинкой. Эта модель обозначена как модель М1. Как показано на рис. 1, один конец пружинки крепится к центру дипольной частицы, а второй – к специально созданной в пространстве «точке крепления» (далее кавычки будут опущены), соответствующей равновесному положению магнитной частицы.

В рамках модели М1 эластичная матрица ограничивает только перемещение магнитных частиц. Наличие пружинки, прикрепленной к магнитной частице, никак не сказывается на ее вращении.

Модель М2 магнитоактивных эластомеров

Следующий шаг моделирования магнитных эластомеров заключается в разработке модели с ограничением на вращение дипольной частицы. Для этого была рассмотрена модель М2, в рамках которой предполагается наличие двух пружин у каждой магнитной частицы, эта модель схематично представлена на рис. 2.

При рассмотрении модели M2 у магнитной частицы создаются две точки крепления, которые располагаются на заданном расстоянии от центра магнитной частицы на одной прямой, направляющим вектором которой является магнитный момент частицы, таким образом, чтобы они были расположены по разные стороны от магнитной частицы. На поверхности частицы создаются виртуальные частицы, которые являются проекциями точек крепления на частицу. Один конец пружинки крепится к точке крепления, а второй – к виртуальной частице на поверхности магнитной частицы.

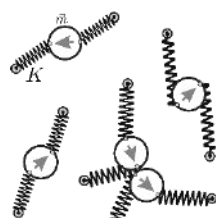


Рис. 2. Модель M2 магнитоактивных эластомеров

Модель M3 магнитоактивных эластомеров

В рамках модели M1 эластичная матрица ограничивает только передвижение магнитной частицы, в то время как модель M2 учитывает ограничения перемещения и вращения дипольных частиц. Однако две пружинки не способны в достаточной мере исключить вращение магнитной частицы, поэтому была высказана идея об увеличении числа прикрепленных пружин, чтобы уменьшить вращение диполя в пространстве. При увеличении числа пружин на одну мы получим три пружинки, три точки крепления концов которых будут лежать в одной плоскости, чего не достаточно для уменьшения вращения. Поэтому в рамках модели M3, как можно увидеть на рис. 3, рассматриваются четыре пружинки у каждой магнитной частицы, точки крепления концов которых лежат в вершинах правильного тетраэдра и отстоят от центра дипольной частицы на заданном расстоянии. На поверхности магнитной частицы создаются виртуальные точки для крепления противоположных концов пружин таким образом, что эти точки лежат на прямой, соединяющей точку крепления и центр диполя. Так, виртуальные точки на поверхности магнитной частицы также лежат в вершинах правильного тетраэдра, но меньшего размера.

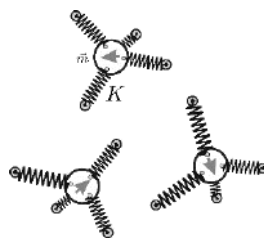


Рис. 3. Модель M3 магнитоактивных эластомеров

Компьютерное моделирование магнитоактивных эластомеров

Компьютерные эксперименты проводятся в программной среде ESPResSo [14-16], которая представляет собой пакет программ для исследования физических, химических и молекулярно-биологических систем с помощью метода молекулярной динамики. Важно отметить, что

никакая микроструктура не закладывается на начальном этапе компьютерного эксперимента, положение всех частиц и магнитных моментов определяется случайным образом.

На первом шаге компьютерного моделирования необходимо получить кривые намагнитченности рассматриваемых систем. Значение внешнего магнитного поля H_{max} соответствует выходу кривой намагнитченности на насыщение. Отрезок $[-H_{max}, H_{max}]$ можно разделить на 100 равных промежутков. Точки деления отрезка и будут значениями внешнего магнитного поля при выполнении компьютерного моделирования. Диаметр разбиения – это шаг по полю H_{step} . Изначально величина внешнего магнитного поля будет увеличиваться на шаг по полю H_{step} от нуля до значения H_{max} , после этого значения поля будут уменьшаться на величину H_{step} до значения, равного $-H_{max}$, а затем значение поля снова будет увеличиваться до значения H_{max} . Вычислив в каждой точке поля значение намагнитченности, мы получим кривую намагнитченности рассматриваемой системы.

Обратные кривые намагнитченности первого порядка начинают моделироваться с точек внешнего магнитного поля $H \in [-H_{max}, H_{max}]$, расположенных на сегменте основной кривой намагнитченности при движении от максимального магнитного поля к минимальному, заключительным значением внешнего магнитного поля является H_{max} .

Зная обратные кривые первого порядка, можно найти их распределение, используя метод, описанный в работах К. Пайка [17]. Распределение обратных кривых первого порядка находится с помощью следующей смешанной второй производной:

$$\rho(H_a, H_b) \equiv - \frac{\partial^2 M(H_a, H_b)}{\partial H_a \partial H_b}, \quad H_b \geq H_a,$$

где $H_a \in [-H_{max}, H_{max}]$ – это обратное внешнее магнитное поле, начи-

ная с которого строится обратная кривая намагнитченности, $H_b \in (H_a, H_{max}]$ – значение текущего магнитного поля, для которого вычисляется значение намагнитченности, $M(H_a, H_b)$ – значение намагнитченности на обратной кривой, начинающейся с обратного поля H_a , в точке H_b . На рис. 4 схематично представлена обратная кривая

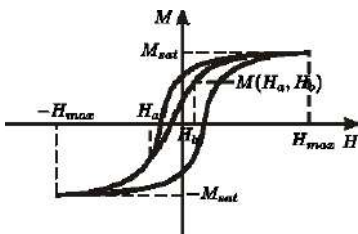


Рис. 4. Обратная кривая намагнитченности первого порядка

представлена обратная кривая намагнитченности первого порядка. Обозначение M_{sat} на этом рисунке соответствует намагнитченности насыщения.

После этого удобно преобразовать координаты для перехода $\rho(H_b, H_a)$ к $\rho(H_c, H_u)$ следующим образом:

$$H_c \equiv \frac{H_b - H_a}{2}, \quad H_u \equiv \frac{H_b + H_a}{2}.$$

Величина $H_c \in [0, H_{max}]$ представляет собой коэрцитивность частиц, а величина $H_u \in [-H_{max}, H_{max}]$ – локальное поле взаимодействия. Диаграммы распределения обратных кривых намагниченности первого порядка будут строиться в координатах (H_c, H_u) . Переход от координат $\rho(H_b, H_a)$ к координатам $\rho(H_c, H_u)$ соответствует повороту диаграммы на угол $\frac{3\pi}{4}$ по часовой стрелке.

Исследования с помощью данной методики успешно проводились в рамках работ [18-20].

Основные результаты и выводы

Кривые намагниченности всех исследуемых систем имеют форму гистерезиса. Однако следует отметить, что гистерезис, наблюдаемый в системах, является динамическим.

В рамках модели М1 были рассмотрены монодисперсные системы с различными значениями жесткостей пружин. На рис. 5 представлено

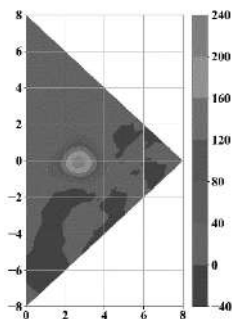


Рис. 5. Диаграмма распределения обратных кривых намагниченности первого порядка

распределение обратных кривых намагниченности первого порядка. Горизонтальная ось соответствует значениям коэрцитивного поля H_c , вертикальная – локальному полю взаимодействия H_u . Данная диаграмма построена для монодисперсной модели М1 с магнитными частицами, имеющими магнитный момент $|\vec{m}| = 2$, к которым прикрепляются пружинки, жесткости которых распределяются по нормальному закону на отрезке $K \in [5, 10]$. На диаграмме виден пик, соответствующий скачку намагниченности. Расположение пика соответствует достаточно большому значению коэрцитивного поля, что говорит о большом значении коэрцитивности магнитных частиц. Это означает, что для изменения магнитного отклика такой системы необходимо приложить сильное магнитное поле.

При увеличении жесткостей пружин в монодисперсных моделях М1 на диаграммах наблюдается сдвиг пика в левую сторону, то есть в область с меньшим значением коэрцитивных полей. Это означает, что для

изменения магнитного отклика систем с большими значениями жесткостей пружин требуется приложить магнитное поле с меньшей интенсивностью.

В рамках монодисперсных моделей М2 рассматривались системы с различными значениями магнитного момента дипольных частиц. При моделировании данной системы нельзя использовать значения для жесткостей пружин такими же, как в рамках модели М1, поскольку для этих значений петля гистерезиса наблюдаться не будет. Значения жесткостей пружин для модели М2 существенно ниже. Для таких систем с увеличением магнитного момента на диаграмме наблюдается сдвиг пика в область с большими значениями коэрцитивного поля. Кроме того, следует отметить, что пик для магнитных эластомеров с магнитными частицами, обладающими меньшим магнитным моментом, более вытянут вдоль оси коэрцитивного поля.

