

«ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД УРАЛЬСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ПЕРМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК («ИМСС УрО РАН»)

На правах рукописи



Иванов Алексей Сергеевич

**Гидродинамика капельных агрегатов и немагнитных тел,
погруженных в магнитную жидкость**

Специальность 1.1.9 –

«Механика жидкости, газа и плазмы»

Диссертация на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Пшеничников Александр Федорович

Пермь — 2023

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Магнитные жидкости: состав, структура и магнитные свойства	19
1.1 Размеры структурных элементов и гранулометрия магнитной жидкости	19
1.2 Магнитоуправляемый фазовый переход первого рода вида «газ - жидкость» в магнитной жидкости	38
1.3 Транспорт немагнитных тел и динамика капельных агрегатов в магнитной жидкости	47
1.4 Выводы	53
Глава 2. Вихревые течения магнитной жидкости в окрестности ферро- и диамагнитных центров конденсации капельных агрегатов	56
2.1 Предпосылки и контекст исследований	56
2.2 Экспериментальные наблюдения обнаруженных течений	58
2.3 Теоретическое описание	65
2.3.1 Адаптация теории фазового перехода для нужд численного моделирования	69
2.3.2 Адаптация кинетической теории роста капельных агрегатов для нужд численного моделирования	72
2.3.3 Выражение для силы Кельвина	73
2.3.4 Переход от плоской задачи к двумерной (2D)	75
2.4 Численное моделирование	77
2.5 Выводы	81
Глава 3. Изотермическая концентрационная конвекция в магнитных жидкостях	83
3.1 О важности концентрационной конвекции в МЖ	83
3.2 Экспериментальная часть	85
3.2.1 Качественные наблюдения концентрационной конвекции в горизонтальной ячейке Хеле-Шоу	86

3.2.2	Количественные исследования концентрационной конвекции в вертикальной ячейке Хеле-Шоу	88
3.3	Численное моделирование концентрационной конвекции	93
3.3.1	Задачи моделирования и критерии сравнения с экспериментом	93
3.3.2	Численное моделирование в OpenFOAM	95
3.4	Выводы	105
Глава 4. Физические аспекты магнитоуправляемого фазового		
	перехода первого рода в магнитных жидкостях	106
4.1	Температурная зависимость магнитоуправляемого фазового перехода в магнитных жидкостях	107
4.2	Образование наноразмерных агрегатов в МЖ при их разбавлении чистым носителем в нулевом магнитном поле	125
4.3	Эволюция микроструктуры МЖ при фазовом переходе первого рода в нулевом магнитном поле	141
4.4	Выводы	161
Глава 5. Поверхностное натяжение и неустойчивость		
	Плато-Рэлея капельных агрегатов в нулевом магнитном поле	164
5.1	Расчётные характеристики капельных агрегатов	164
5.2	Типовое экспериментальное исследование поверхностного натяжения капельных агрегатов	168
5.3	Теоретические и численные предсказания модели Штокмайера	178
5.4	Независимое экспериментальное исследование поверхностного натяжения капельных агрегатов	182
5.5	Выводы	190
Глава 6. Силы, действующие на немагнитную сферу,		
	погружённую в контейнер с магнитной жидкостью во внешнем поле	191
6.1	Теоретическая часть	192

6.1.1	Общая геометрия задачи для экспериментального, аналитического и численного исследования	192
6.1.2	Универсальная формула Розенцвейга для давления в намагниченной МЖ	194
6.1.3	Немагнитная сфера в плоском слое МЖ с горизонтальными немагнитными стенками	198
6.1.4	Сила, действующая на немагнитную сферу, погружённую в МЖ, намагниченную магнитным полем постоянного градиента	204
6.1.5	Немагнитная сфера в узком вертикальном цилиндре	218
6.2	Лабораторный эксперимент	219
6.3	Численное моделирование магнитной силы плавучести. Энергетический подход	223
6.4	Результаты и обсуждения	233
6.5	Выводы	241
Заключение		242
Список литературы		247