В рамках модели М3 также рассматривались системы с различными значениями магнитного момента. При анализе полученных данных было выявлено следующее. С ростом значения магнитного момента дипольной частицы наблюдается увеличение ширины петли гистерезиса кривой намагниченности, что означает увеличение коэрцитивной силы магнитных частиц. При этом пик диаграммы распределения обратных кривых намагниченности первого порядка также сдвинулся в область больших значений коэрцитивной силы. Таким образом, можно заключить, что для изменения магнитного отклика систем, состоящих из магнитных частиц с большим значением магнитного момента, необходимо приложить более сильное внешнее магнитное поле.

При увеличении жесткости пружин в моделях М3, то есть при увеличении эластичности матрицы, ширина петли гистерезиса становится уже и наблюдается сдвиг пика диаграммы распределения обратных кривых намагниченности первого порядка в область слабых коэрцитивных полей. Это соответствует тому, что для изменения магнитного отклика нужно приложить слабые магнитные поля. Также следует отметить, что для систем с большей жесткостью пружин пик диаграммы сильнее вытянут вдоль оси коэрцитивной силы. Кроме того, можно заметить, что растяжение пика диаграммы распределения обратных кривых намагниченности первого порядка вдоль оси локального поля взаимодействия становится заметно больше для систем с большей жесткостью пружин.

В рамках моделей М1 и М2 также были бидисперсные системы магнитных эластомеров.

По результатам исследования бидисперсных моделей М1 можно сделать следующие выводы. При увеличении объемной доли мелких частиц наблюдается рост ширины гистерезиса, что означает увеличение

коэрцитивной силы. При этом пик диаграммы распределения обратных кривых намагниченности первого порядка также сдвигается в область больших значений коэрцитивного поля. Значит, для систем с преобладанием мелких частиц необходимо приложить более сильное внешнее магнитное поле для изменения магнитного отклика системы.

При увеличении жесткости пружин при рассмотрении бидисперсных моделей М1 можно отметить сужение петли гистерезиса и сдвиг пика диаграммы распределения обратных кривых намагниченности первого порядка в область слабых коэрцитивных полей. Это соответствует тому, что для изменения магнитного отклика нужно приложить слабые магнитные поля.

При переходе к исследованию бидисперсных магнитных эластомеров, моделируемых с помощью модели М2, можно заметить следующую особенность. Для достижения насыщения кривой намагниченности необходимо приложить более сильные магнитные поля. При этом ширина гистерезиса практически не отличается, однако, гистерезис выглядит заметно уже в масштабах исследуемых полей. Можно отметить, что чем ниже значения жесткостей пружин, тем шире петля гистерезиса. При уменьшении жесткости пружины пик диаграммы распределения обратных кривых намагниченности первого порядка сдвигается в область больших значений коэрцитивной силы. То есть для изменения магнитного отклика таких систем требуется прикладывать более сильные магнитные поля.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 3.1438.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Filipcsei G. Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites / G. Filipcsei // *Oligomers – Polymer Composites – Molecular Imprinting* / G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilágyi, and M. Zrínyi. – Berlin, 2007. – PP. 137–189.
2. Thévenot J. Magnetic responsive polymer composite materials / J. Thévenot, H. Oliveira, O. Sandre, and S. Lecommandoux // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – PP. 7099–7116.
3. Odenbach S. Microstructure and rheology of magnetic hybrid materials / S. Odenbach // *Arch. Appl. Mech.* – 2016. – Vol. 86. – PP. 269–279.^[1, SEP]
4. Carlson J. D. MR fluid, foam and elastomer devices / J. D. Carlson J.D. and M. R. Jolly // *Mechatronics.* – 2000. – Vol. 10. – PP. 555–569
5. Deng H.-X. Development of an adaptive tuned vibration absorber with magnetorheological elastomer / H.-X. Deng, X.-L. Gong, and L.-H. Wang // *Smart Mater. Struct.* – 2006. – Vol. 15, № 5. – PP. N111.
6. Sun T. L., G. X. L. J. W. Q. L. J. F. Study on the damping properties of magnetorheological elastomers based on cis-polybutadiene rubber / G. X. L. J. W. Q. L. J. F. Sun, T. L., et al. // *Polym. Test.* — 2008. — V. 27. — PP. 520–526.
7. Li W. Research and Applications of MR Elastomers / W. Li and X. Zhang // *Recent Patents on Mechanical Engineering.* – 2008. – Vol. 1. – PP. 161–166.

8. Böse H. Soft magnetorheological elastomers as new actuators for valves / H. Böse, R. Rabindranath, and J. Ehrlich // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 2012. – Vol. 23, № 9. – PP. 989–994.
9. Li W. H. Magnetorheological Elastomers and Their Applications / W. H. Li // *Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks* / W. H. Li, X. Z. Zhang, and H. Du. – Berlin, 2013. – Vol. 11. – PP. 357–374.
10. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices / Y. Li, J. Li, W. Li, and H. Du // *Smart Mater. Struct.* – 2014. – Vol. 23, № 12. – PP. 123001.
11. Парселл, Э. Берклевский курс физики / Э. Парселл – М.: Наука, 1983. – Т. II. Электричество и магнетизм.
12. Weeks, J. D. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids / J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen // *J. Chem. Phys.* – 1971. – V. 54. – PP. 5237–5247.
13. Lennard-Jones, J. E. On the determination of molecular fields / J. E. Lennard-Jones // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1924. – V. 106. – PP. 441–462.
14. Extensible Simulation Package for Research on Soft matter systems. – Mode of access <http://espressomd.org>.
15. ESPResSo 3.1 – Molecular Dynamics Software for Coarse-Grained Models / A. Arnold, O. Lenz, S. Kesselheim et al. // *Meshfree Methods for Partial Differential Equations VI* / ed. by M. Griebel, M. A. Schweitzer. – V. 89 of Lecture Notes in Computational Science and Engineering. – Springer, 2013. – PP. 1–23.
16. ESPResSo – An Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems / H. J. Limbach, A. Arnold, B. A. Mann, C. Holm // *Computer Physics Communications.* – 2006. – V. 174, N. 9. – PP. 704–727.
17. Pike Ch. R., R. A. P. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves / R. A. P. Pike, Ch. R., K. L. Verosub // *Journal of Applied Physics.* — 1999. — V. 85. — P. 6660.
18. Harrison, R. J. FORCinel: An improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing / R. J. Harrison, J. M. Feinberg // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* — 2008. — V. 9, N. 5. — P. Q05016.
19. Linke J. M., B. D. Y. First-order reversal curve analysis of magnetoactive elastomers / B. D. Y. Linke, J. M., S. Odenbach // *RSC Advances.* — 2016. — V. 6. — PP. 100407–100416.
20. Vaganov M. V., L. J. O. S. Model FORC diagrams for hybrid magnetic elastomers / L. J. O. S. Vaganov, M. V., Y. L. Raikher // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* — 2017. — V. 431. — PP. 130–133.

СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КВАЗИСФЕРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ ОДНОДОМЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Кузнецов А.А.^{1,2}

¹Институт механики сплошных сред УрО РАН, ПФИЦ УрО РАН,
ул. Ак. Королева 1, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева 15, Пермь, Россия
E-mail: kuznetsov.a@icmm.ru

Аннотация: Магнитная сила, действующая на сферический кластер однодоменных наночастиц в слабом магнитном поле с постоянным градиентом, была исследована численно с помощью метода ланжевендовской динамики. Наночастицы были распределены в объеме кластера случайно и равномерно. При моделировании учитывалось диполь-дипольное взаимодействие между всеми парами наночастиц в системе. Моделирование показало, что если полное число частиц в кластере остается постоянным, магнитная сила уменьшается с увеличением концентрации частиц, что связано с возникающим внутри кластера размагничивающим полем. Рассчитанные значения силы с большой точностью удалось описать в рамках модифицированной теории среднего поля, которая ранее успешно использовалась для описания различных дипольных сред.

Ключевые слова: магнитная микросфера, магнитный нанокластер, магнитофорез, ланжевендовская динамика.

STATIC AND DYNAMIC MAGNETIC PROPERTIES OF QUASI-SPHERICAL CLUSTERS OF SINGLE-DOMAIN NANOPARTICLES

Kuznetsov A.A.^{1,2}

¹Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, PFRC UB RAS, Ac. Koroleva
1, Perm, Russia

²Perm State University, Bukireva 15, Perm, Russia
E-mail: kuznetsov.a@icmm.ru

Annotation: Magnetic force acting on a rigid spherical cluster of single-domain nanoparticles in a constant-gradient weak magnetic field is investigated numerically using the Langevin dynamics simulation method. Nanoparticles are randomly and uniformly distributed within the cluster volume. They interact with each other via long-range dipole-dipole interactions. Simulations reveal that if the total amount of particles in the cluster is kept constant, the force decreases with increasing nanoparticle concentration due to the demagnetizing field arising inside the cluster. Numerically obtained force values with great accuracy can be described by the modified mean field

theory, which was previously successfully used for the description of various dipolar media.

Key words: magnetic microsphere, magnetic nanocluster, magnetophoresis, Langevin dynamics.



КУЗНЕЦОВ Андрей Аркадьевич окончил Пермский государственный национальный исследовательский университет в 2012 году. В 2016 году защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. Имеет 7 статей в иностранных журналах, индексируемых WoS и Scopus. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами Фонда Содействия Инновациям и РФФ.

1. Введение

Магнитная микросфера (ММ) – композитный объект, состоящий из магнитных наночастиц, встроенных в сферическую полимерную матрицу [1, 2]. Наночастицы могут быть однородно распределены в объеме ММ, размещены на её поверхности либо сосредоточены в её центре. Характерные линейные размеры ММ обычно лежат в диапазоне 0.1-10 мкм. ММ имеют много потенциальных приложений в медицине и в сфере биотехнологий. Примерами таких приложений являются магнитная клеточная сепарация [3], направленная доставка лекарств [4] и магнитные твизеры для исследования механических свойств биомолекул [5]. Физической основой большинства приложений ММ является явление магнитофореза, т.е. направленное движение ММ под действием неоднородного магнитного поля. В настоящей работе проводится численное и аналитическое исследование того, как микроструктура ММ влияет на её магнитофоретическое движение.

2. Постановка задачи

ММ моделируется как кластер из N одинаковых сферических магнитных наночастиц. Диаметр d наночастиц достаточно мал ($d \sim 10$ нм), чтобы их можно было рассматривать как однодоменные. Каждая частица имеет магнитный момент μ , который может свободно вращаться внутри тела частицы, $\mu = \nu M_s$, где $\nu = (\pi/6)d^3$ – объем частицы, M_s – намагниченность насыщения материала частицы. Частицы встроены в немагнитную сферическую матрицу диаметром D , их положения внутри матрицы фиксированы. Пространственное распределение частиц случайно и однородно, перекрытие частиц не допускается. Учитываются диполь-дипольные взаимодействия между частицами. Кластер находится в постоянном неоднородном магнитном поле с градиентом G . Для определенности рассматривается идеальное квадрупольное поле $\mathbf{H} = (Gx, -Gy, 0)$ [6]. Основная задача этого исследования состоит в том, чтобы опре-

делить магнитную силу \mathbf{F}_m , действующую на кластер для заданного расположения центра кластера $\mathbf{R}_c = (X_c, Y_c, Z_c)$. Введем набор подходящих безразмерных параметров. Величину поля можно охарактеризовать так называемым параметром Ланжевена $\zeta = \mu_0 \mu H / k_B T$, где μ_0 – магнитная постоянная, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Параметр Ланжевена представляет собой соотношение зеемановской энергии частицы к тепловой энергии $k_B T$. Советующий вектор может быть записан как $\boldsymbol{\xi} = g(x/d, -y/d, 0)$, где $g = \mu_0 \mu G d / k_B T$ – безразмерный параметр градиента. Интенсивность диполь-дипольных взаимодействий внутри кластера можно охарактеризовать с помощью параметра $\lambda = (\mu_0 / 4\pi) \mu^2 / d^3 k_B T$. Ещё один важный параметр – объемная доля частиц в кластере $\varphi = vN/V = Nd^3/D^3$, где $V = (\pi/6)D^3$ – объем кластера. Обозначение x^* = x/d будет использоваться для безразмерного расстояния.

3. Методы решения

3.1. Ланжевенская динамика

Для точного учета совместного влияния внешнего поля, внутрикластерных взаимодействий и тепловых флуктуаций на поведение системы используется метод ланжевенской динамики. Уравнением Ланжевена, описывающим магнитодинамику однодоменной частицы, является стохастическое уравнение Ландау-Лифшица-Гильберта [7]. Для i -й частицы кластера уравнение может быть записано в следующей безразмерной форме:

$$\frac{d\mathbf{e}_i}{dt^*} = -\frac{1}{2\alpha} \left[\mathbf{e}_i \times \boldsymbol{\xi}_i^{\text{tot}} \right] - \frac{1}{2} \left[\mathbf{e}_i \times \left[\mathbf{e}_i \times \boldsymbol{\xi}_i^{\text{tot}} \right] \right], \quad (1)$$

где $\mathbf{e}_i = \boldsymbol{\mu}_i / \mu$, $t^* = t / \tau_D$, $\tau_D = \mu_0 \mu / 2\alpha \gamma k_B T$, $\gamma = \gamma / (1 + \alpha^2)$, γ_0 – гиромагнитное отношение (в $\text{м} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), α – феноменологический параметр диссипации, $\boldsymbol{\xi}_i^{\text{tot}} = \mu_0 \mu \mathbf{H}_i^{\text{tot}} / k_B T = \boldsymbol{\xi}_i^{\text{det}} + \boldsymbol{\xi}_i^{\text{fl}}$,

$$\boldsymbol{\xi}_i^{\text{det}} = \boldsymbol{\xi}_i + \lambda \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{3\mathbf{r}_{ij}^* (\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}^*)}{r_{ij}^{*5}} - \frac{\mathbf{e}_j}{r_{ij}^{*3}} \right], \quad (2)$$

$$\langle \boldsymbol{\xi}_{i,k}^{\text{fl}}(t^*) \rangle = 0, \quad \langle \boldsymbol{\xi}_{i,k}^{\text{fl}}(t_1^*) \boldsymbol{\xi}_{j,l}^{\text{fl}}(t_2^*) \rangle = \frac{4\alpha^2}{1 + \alpha^2} \delta_{ij} \delta_{kl} \delta(t_1^* - t_2^*), \quad (3)$$

где k и l – компоненты вектора в декартовых координатах, угловые скобки означают среднее значение, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Входные параметры симуляции: N , φ , λ , g и поле в центре кластера $\boldsymbol{\zeta}_c = g(X_c^* \mathbf{e}_x + Y_c^* \mathbf{e}_y)^{0.5}$. В большинстве случаев кластер был закреплен на оси Y , т.е. $X_c = Z_c = 0$. Начальные ориентации магнитных моментов случайны. Положение и ориентация кластера не меняются в процессе симуляции. Мгновенная

сила, действующая на частицу кластера в квадрупольном поле может быть записана как

$$\mathbf{F}_{m,i} = \mu_0 \mu G (e_{i,x}, -e_{i,y}, 0). \quad (4)$$

В состоянии насыщения полная сила, действующая на весь кластер, равна $F_{\text{sat}} = \mu_0 \mu N G$. В поле произвольной величины полная нормированная сила может быть рассчитана как

$$\mathbf{f}_m = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{m,i} \right\rangle}{F_{\text{sat}}} = \frac{1}{N} \left(\left\langle \sum_{i=1}^N e_{i,x} \right\rangle, -\left\langle \sum_{i=1}^N e_{i,y} \right\rangle, 0 \right). \quad (5)$$

3.2. Аналитическое решение

Если градиент поля достаточно мал ($gD^* \ll 1$), кластер может быть рассмотрен как однородно намагниченная парамагнитная частица. В слабом поле, её намагниченность может быть найдена как $M = \chi H$, где χ – начальная восприимчивость кластера. Полный момент кластера равен $m = VM$. Тогда сила, действующая на кластер, равна

$$F_m = \mu_0 (\mathbf{m} \cdot \nabla) \mathbf{H} = \mu_0 \chi V (\mathbf{H} \cdot \nabla) \mathbf{H}. \quad (6)$$

Для квадрупольного поля:

$$\mathbf{f}_m = \frac{\chi \xi_c}{3 \chi_L} \left(\frac{X_c^*}{\sqrt{X_c^{*2} + Y_c^{*2}}}, \frac{Y_c^*}{\sqrt{X_c^{*2} + Y_c^{*2}}}, 0 \right), \quad (7)$$

где $\chi_L = 8\lambda\phi$ – восприимчивость Ланжевена. Для определения восприимчивости кластера можно воспользоваться модифицированной теорией среднего поля (МТСП) [8], согласно которой для сферического образца из суперпарамагнитного материала (в немагнитной среде) справедливо равенство:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + \chi_0 / 3}, \quad (8)$$

$$\chi_0 = \chi_L (1 + \chi_L / 3), \quad (9)$$

где χ_0 – восприимчивость цилиндрического образца, вытянутого вдоль направления внешнего поля (восприимчивость в отсутствие размагничивающих полей).

4. Результаты

Моделирование показало, что сила, действующая на кластер с заданным числом частиц, уменьшается с ростом концентрации ϕ (рис.).