Введение

Актуальность темы исследования. К началу 1990-х гг. в области пересечения гидродинамики, физики магнитных явлений, а также органической и коллоидной химии окончательно сформировалась междисциплинарная наука о гетерогенных мягких материалах с сильными магнитными свойствами (soft magnetic matter), к которым относятся: магнитные жидкости, а также их прямые и обратные эмульсии, магнитные эластомеры, феррогели, жидкие кристаллы с примесями магнитных наночастиц, магнитореологические суспензии. Эти материалы искусственно синтезируются для получения сред, обладающих одновременно всеми полезными свойствами исходных компонентов: сильным магнитным откликом, оптической анизотропией, упругостью, вязкостью и др. Фундаментальное сходство, объединяющее перечисленные материалы в один класс, заключается в том, что их структурные элементы соединяются относительно слабыми физическими связями (водородными, диполь-дипольными, Ван-дер-Ваальсовыми), естественный масштаб которых определяется энергией теплового движения. Возможность бесконтактной манипуляции магнитным полем является общим макроскопическим свойством этих материалов, определяющим их прикладное значение в технике и медицине.

Первыми мягкими материалами с сильными магнитными свойствами по хронологии и значимости являются магнитные жидкости (феррожидкости, магнитные коллоиды) - высокостабильные коллоидные дисперсии ферри- и ферромагнитных материалов в немагнитных жидкостях-носителях. Сочетание свойств текучести и высокой магнитной восприимчивости позволило в XX веке создать множество технических устройств, использующих магнитную жидкость (МЖ) в качестве рабочего тела: герметизаторы, акустические излучатели, уплотнения, опоры, инерционные датчики. Технические приложения предъявляют к МЖ требования коллоидной стабильности в сильных градиентных магнитных полях, низкого давления насыщенных паров, широкого диапазона рабочих температур.

В XXI веке акцент исследований сместился в область биомедицины, предполагающей применение МЖ в качестве транспортных систем, управляемых относительно слабым внешним магнитным полем: микрофлюидные чипы и газовые дозаторы для фармакологической отрасли, установки для сепарации

биологических клеток, адресная доставка лекарств. Биосовместимость подразумевает взаимную растворимость биологической и магнитной жидкостей, поэтому конечные объёмы МЖ, будучи введёнными в транспортную (например, кровеносную) систему, существуют там не в виде отдельных капель, а в виде областей высокой концентрации магнитных наночастиц с малым поверхностным натяжением на границе раздела сред. В науке о МЖ такие объекты имеют устоявшееся название - капельные агрегаты (drop-like aggregates). Более того, в настоящее время прорабатываются терапевтические методики, предполагающие конденсацию капельных агрегатов из низко концентрированной МЖ *in vivo* с помощью магнитоуправляемого фазового перехода первого рода вида «газ - жидкость», чтобы манипулировать не сплошной средой, а отдельным капельным агрегатом. Например, можнократно повысить эффективность применения тромболитика для рассасывания тромба в кровеносном сосуде, если привести капельный агрегат в движение вращающимся магнитным полем, благодаря чему усиливается циркуляция крови и растворённого лекарства в застойной зоне.

Другой актуальной прикладной задачей, для решения которой предлагается использовать магнитные жидкости, является переработка отходов бытовой техники и электронных приборов с целью извлечения цветных и драгоценных металлов. По существующим оценкам, доля извлекаемых из вторичного сырья драгметаллов может достигать 50 %. Перспективным техническим устройством для решения этих задач является электромагнитный магнитожидкостный сепаратор, позволяющий разделять сухие смеси (песок, гранулированный лом) на фракции различной плотности. Существуют прототипы и коммерческие образцы перспективных магнитожидкостных сепараторов, работа которых с точки зрения фундаментальной науки сводится к описанию магнитной пондеромоторной силы, действующей на немагнитное тело (песчинку, гранулу металла), погруженное в магнитную жидкость.

Таким образом, гидродинамика капельных агрегатов и немагнитных тел (пузырьки газа, стволовые клетки, инкапсулированные лекарственные вещества, гранулы драгметаллов) в магнитных жидкостях - это ключевые актуальные научные проблемы их применения в технике и медицине, нашедшие отражение в названии и содержании диссертации.

Степень разработанности темы исследования. Согласно статистическим данным единой базы рецензируемой научной литературы «Scopus»,

по тематике магнитных жидкостей в 1970-м, 1995-м и 2020-м гг. ежегодно публиковалось около 200, 1200 и 11000 научных статей, соответственно. Стремительный рост числа публикаций свидетельствует о важности и актуальности исследований мягких материалов с сильными магнитными свойствами в целом и магнитных жидкостей в частности. Ниже перечислены основные научные коллективы и фамилии авторов, чьи работы имеют прямое отношение к теме диссертации (общие подробности уточняются в обзоре литературы, а узкоспециализированные - дополнительно в соответствующих главах).

Экспериментально магнитную конденсацию капельных агрегатов в магнитных жидкостях исследовали следующие коллективы: в США С. Петерсон (Peterson), А. Крюгер (Krueger); в России В. В. Чеканов, Ю. И. Диканский, А. Р. Закинян, К. В. Ерин, В. И. Дроздова, Ю. Н. Скибин, А. Ф. Пшеничников, И. Ю. Шурубор, П. К. Хиженков, Ф. Г. Барьяхтар; в Японии С. Такетоми (Taketomi), Х. Такахаши (Takahashi); во Франции Ж.-К. Бакри (Bacri), Д. Салин (Salin), Р. Пержински (Perzhinski), Р. Массарт (Massart), Г. Боссис (Bossis); в Испании М. Лопез-Лопез (Lopez-Lopez); в Латвии Э. Я. Блумс (Blums), Д. Заблоцкий (Zablotsky), в Белоруссии В. Г. Баштовой, П. Кужир, в Индии Р. Пант (Pant), П. Кумар (Kumar) и др. Теоретическими и численными исследованиями этой задачи занимались: А. О. Цеберс (Sebers), А. О. Иванов, Ю. А. Буевич, А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, К. И. Морозов, К. Сано (Sano), М. Дой (Doi), М. Стивенс (Stevens), Г. Грест (Grest), Е. В. Новак, С. С. Канторович, В. В. Мехошин и др.

Экспериментальные исследования магнитных пондеромоторных сил, действующих на немагнитные тела, погруженные в магнитную жидкость, выполнялись следующими учёными: Р. Розенцвейг (Rosensweig), М. Цан (Zahn), В. Г. Баштовой, Ю. Д. Барков, В. Е. Фертман, А. Г. Рекс, М. Пизо (Piso), Л. Векаш (Vekas), Ю. Б. Казаков, Ю. И. Страдомский, В. А. Филиппов, М. С. Сайкин, В. В. Чеканов, Ю. И. Диканский, А. Р. Закинян, А. А. Яновский, А. Я. Симоновский, В. М. Полунин, П. А. Ряполов, К. А. Хохрякова, Д. А. Пелевина, Д. И. Меркулов, Декай Ли (Li), Ж. Жанг (Zhang) и др. Аналитически и численно эта задача решалась учёными: Р. Розенцвейг (Rosensweig), В. А. Налётова, В. А. Турков, А. С. Квитанцев, А. С. Виноградова, А. Н. Вислович, М. С. Краков, А. Ф. Пшеничников, Е. Н. Буркова, А. Ю. Чухров, Х. Ямагучи (Yamaguchi) и др.

Отдельного упоминания заслуживают учёные, внёсшие существенный вклад в развитие технологии химического синтеза магнитных жидкостей в странах бывшего СССР: Е. Е. Бибик (г. Санкт-Петербург), Ю. П. Грабовский (г. Краснодар), С. Н. Лысенко (г. Пермь), Т. А. Арефьева и И. М. Арефьев (г. Иваново), В. А. Радионов и А. В. Радионов (г. Николаев), Л. В. Сулоева (г. Минск). При работе над диссертацией автор пользовался научными трудами и феррожидкостями, которые создали перечисленные учёные с 1970-х гг. до настоящего времени.