В пределе $\varphi \rightarrow 0$ нормированная сила равна $f_m = \xi_c/3$. С увеличением φ происходит нелинейный спад силы, более выраженный при больших пара-

метрах взаимодействия λ . При $\lambda = 7$ и $\varphi = 0.45$ сила падает почти на порядок. МТСП точно описывает результаты моделирования для всех рассмотренных значений φ и λ и может быть использована для анализа наблюдаемой зависимости силы от концентрации. Полный магнитный момент кластера, как и магнитная сила, пропорциональны величине $\chi V = (\chi/\varphi)V_m$, где $V_m = vN$ – полный объём магнитного материала в кластере. В случае, когда V фиксировано, сила контролируется

восприимчивостью χ , которая является мерой магнитного отклика на единицу объема. Но если фиксировано V_m (а имеет эта ситуации имеет место при моделировании), сила определяется величиной χ/φ , т.е. мерой магнитного отклика на одну частицу. Если пренебречь взаимодействиями между частицами (приближение Ланжевена), восприимчивость определяется ланжевеновской восприимчивостью $\chi = \chi_L$, которая линейно растет с концентрацией φ . В результате для заданного магнитного объёма V_m величина χ/φ (а значит и сила) не зависит от концентрации частиц. Сила в этом приближении всегда равна $F_m = (\xi_c/3)F_{sat} = (8\lambda V_m)\mu_0 G H_c$. Ур. (9) выходит за пределы приближения Ланжевена и учитывает тот факт, что диполь-дипольные взаимодействия между произвольной частицей и ее локальным окружением в среднем помогают частице выравниваться с полем. χ_0 растет квадратично с концентрацией, а χ_0/φ растет линейно. Ур. (8) дополнительно учитывает размагничивающее поле, являющееся дальнедействующим эффектом диполь-дипольных взаимодействий. Это поле, в соответствии с его названием, ослабляет отклик произвольно взятой частицы на внешнее поле. Размагничивающее поле пропорционально восприимчивости χ , которая медленно увеличивается с ростом φ , её рост ограничен сверху асимпто-

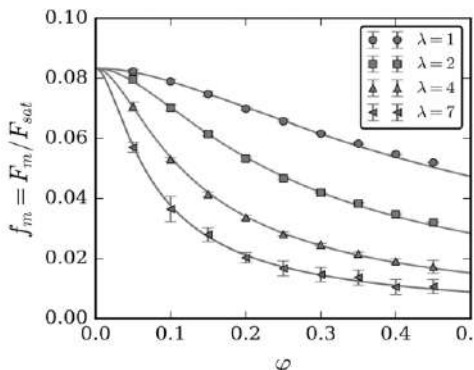


Рис. Нормированная магнитная сила, действующая на кластер, как функция объемной доли частиц в кластере. $\xi_c = 0.25$. Символы – результаты моделирования для $N = 500$ и $g = 0.001$. Различные символы соответствуют различным параметрам диполь-дипольного взаимодействия. Кривые построены с помощью уравнений (7) и (8) для тех же параметров.

той $\chi = 3$. Отклик на одну частицу χ/ϕ при этом гиперболически уменьшается с концентрацией. Для силы при больших концентрациях справедливо выражение $F_m = (\zeta_0/8\lambda\phi) F_{\text{sat}} = (3V_m/\phi) \mu_0 G H_c$.

5. Заключение

В работе сила, действующая на ММ в поле с постоянным градиентом, была рассчитана с помощью метода ланжевеновской динамики. ММ моделировалась как сферический жесткий кластер случайно распределенных однодоменных частиц. Величина приложенного поля оставалась достаточно малой, чтобы намагниченность кластера оставалась линейной функцией поля. Было показано, что если общее число частиц в кластере фиксировано, увеличение концентрации частиц приводит к нелинейному уменьшению силы. Причиной этого является размагничивающее поле внутри кластера, которое ослабляет магнитной отклик частиц и, следовательно, уменьшает средний магнитный момент кластера. Также показано, что кластер может быть успешно представлен как одиночная парамагнитная частица, намагниченность которой подчиняется МТСП. Теория с большой точностью и в широком диапазоне параметров описывает рассчитанные значения магнитной силы.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17-72-10033). Расчёты проводились на кластере «Уран» ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **A. Y. Gervald, I. A. Gritskova, N. I. Prokopov**, Synthesis of magnetic polymeric microspheres // Russ. Chem. Rev. 79 (3) (2010) 219.
2. **O. Philippova, A. Barabanova, V. Molchanov, A. Khokhlov**, Magnetic polymer beads: recent trends and developments in synthetic design and applications // Eur. Polym. J. 47 (4) (2011) 542–559.
3. **M. Zborowski, J. J. Chalmers**, Magnetic cell separation // Elsevier, 2007.
4. **S. Dutz, M. E. Hayden, A. Schaap, B. Stoeber, U. O. Häfeli**, A microfluidic spiral for size-dependent fractionation of magnetic microspheres // J. Magn. Magn. Mater. 324 (22) (2012) 3791–3798.
5. **M. M. van Oene, L. E. Dickinson, F. Pedaci, M. Köber, D. Dulin, J. Lipfert, N. H. Dekker**, Biological magnetometry: torque on superparamagnetic beads in magnetic fields // Phys. Rev. Lett. 114 (21) (2015) 218301.
6. **M. Zborowski, L. Sun, L. R. Moore, P. S. Williams, J. J. Chalmers**, Continuous cell separation using novel magnetic quadrupole flow sorter // J. Magn. Magn. Mater. 194 (1-3) (1999) 224–230.
7. **J. L. Garcia-Palacios, F. J. Lazaro**, Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles // Phys. Rev. B 58 (22) (1998) 14937.
8. **A. O. Ivanov, O. B. Kuznetsova**, Magnetic properties of dense ferrofluids: an influence of interparticle correlations // Phys. Rev. E 64 (4) (2001) 041405

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Полунин В.М., Ряполов П.А., Шельдешова Е.В., Бридский А.В.

Юго-западный государственный университет

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94,

E-mail: polunin-vm1@yandex.ru

Аннотация. В статье рассмотрено исследование вязкоупругих параметров системы на основе столбика магнитной жидкости, ограниченной поверхностью горизонтально трубки из оргстекла, находящейся в поле электромагнита. Столбик магнитной жидкости совершает затухающие колебания. Предложен механизм интерпретации результатов эксперимента с целью определения зависимости вязкости магнитной жидкости от напряженности магнитного поля.

Ключевые слова: магнитная жидкость, вязкость, частота колебаний, коэффициент пондеромоторной упругости, намагниченность насыщения.

THE STUDY OF VISCOELASTIC PARAMETERS OF MAGNETIC FLUIDS IN AN EXTERNAL MAGNETIC FIELD

Polunin V.M., Ryapolov P.A., Shel'deshova E.V., Bridesky A.V.

Southwest State University

305040, Kursk, 50 Let Oktyabrya Street, 94,

E-mail: polunin-vm1@yandex.ru

Abstract. The article deals with the study of viscoelastic parameters of the system based on a column of magnetic fluid bounded by the horizontal surface of a tube of Plexiglas located in the field of an electromagnet. A column of magnetic fluid makes damped oscillations. The mechanism of interpretation of the experimental results to determine the dependence of the viscosity of the magnetic fluid on the magnetic field is proposed.

Key words: magnetic fluid, the viscosity, the oscillation frequency, the ratio of ponderomotive elasticity, magnetization saturation.

Введение

Благодаря возможности управления физическими параметрами, в первую очередь, вязкостью и текучестью, с помощью внешнего магнитного поля, магнитные жидкости (МЖ) получили широкое распространение в различных устройствах по виброгашению, управлению фрикционными характеристиками, амортизаторах и демпферах. Особенный интерес представляет изучение зависимости вязкости МЖ от напряженности внешнего магнитного поля. В большинстве работ для проведения

исследований зависимости вязкости от величины магнитного поля основной приборной базой являлись ротационные реометры Брукфильда, в которых вал, диск или конус вращается в исследуемой жидкости [1-4]. В работе [5] исследованы различные феррожидкости при сдвиговом течении. Проведенные эксперименты показали, что увеличение напряженности магнитного поля приводит к увеличению вязкости жидкости, так называемому магнитовязкому эффекту. Однако, в большинстве амортизирующих устройств на основе МЖ, активный элемент, чаще всего, цилиндр, совершает колебательные движения, в связи с этим особый интерес представляет изучение зависимости вязкости МЖ от напряженности внешнего магнитного поля в подобных системах.

Особенности эксперимента

Для проведения эксперимента была создана установка, подробно описанная в работах [6,7]. Эксперимент проводился по следующей схеме: перед началом проведения эксперимента трубка из оргстекла тщательно закреплялась между полюсами электромагнита ФЛ-1, затем катушка индуктивности, передающая исходящий сигнал на осциллограф GwINSTEK для регистрации колебаний магнитной жидкости, фиксировалась в определенном положении. Щуп тесламетра размещался в пространстве между полюсами электромагнита максимально близко к центру полюса. После это включались источники питания электромагнита, напряжение на катушках увеличивалось до создания в межполюсном пространстве напряженности магнитного поле напряженностью 100 кА/м для заполнения трубки образцом. После получения столбика магнитной жидкости длиной 115 мм. Напряженность поля увеличивалась для создания напряженности поля 200 кА/м. Упругие колебания магнитной жидкости возбуждались путем выдергивания резиновой пробки из свободного конца трубки. При проведении эксперимента для возбуждения колебаний использовалась пробка с отверстием, которое было открыто во время «ввинчивания» ее в трубку, затем отверстие герметично закрывалось, и пробка выдергивалась из трубки, возбуждая тем самым магнитную жидкость. Осциллограмма полученных колебаний записывалась с помощью цифрового осциллографа.

Исследовались образцы магнитного коллоида на основе высокодисперсного магнетита, стабилизированного поверхностно-активным веществом – олеиновой кислотой. В качестве дисперсионной среды – жидкости-носителя – использовался – ундекан и керосин. Объекты исследования были синтезированы в Проблемной научно-исследовательской лаборатории прикладной феррогидродинамики Ивановского государственного энергетического университета и в

лаборатории наномасштабной акустики Юго-Западного государственного университета.

Вязкость образца МЖ измерена на вискозиметре «Brookfield DV2T»; а плотность ρ – при помощи пикнометра. На основе «прямого» метода – путем измерения магнитного потока, пронизывающего длинную трубочку с МЖ, получена кривая намагничивания и значение намагниченности насыщения.

Таблица 1.

Физические параметры образцов

Образец МЖ	ρ , кг/м ³	η , мПа·с	Ms, кА/м
МЖ ундекан Иваново	1227	32,04	42
МЖ керосин Иваново	1245	31,84	40,5
МЖ керосин ЮЗГУ	1580	16,45	56,7

Образцы, полученные в ПНИЛ ИГЭУ, отличаются относительно большей вязкостью.

Теоретическая интерпретация результатов

Выражение (17) в [8] может быть переписано в виде:

$$\pi^3 v^2 \rho b d^2 + b d \sqrt{\pi^7 v^3 \eta \rho} = \mu_0 \frac{\pi d^2}{2} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \right)_{z=b/2}, \quad (1)$$

где μ_0 - магнитная постоянная, M_x и $\frac{\partial H_x}{\partial z}$ - соответственно намагниченность и градиент напряженности магнитного поля в месте расположения основания МЖ-столбика.

В левой части (1) первое слагаемое представляет динамический коэффициент упругости $k_{d\omega}$, второе слагаемое – поправка на движение вязкой жидкости $|\delta_\eta|$, а правая часть - коэффициент пондеромоторной упругости k_p , полученный в [9].

Коэффициент пондеромоторной упругости k_p обусловлен взаимодействием МЖ с неоднородным магнитным полем [10-11].

В работах [12,13] получена поправка к коэффициенту упругости, связанная с течением вязкой жидкости:

$$\delta_\eta = -h_f d \sqrt{\pi^7 v^3 \eta \rho}$$

Однако полученная для δ_η формула дает оценку «сверху» (максимальное по истечении четверти периода значение). Коэффициент вязкой упругости k_η представляет «среднее полупериодное» гармонической функции от максимального значения, т.е. $k_\eta = \frac{2}{\pi} \delta_\eta$. Поэтому:

$$k_\eta = -\frac{2}{\pi} h_f d \sqrt{\pi^7 v^3 \eta \rho}$$

Кроме того, ранее полагалось, что вязкость МЖ не зависит от напряженности магнитного поля. Допуская такую зависимость, совершим замену η на η_H :

$$k_\eta = -2h_f d \sqrt{\pi^5 v^3 \eta_H \rho}$$

Тогда выражение (1) примет вид:

$$\pi^3 v^2 \rho b d^2 + 2b d \sqrt{\pi^5 v^3 \eta_H \rho} = \mu_0 \frac{\pi d^2}{2} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \right)_{z=b/2}, \quad (2)$$

Откуда, учитывая эффективную часть смещающейся поверхности столбика и совершив переход $M_S \rightarrow M_x$, воспользовавшись графиком кривой намагничивания в части зависимости M_x от $1/H$, получим

$$\eta_H = \frac{1}{v^3} \left[\frac{\mu_0 d \cdot M_x}{4b\pi \sqrt{\pi \rho}} \cdot \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} \right)_{z=b/2} - \frac{\sqrt{\pi \rho} \cdot d_{ef}^2 v^2}{2d} \right]^2 \quad (3)$$

Оценка зависимости вязкости от напряженности магнитного поля

Воспользовавшись формулой (3), получим оценку зависимости от напряженности магнитного поля, результаты которой представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Расчетные значения вязкости образцов

Но, кА/м	МЖ ундекан Иваново		МЖ керосин Иваново		МЖ керосин ЮЗГУ	
	v, Гц	η_H , Па·с	v, Гц	η_H , Па·с	v, Гц	η_H , Па·с
200	6,68	0,5439	6,86	0,3378	8,27	0,0324
300	8,82	0,3105	8,4	0,3917	10,02	0,0613
400	9,91	0,4551	9,86	0,3643	11,77	0,0422
500	11,31	0,2344	11	0,2391	12,9	0,0208
600	12,36	0,3209	12,22	0,2655	14,3	0,0270
700	12,89	0,4866	13,13	0,2865	15,57	0,0169
800	14,12	0,4443	13,98	0,3659	16,75	0,0222

Полученные результаты имеют предварительный характер и нуждаются в продолжении экспериментальных и теоретических исследованиях, прежде всего в методическом аспекте. Они рассматриваются нами в качестве дискуссионного материала на конференции.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ. Код проекта 3.2751.2017/ПЧ.

Список литературы

1. Odenbach S., Rylewicz T., Heyen M. A rheometer dedicated for the investigation of viscoelastic effects in commercial magnetic fluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. V.201. P. 198
2. Pop L.M., Odenbach S., Wiedenmann A., Matoussevitch N., Bonnemann H. Microstructure and rheology of ferrofluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005. V.289. P. 303.
3. Nowak J. Wolf D. Odenbach S. A rheological and microscopical characterization of biocompatible ferrofluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. Vol.354. P. 98-104
4. Arantes F.R., Odenbach S. The magnetoviscous effect of micellar solutions doped with water based ferrofluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. T. 390. C. 91-95
5. Pop L.M., Odenbach S. Capillary viscosimetry on ferrofluids // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol.20, N.20
6. Polunin V.M., Ryapolov P.A., Platonov V.B., Sheldeshova E.V., Karpova G.V., Aref'ev I.M. Elasticity of a Magnetic Fluid in a Strong Magnetic Field // *Acoustical Physics*. 2017. Vol. 63. No. 4. pp. 416–423.
7. Shear and oscillations of the magnetic fluid column in a strong magnetic field / V.M. Polunin, S.G. Yemelyanov, P.A. Ryapolov, E.V. Shel'deshova // *Magneto hydrodynamics* 53, 2017, No. 3, pp. 471–481
8. Полуниин В.М., Ряполов П.А., Платонов В.В. и др. Упругость магнитной жидкости в сильном магнитном поле // *Акуст. журн.* 2017. Т. 63. № 4. С. 371-379.
9. Полуниин В.М., Ряполов П.А., Платонов В.В., Кузько А.Е. Свободные колебания магнитной жидкости в сильном магнитном поле // *Акуст. журн.* 2016. Т. 62. № 3. С. 302-307.
10. Odenbach S., (Ed.). *Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids*, Lect. Notes Phys. – Berlin: Springer, 2009. 430 p.
11. Polunin V. M., Storozhenko A.M. and Ryapolov P.A. *Mechanics of liquid nano- and micro-dispersed magnetic media.* – New York – London: CRC Press, CISP, 2017. P. 210.
12. Polunin V. *Acoustics of nanodispersed magnetic fluids.* London–New York: CRC Press, CISP, 2015. 472 p.
13. Полуниин В.М., Боев М.Л., Мьо Мин Тан, Карпова Г.В., Рослякова Л.И. Упругие свойства магнитной жидкости с воздушной полостью, удерживаемой силами левитации // *Акуст. журн.* 2013. Т. 59. № 1. С. 63–69.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Морозов Н.А., Арефьев И.М., Пискарев К.П.

ФГБОУВО «Ивановский государственный энергетический университет
имени В.И. Ленина», Иваново, Российская Федерация
E-mail: elmash@em.ispu.ru

Аннотация. Техническое применения магнитных жидкостей в технических устройствах связано с интенсивным воздействием на них разных физических полей и механически. Исследование способности магнитных жидкостей противостоять этим воздействиям всегда актуально.

Ключевые слова: магнитная жидкость, механическое воздействие, кривые намагничивания, гистограммы, дисперсный состав.

INFLUENCE OF MECHANICAL EFFECT ON DISPERSE COMPOSITION OF MAGNETIC FLUIDS

Morozov N.A., Arefyev I.M., Piskarev K.P.

Ivanovo State Power University, Ivanovo, Russian Federation,
E-mail: elmash@em.ispu.ru

Abstract. Technical use of magnetic fluids in technical devices it is connected with intensive impact on them of different physical fields and mechanically. The research of ability of magnetic fluids to resist to these influences is always relevant.

Keywords: magnetic fluid, mechanical influence, magnetization curves, histograms, disperse composition.



МОРОЗОВ Николай Александрович работает в ИГЭУ с декабря 1966 года после окончания ИЭИ. Под руководством Д.В. Орлова подготовил и защитил в 1973 году кандидатскую диссертацию по исследованию вакуумных жидкометаллических уплотнений. Имеет более 130 научных публикаций, в том числе 4 авторских свидетельства, 8 патентов на изобретения, 4 монографии. Область научных интересов – магнитожидкостные устройства. Работает доцентом кафедры электромеханики ИГЭУ. Работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами РФФИ и Минобрнауки РФ.