Цель работы - экспериментальное, аналитическое и численное исследование изотермических течений магнитных жидкостей, связанных с фазовым переходом первого рода вида «газ - жидкость» и образованием капельных агрегатов, а также пондеромоторных сил, способных вызвать магнитофорез или левитацию немагнитных тел, погружённых в контейнер с магнитной жидкостью, при включении внешнего магнитного поля.

Задачи диссертационного исследования:

- Сконструировать и изготовить экспериментальные установки для исследования плоских течений магнитной жидкости, образующихся в результате магнитофореза капельных агрегатов и концентрационной конвекции.
- Теоретически описать структуру и масштаб гидродинамических течений в окрестности диа- и ферромагнитных тел, вызванных магнитоуправляемым спинодальным распадом магнитной жидкости во внешнем однородном магнитном поле.
- Экспериментально и численно исследовать изотермическую концентрационную конвекцию в тонком слое магнитной жидкости при различной степени её концентрационного расслоения.
- Разработать методики, создать лабораторные установки, экспериментально исследовать и теоретически обосновать влияние температуры на магнитоуправляемый фазовый переход в полидисперсных магнитных жидкостях и поверхностное натяжение капельных агрегатов.
- Численно и экспериментально проверить гипотезу о существовании двух видов сорбции молекул стабилизатора (олеиновой кислоты), закреплённых на поверхности магнетитовых наночастиц посредством физической и химической связи, соответственно.
- Комплексно (экспериментально, аналитически и численно) в рамках индукционного приближения исследовать пондеромоторную силу, действующую на

немагнитную сферу, погружённую в цилиндрический контейнер с магнитной жидкостью, в зависимости от её положения, геометрии контейнера, напряженности внешнего магнитного поля и закона намагничивания магнитной жидкости.

Научная новизна диссертации. В диссертации впервые получены следующие результаты:

- Экспериментально обнаружены и исследованы изотермические вихревые течения магнитной жидкости в окрестности диа- и ферромагнитных тел, вызванные магнитоуправляемым спинодальным распадом магнитной жидкости и магнитофорезом капельных агрегатов.
- В рамках одножидкостной модели сформулирована система уравнений, описывающая в безындукционном приближении изотермические течения магнитной жидкости, претерпевающей магнитоуправляемый фазовый переход первого рода вида «газ - жидкость» в неоднородном магнитном поле. Указанная система уравнений позволяет корректно рассчитать структуру и масштаб описываемых течений.
- Экспериментально обнаружена и исследована изотермическая гравитационная концентрационная конвекция, возникающая в результате неустойчивости Рэлея-Тейлора, и представляющая собой течение капельных агрегатов, сформировавшихся в тонком слое магнитной жидкости, после выключения внешнего магнитного поля.
- Впервые экспериментально установлена степенная зависимость числа Рейнольдса от концентрационного числа Рэлея для изотермических течений магнитной жидкости в тонком вертикальном слое.
- Доказана зависимость интенсивности концентрационной конвекции магнитной жидкости от степени её концентрационного расслоения в магнитном поле.
- Разработана экспериментальная методика исследования магнитоуправляемого фазового перехода в магнитной жидкости, использующая модифицированный шлирен-метод фоторегистрации света, рассеянного на капельных агрегатах.
- Экспериментально обнаружено, что в полидисперсных магнитных жидкостях фазовый переход вида «газ - жидкость» происходит в широком интервале магнитных полей, границы которого задаются точками валоруса и ликвидуса, определяемыми по аналогии с теорией многокомпонентных жидкостей.

- Впервые предложен модифицированный параметр Ланжевена для капельных агрегатов, определяемый через температурозависимые средний магнитный момент и ширину распределения частиц по размерам в конденсированной фазе, с использованием которого построена универсальная кривая «ликвидуса» для магнитных жидкостей.
- Экспериментально показано, что в магнитной жидкости вида «магнетит - олеиновая кислота - жидкие углеводороды» присутствует заметная (несколько процентов) доля молекул олеиновой кислоты, присоединённых к частицам посредством слабой водородной связи.
- Экспериментально подтверждено, что технологическая операция прогрева магнитной жидкости вида «магнетит - олеиновая кислота - жидкие углеводороды» до 100 С на финальной стадии химического синтеза, предложенная проф. Е.Е. Бибином, существенно повышает её коллоидную стабильность благодаря замене слабых водородных связей на ковалентные.
- Предложен способ синтеза и синтезирована магнитная жидкость, демонстрирующая обратимый температурно-управляемый фазовый переход вида «газ - жидкость» в нулевом магнитном поле и диапазоне температур, близких к комнатной (20...30 С).
- Впервые экспериментально обнаружена и теоретически обоснована аномальная (по отношению к однокомпонентным жидкостям) зависимость поверхностного натяжения капельных агрегатов от температуры. Физическое объяснение аномалии выполнено в рамках модельной жидкости Штокмайера.
- Комплексно, в индукционном приближении, исследованы и установлены ранее не изученные физические зависимости магнитной силы, действующей на немагнитную сферу в цилиндрическом контейнере с магнитной жидкостью, от величины внешнего однородного магнитного поля, нелинейной кривой намагничивания и геометрии контейнера. Описаны положения устойчивого и неустойчивого равновесия плавающих немагнитных тел в цилиндрическом контейнере, намагниченном вдоль оси симметрии.
- Сформулированы рекомендации корректного применения энергетического подхода к вычислению магнитных сил, действующих на тела, погружённые в контейнер с магнитной жидкостью.

Теоретическая и практическая значимость работы обусловлена тем, что впервые обнаружены и комплексно (экспериментально, численно и аналитически) исследованы гидродинамические явления, имеющие сложную

причинно-следственную связь между внешним магнитным воздействием на полидисперсную магнитную жидкость и её откликом: температурозависимым, магнитоуправляемым фазовым переходом первого рода вида «газ - жидкость»; генерацией вихревых изотермических течений; интенсивной концентрационной конвекцией; немонотонной и многофакторной пондеромоторной силой, действующей на немагнитное тело, погруженное в контейнер с магнитной жидкостью. В ходе работы над диссертацией были получены новые фундаментальные знания о магнитных жидкостях, обладающие следующей теоретической и прикладной значимостью.

Генерация вихревых течений магнитной жидкости в окрестности ферро- и диамагнитных тел вследствие спинодального распада под воздействием внешнего однородного постоянного магнитного поля интересна с теоретической точки зрения тем, что потенциальное силовое поле вызывает в изотермической жидкости вращательное движение, - ранее этого добивались лишь с помощью вращающегося магнитного поля. На практике новый способ создания гидродинамического течения может применяться для перемешивания многокомпонентных сред в условиях, когда непосредственное механическое воздействие на смесь невозможно. Попеременно чередуя магнитную конденсацию капельных агрегатов и их пептизацию можно добиться перемешивания растворов в микрофлюидных чипах, гомогенизации красок с наполнителями на основе магнитной жидкости, интенсификации транспорта лекарств в кровеносных сосудах с нарушением пропускной способности.

Результаты диссертационного исследования изотермической концентрационной конвекции описывают течения, возникающие в тонких слоях магнитной жидкости, повсеместно применяющихся в технических устройствах: герметизаторах, акустических излучателях, дозаторах. Прикладная значимость этой работы заключается в обосновании того, что даже в тонких (доли миллиметра) слоях магнитной жидкости концентрационное число Рэлея превышает критическое значение и конвективный массоперенос превышает диффузионный. Этот вывод следует учитывать при проектировании и эксплуатации (особенно при длительном хранении) устройств и механизмов, использующих магнитную жидкость в качестве рабочего тела.

Прикладной характер носят результаты экспериментального исследования магнетитовых жидкостей, стабилизированных олеиновой кислотой, показавшие присутствие заметной (несколько процентов) доли молекул стаби-

лизатора, закреплённых на частицах посредством водородной связи. Частично заменить слабые водородные связи на ковалентные, и тем самым существенно улучшить коллоидную стабильность магнитной жидкости, можно путём её прогрева на финальной стадии производства, - в этом заключается полезная практическая рекомендация по синтезу магнитных жидкостей.