АРЕФЬЕВ Игорь Михайлович – заведующий проблемной научно-исследовательской лабораторией прикладной феррогидродинамики (ПНИЛ ПФГД) ИГЭУ, доцент. Окончил Ивановский государственный химико-технологический университет в 2006 году. В 2009 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук. Имеет более 100 научных публикаций.

ПИСКАРЕВ Кирилл Петрович магистр, окончил ИГЭУ в 2018 г. Имеет 2 научные публикации.

Состояние вопроса. Техническое применение магнитных жидкостей (МЖ) в технике связано с воздействием на них физических полей в широком диапазоне интенсивности [1]. Особенно часто МЖ подвергаются механическому воздействию. Скорости сдвигового течения в герметизаторах с малыми рабочими зазорами становится критическим для малостабильных МЖ. Магнитное поле удерживает магнитные частицы и усиливает воздействие слоёв жидкости на поверхностно-активное вещество (ПАВ). Нарушение его адсорбционного взаимодействия с поверхностью твёрдых частиц уменьшает устойчивость МЖ. В настоящее время созданы высокоустойчивые к гравитационному и магнитному воздействию МЖ. Однако в высокоскоростных устройствах сдвиг слоёв жидкости достигает $50 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$, активно воздействуя на твёрдую фазу МЖ.

МЖ относятся к псевдопластичным средам, которые структурируются и сохраняют агрегаты в начальной области сдвигового течения. В статическом режиме магнитные частицы образуют структурную сетку. Вязкость МЖ зависит от свойств жидкости-носителя, концентрации дисперсной фазы, значения магнитной индукции поля и скорости сдвига слоёв жидкости.

Постановка задачи. К воздействиям разного вида устойчивы среды с изотропными структурами, то есть для МЖ это соответствует равномерному распределению в жидкости-носителе частиц магнитной фазы практически одинакового размера. Механическое воздействие на жидкие многофазные среды применяют для получения равномерного распределения её составляющих по всему объёму [2]. Однако известны случаи разрушения коллоидных сред, к которым относится МЖ, после механического воздействия. Поэтому следует знать, какой интенсивности механические воздействия опасны для данного типа МЖ, какое действие они оказывают на её свойства, и как интенсивно восстанавливается магнитоуправляемая среда после механического воздействия.

Интенсивное механическое перемешивание МЖ должно изменять её реологические свойства. Кроме этого, разрушение крупных агрегатов, которые всегда присутствуют в МЖ, должно влиять на магнитные и другие свойства МЖ. Изменение гранулометрического состава МЖ можно оценить по кривой намагничивания, параметры которой зависят от наличия агрегатов частиц магнитной фазы и их вида.

Установка механического воздействия на МЖ и порядок проведения эксперимента описаны в [3]. Конические активаторы с возможным возникновением явлений кавитации [2] призваны усилить воздействие на агрегаты в МЖ и способствовать их эффективному разрушению.

Материалы и методы. Применяемые в технике МЖ с объёмной концентрацией магнитной фазы 0,07– 0,20 можно считать парамагнитными средами. Каждая частица магнитной фазы диаметром d_m однодоменная с магнитным моментом m , определяемым намагниченностью материала M_m и объёмом частицы $V_{ч}$, окружена оболочкой поверхностно-активного вещества (ПАВ). Оболочка исключает слипание твёрдых частиц в конгломераты. Однако за счёт магнитного диполь-дипольного взаимодействия [4] магнитные частицы образуют агрегаты различной конфигурации (рис. 1), что подтверждается прямыми наблюдениями за тонкими слоями МЖ и компьютерным моделированием поведения магнитных частиц в жидкой среде [5].

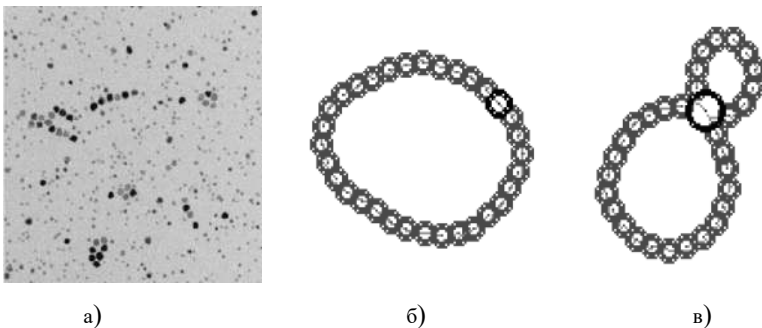


Рис. 1. Виды агрегатов в МЖ при фотографировании тонкого слоя реальной жидкости (а), при моделировании с частицами близкого размера (б) и наличии частиц большого размера

Структура агрегатов может быть различна (рис. 2,а), но наиболее вероятны цепочечные и кольцевые агрегаты разного размера. Длинные цепочечные агрегаты с большой вероятностью переходят в кольцевые структуры. Количество частиц составляет в цепочечных агрегатах от двух до восьми и в кольцевых от четырёх до 15 и более.

Механическому воздействию подвергалась МЖ на основе трансформаторного масла: дисперсная фаза – магнетит, ПАВ – олеиновая кислота. Объёмное содержание твердой фазы φ составляет 0,144, плотность ρ МЖ – 1230 кг/м³, пластическая вязкость η при температуре 25° С – 0,734 Па·с.

Интенсивность механического воздействия постепенно повышалась: время воздействия 10–20–40–60 мин. при частоте вращения активаторов 500–1000–2000 об/мин. Эксперимент проводился один раз в сутки. Кривые намагничивания снимались до и после воздействия для проверки восстановления свойств МЖ.

Исследование механического воздействия на МЖ в поперечном магнитном поле проводилось для частоты вращения активаторов 1000 об/мин. при времени воздействия 20 мин. и токах в катушке намагничивания 0,1–0,2–0,4–1,0 А. Порядок контроля свойств МЖ остался тем же.

Кривые намагничивания снимались баллистическим способом на лабораторной установке намагничивания типа ФЛ-1 с использованием специально разработанной измерительной ячейки. Измеряется разность потокоцепления равных объёмов: один пустой, другой заполнен МЖ. По результатам измерений строится кривая намагничивания МЖ, используемая для гранулометрического анализа состава дисперсной фазы.

Метод гранулометрического анализа состоит в определении объёмной доли магнитных частиц выбранного интервала диаметров в создании магнитных свойств МЖ, проявляющихся в кривой намагниченности. Выбирают доверительный интервал результирующей кривой намагничивания, строят кривую намагниченности для среднего диаметра частиц интервала с заданным шагом изменения магнитной напряжённости и находится число точек, попадающих в доверительную область результирующей кривой. По их количеству определяют долю частиц этого диаметра во всём объёме МЖ. Интервалы размеров выбирают в диапазоне минимального и максимального размера частиц магнитной фазы, которые определяются по формулам [4, 6]:

-максимальный диаметр $d_{m \max}$ частиц

$$d_{m \max} = 3 \sqrt[3]{\frac{18\chi_0 \cdot kT}{\pi \cdot \mu_0 \cdot M_M \cdot M_\infty}}, \quad (1)$$

-минимальный диаметр $d_{m \min}$ частиц

$$d_{m \min} = 3 \sqrt[3]{\frac{6kT \cdot |OA|}{\pi \cdot \mu_0 \cdot M_M}}, \quad (2)$$

где $\chi_0 = M_0/H_0$ – начальная магнитная восприимчивость МЖ, определяемая по начальному участку; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/°К – постоянная Больцмана; T - абсолютная температура, °К; M_∞ – намагниченность МЖ при очень сильных полях; $|OA|$ – отрезок, отсекаемый на оси H^{-1} касательной к начальному участку кривой $M(H^{-1})$, построенной для снятой кривой намагничивания МЖ.

Обработка результатов эксперимента. Для гранулометрического анализа МЖ использовались нормированные интервалы диаметров частиц через 0,1 нм, что существенно упрощает анализ состава частиц в МЖ. После расчёта максимального и минимального диаметров они приравниваются к соответствующему интервалу. Количество интервалов

для каждой кривой намагничивания различно, но сравнение гистограмм заметно упрощается. Сравнительный анализ полученных результатов поможет конкретизировать представление о процессах, происходящих в МЖ при механическом воздействии на неё.

Анализ результатов и выводы. При анализе результатов проведённых экспериментов следует иметь в виду несовершенство методов получения и обработки результатов. Невысокая точность получения кривых намагничивания МЖ, несовершенство метода гранулометрического анализа кривой и возможное малое влияние механического воздействия на свойства МЖ позволяют выявить только общие закономерности исследуемых процессов.

На рис. 2 приведены кривые намагничивания для исходной МЖ и для МЖ сразу после механического воздействия. Из рисунка видно, что механическое воздействие мало меняет магнитные свойства МЖ, но отличие кривых позволяет различить влияние на свойства МЖ механического воздействия разной интенсивности. Сравнение результатов гранулометрического анализа дисперсной фазы МЖ позволяет многое сказать о её свойствах.

При тщательном соблюдении технологических процессов приготовления МЖ размеры магнитных частиц варьируются в широком диапазоне. Свойства МЖ в значительной степени зависят не только от размеров частиц дисперсной фазы, но и от количества и вида образованных однодоменными частицами агрегатов. Цепочечные агрегаты проявляются в кривых намагничивания МЖ как крупные частицы. Когда число частиц в цепочке превышает 5–6, магнитные свойства такого агрегата практически не меняются. В сдвиговых течениях они должны увеличивать вязкость МЖ, особенно в магнитном поле.

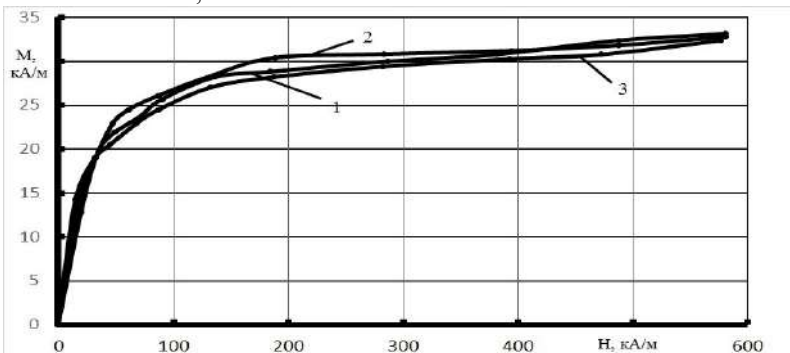
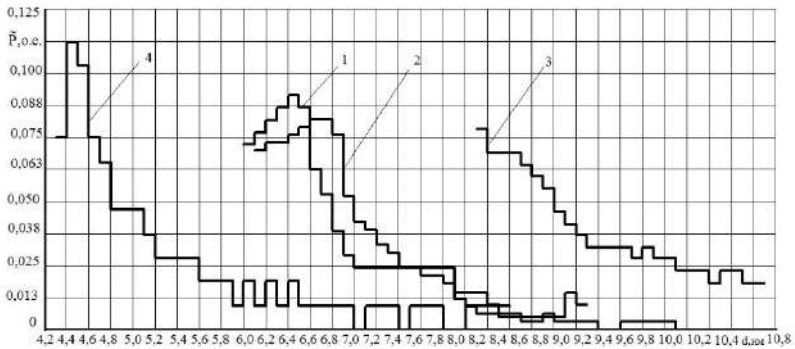


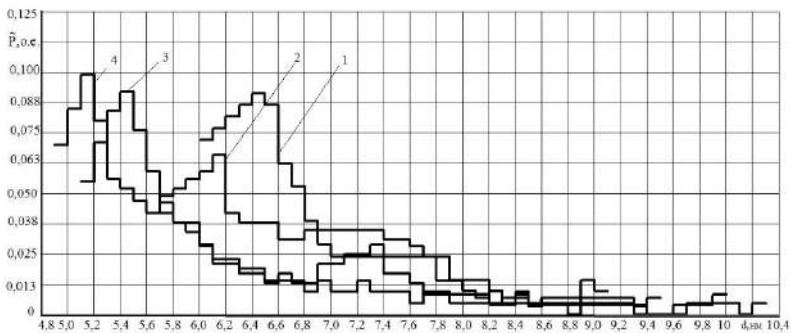
Рис. 2. Кривые намагничивания МЖ при разном механическом воздействии в течение 20 мин.: 1 – исходная жидкость; 2 – 500 об./мин.; 3 – 1000 об./мин

Кольцевые агрегаты проявляются в кривых намагничивания МЖ как мелкие частицы. Они слабо взаимодействуют друг с другом, в отличие от цепочечных агрегатов. Крупные кольцевые агрегаты при воздействии на них разбиваются на цепочечные, которые в дальнейшем переходят во всё более мелкие образования. Для разрыва кольцевых агрегатов магнитным полем необходимы достаточно большие напряженности, которые в наших опытах не достигались. Крупные кольцевые агрегаты должны быстрее разрушаться сдвиговыми течениями, а мелкие, с количеством частиц 4–8, в меньшей степени подвержены воздействию гидродинамических сил.

На рис. 3–4 показаны гистограммы МЖ, полученные без магнитного поля после механического воздействия на неё.



а)



б)

Рис. 3. Гистограмма распределения частиц МЖ после механического воздействия в 10 мин. (а) и 20 мин. (б) при разных частотах вращения активатора: 1 – исходная жидкость, 2 – 500 об/мин, 3 – 1000 об/мин, 4 – 2000 об/мин

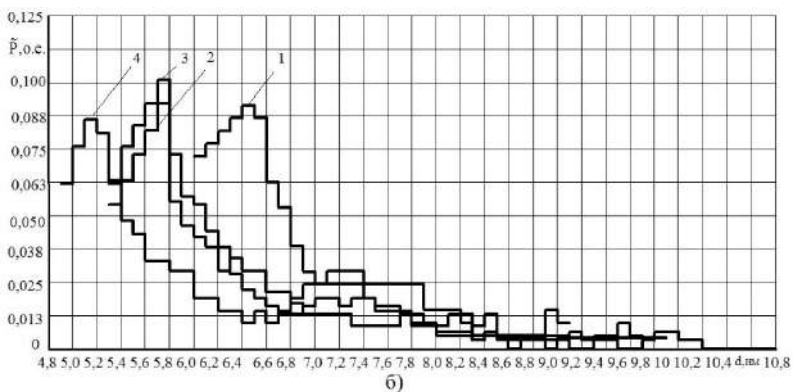
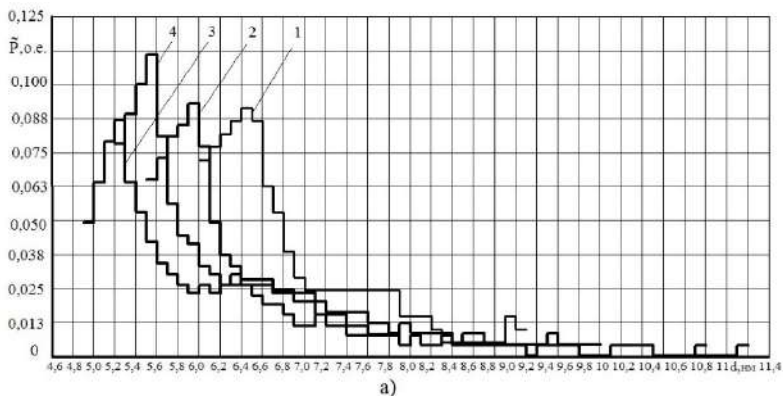


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц МЖ после механического воздействия в 40 мин. (а) и 60 мин. (б) при разных частотах вращения активатора: 1 – исходная жидкость, 2 – 500 об/мин, 3 – 1000 об/мин, 4 – 2000 об/мин

В результате 10 минутного воздействия на исходную МЖ гранулометрический состав жидкости изменился. При слабом воздействии малой длительности, частота вращения активатора 500–1000 об/мин. (рис. 3,а), частицы укрупнились, образовались цепочечные агрегаты, чему способствует перемешивание МЖ и приближение магнитных частиц друг к другу. Интенсивное воздействие с частотой вращения активатора 2000 об/мин. ведёт к разбиению в МЖ агрегатов на мелкие составляющие. В исходной МЖ основную долю магнитной фазы составляли частицы размером 6,0–6,8 нм. После интенсивного воздействия основную массу составляют частицы размером 4,4–5,6 нм, а доля крупных частиц сократилась. Исчезли частицы размером 8,0–11,0 нм, которые составляли цепочечные агрегаты разной длины.

Следует понимать, что механическим воздействием нельзя разбить однодоменную частицу на несколько более мелких. Возможно только разрушение агрегатов на составляющие их частицы. Следовательно, в своём составе МЖ имеет большое количество агрегатов разной формы и с разным количеством частиц. Механическое воздействие уменьшает число крупных агрегатов, усредняет размеры элементов магнитной фазы. Увеличения времени воздействия ведёт к росту доли мелких частиц и уменьшению крупных при всех частотах вращения активатора (рис. 3,б).

Процесс продолжается при росте интенсивности воздействия с увеличением времени (рис. 4). При достаточно сильном воздействии, частота вращения 2000 об/мин. и время процесса 40 и 60 мин., исчезли самые мелкие частицы, а возросла доля более крупных частиц размером 5,2–6,2 нм. Частицы крупнее 8 нм практически исчезли, остались только их следы. С большой вероятностью произошло образование кольцевых агрегатов с малым количеством элементов, не более 6, устойчивых к гидродинамическому воздействию.

На рис. 5 показано влияние на состав частиц магнитной фазы времени механического воздействия на МЖ при постоянной частоте вращения активатора 500, 1000 и 2000 об/мин.

Из положения кривых видно, что слабое воздействие ведёт к появлению крупных частиц, которое можно объяснить образованием цепочечных агрегатов и разбиением крупных кольцевых агрегатов. Усиление воздействия вызывает появление мелких частиц и уменьшение доли крупных частиц, что отмечалось ранее. Некоторым исключением является 10 минутное воздействие при частоте вращения 2000 об/мин. Произошло резкое увеличение доли очень мелких частиц 4,3–5,1 нм при практически полном исчезновении частиц размером более 7,0 нм. При увеличении времени воздействия основную долю магнитных частиц стали составлять более крупные частицы размером 5,3–5,7 нм, однако проявлялись только следы частиц крупнее 8,5 нм.

Исследование механического воздействия на свойства МЖ в магнитном поле проведены при частоте вращения активатора 1000 об./мин. в течение 20 мин. и поперечном к рабочему зазору магнитном поле. Токи в катушке намагничивания равнялись 0,1–0,2–0,4–0,6–1,0 А, что соответствовало значениям магнитной индукции в середине зазора 0,09–0,010–0,018–0,023–0,035 Тл. Небольшие значения индукции объясняются большим зазором, однако при токе 1,0 А и магнитной индукции 0,035 Тл уже начинали проявляться явления нарушения поверхностного равновесия в МЖ.

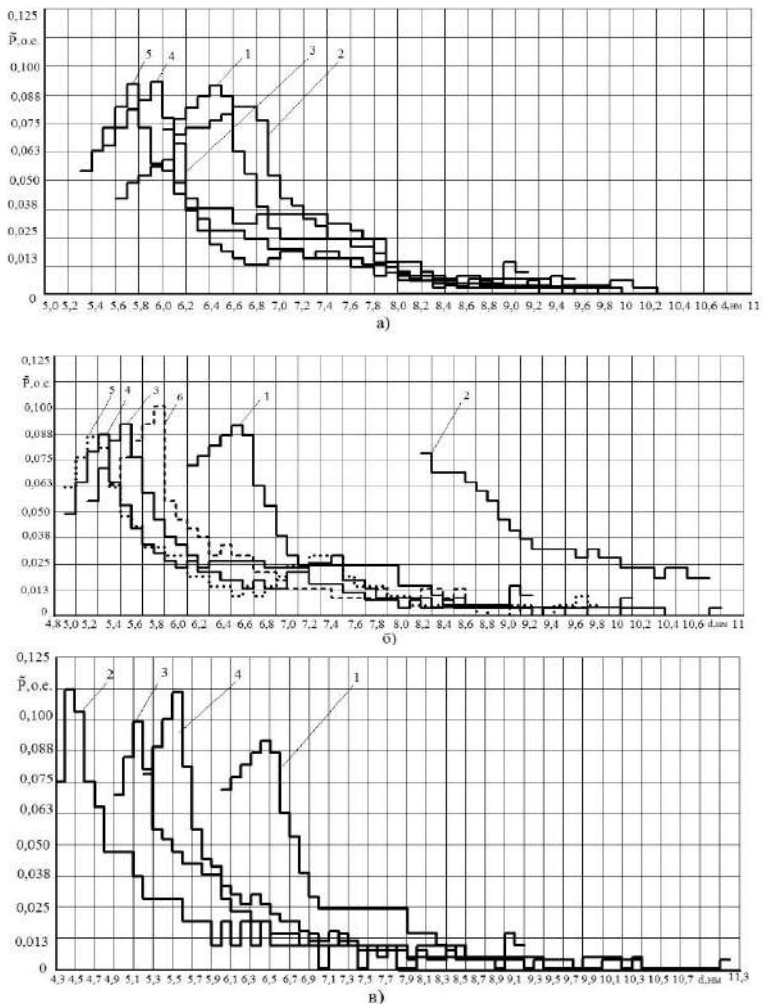


Рис. 5. Гистограмма распределения частиц МЖ после механического воздействия при частоте вращения активатора 500 об/мин. (а), 1000 об/мин. (б) и 2000 об/мин. при разном времени воздействия: 1 – исходная жидкость, 2 – 10 мин., 3 – 20 мин., 4 – 40 мин., 5 – 60 мин

Сравнение гистограмм исходной МЖ и МЖ сразу после механического воздействия в магнитном поле показывает некоторый стабилизирующий эффект магнитного поля на состав магнитной фазы (рис. 6).

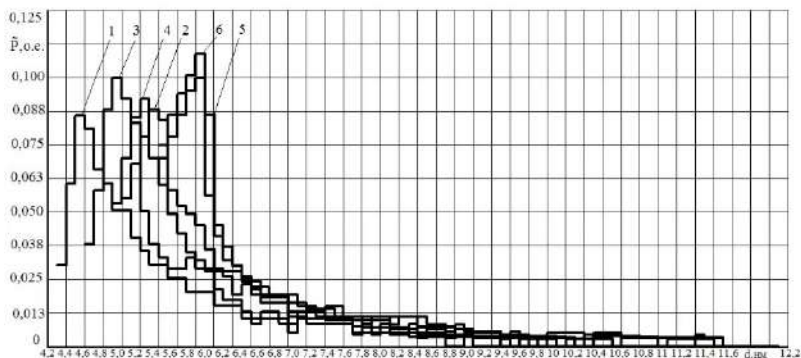


Рис. 6. Гистограммы МЖ после механического воздействия в магнитном поле 20 мин. с частотой вращения 1000 об./мин.: 1 – исходная кривая; 2 – 0,1А; 3 – 0,2А; 4 – 0,4А; 5 – 0,6А; 6 – 1,0А

В исходной жидкости отмечается минимальный диаметр магнитных частиц 4,3 нм при максимальной доле частиц с диаметрами в диапазоне 4,4–5,5 нм. После механического воздействия в магнитном поле минимальный диаметр магнитных частиц увеличился до 4,7–5,4 нм, а основная доля частиц имеет диаметры в диапазоне от 5,0 до 6,0 нм. Усиление магнитного поля ведёт к смещению основной доли частиц в область больших диаметров: при токах от 0,1 до 0,4 А в область 4,9–5,5 нм; при токе 1,0 А в область 5,4–6,0 нм. Следует отметить, что большее магнитное поле способствует сужению диапазона частиц, составляющих основную долю магнитной фазы. Количество крупных частиц уменьшается, но основная масса частиц как бы укрупняется, что вероятнее всего говорит об образовании коротких цепочечных агрегатов. Однако вид реологических кривых МЖ в магнитном поле показывает, что при наличии магнитного поля разрушение цепочечных агрегатов происходит при меньших скоростях сдвига, что проявляется в уменьшении градиента скорости, при котором МЖ переходит в область мало изменяющейся пластической вязкости. Более подробный анализ влияния магнитного поля на МЖ при механическом воздействии требует расширения экспериментальных исследований.

Выводы. Механическое воздействие на МЖ изменяет её свойства, что может быть выявлено по кривым намагничивания и реологическим кривым. По кривым намагничивания можно получить гистограммы распределения частиц магнитной фазы по их диаметру, что характеризует свойства МЖ.

Механическое воздействие на МЖ ведёт к увеличению доли мелких частиц магнитной фазы и уменьшению диапазона изменения размеров

частиц. Это говорит о наличии в исходной МЖ значительного количества цепочечных и кольцевых агрегатов, которые при механическом воздействии разбиваются на ряд элементов разного размера.

Слабое механическое воздействие может привести к росту количества агрегатов, проявляющихся как крупные магнитные частицы.

Кольцевые агрегаты проявляются в кривой намагничивания как мелкие частицы, а цепочечные как крупные. Кольцевые агрегаты с малым количеством элементов более устойчивы к механическому воздействию, чем цепочечные и многоэлементные кольцевые агрегаты.

Увеличение количества частиц магнитной фазы происходит не за счёт разбиения собственно однодоменных частиц, а за счёт разрушения агрегатов на более мелкие составляющие. Увеличение числа крупных частиц после выдержки МЖ происходит за счёт уменьшения числа мелких частиц, что выявляется анализом гистограмм.

Отмечены случаи нетривиального проявления механического воздействия и магнитного поля на свойства МЖ, что требует продолжения экспериментальных исследований.

Список литературы

1. **Морозов, Н.А.** Нанодисперсные магнитные жидкости в технике и технологиях / Н.А. Морозов, Ю.Б. Казаков //: – Иваново, 2011 г. – 263 с.
2. **Марков, В.В.** Влияние способа перемешивания технологических жидкостей на их структуру / В.В. Марков, Е.В. Киселева // Вестник ИГЭУ. – 2009. – вып. 3. – С. 38–40.
3. **Морозов, Н.А.** Влияние механического воздействия на свойства магнитных жидкостей / Н.А. Морозов, И.М. Арефьев, К.П. Пискарев // в этом сбор.
4. **Розенцвейг, Р.** Феррогидродинамика / Р. Розенцвейг. – М.: Мир, 1989. – 356 с.
5. **Прокопьева, Т. А.** Микроструктура основного состояния тонкого слоя магнитной жидкости / Т. А. Прокопьева, В. А. Данилов, // ЖЭТФ. – 2011. – т. 140. вып. 3 (9). – С. 499–515.
6. **Фертман, В.Е.** Магнитные жидкости: справ. пособие. – Мн.: Выш. шк., 1988.–184 с.