Возможная практическая значимость новой методики синтеза магнитной жидкости, демонстрирующей обратимое агрегирование частиц в нулевом магнитном поле, заключается в создании элементов автоматики, работающих на принципе порогового (скачкообразного) изменения магнитной восприимчивости рабочего тела в заданном диапазоне температур. Дополнительная практическая значимость новой методики состоит в наглядной демонстрации того, как агрегирование частиц зависит от дисперсного состава феррожидкости, последовательно формирующегося на каждом этапе лабораторного синтеза и постобработки (прогрев, центрифугирование, фильтрование, магнитная сепарация и т.д.).

Существенной теоретической значимостью обладают выводы и физическая интерпретация экспериментальных исследований аномальной температурной зависимости поверхностного натяжения капельных агрегатов и влияния температуры на магнитоуправляемый фазовый переход в магнитной жидкости, так как природа этих явлений целиком определяется межчастичными взаимодействиями. Результаты исследования являются новой информацией о влиянии полидисперсности магнитной жидкости на её термодинамическую устойчивость в магнитном поле, определяемую балансом межчастичных сил притяжения и отталкивания.

Исследование магнитной пондеромоторной силы, действующей на немагнитную сферу, погружённую в цилиндрический контейнер с магнитной жидкостью, имеет как практическую, так и теоретическую значимость. Последняя заключается в том, что численно и аналитически получены полезные результаты: сформулированы рекомендации корректного применения энергетического подхода применительно к рассматриваемой задаче и получено аналитическое выражение, описывающее немонотонную зависимость магнитной пондеромоторной силы от геометрических параметров задачи, величины внешнего постоянного магнитного поля и магнитной восприимчивости жидкости. Практическая значимость исследования заключается в том, что все полученные выражения, формулы и выводы подтверждены несколькими сери-

ями лабораторных опытов, поэтому они являются надёжными и достоверными, - их можно использовать в качестве поверочных задач (benchmark тестов) при расчётах магнитожидкостных датчиков, измерительных устройств, сепараторов и др., так как их конструкция аналогична исследованной задаче.

Методология и методы диссертационного исследования. Основные результаты диссертации были получены экспериментально с применением известных методов и типовых конструкций лабораторных установок, в которых измерительная ячейка изготавливалась собственноручно автором, а количественные измерения физических величин осуществлялись с помощью стандартных измерительных приборов заводского исполнения: амперметры, измерители магнитной индукции, селективные микровольтметры с синхронным усилением, 24-х разрядные аналого-цифровые преобразователи, ротационный вискозиметр, аналитические весы, инструментальный микроскоп с объективом микрометром, ртутные и инфракрасные термометры, катетометр, а также измерительное оборудование слесарной мастерской (штангенциркуль, микрометр, резьбомер и др.).

Образцы магнитных жидкостей, применявшихся в ходе исследований, были синтезированы в АО «НИПИгазпереработка» (г. Краснодар, Россия), «Проблемной научно-исследовательской лаборатории прикладной феррогидродинамики» (Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, г. Иваново, Россия), а также были изготовлены лично автором, обучавшимся синтезу магнитных жидкостей методом химического осаждения у химика-технолога Сулоевой Л. В. (Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь).

Физические параметры магнитных жидкостей определялись с помощью стандартных, апробированных и описанных в научной литературе измерительных методик. Плотность жидкости измерялась с помощью аналитических весов и пикнометра, вязкость - на термостатированном ротационном вискозиметре Брукфильда, температура - термодинамическим методом, кривая намагничивания - методом дифференциальной прогонки, начальная динамическая восприимчивость - методом взаимной индуктивности. Дисперсный состав магнитной жидкости определялся магнитогранулометрическим анализом, а микроструктура, образующаяся в результате агрегирования частиц, - методом регуляризованного числового обращения экспериментальных кривых намагничивания.

Основной метод экспериментальных исследований в главах диссертации 2, 3 и 5 заключался в визуальном наблюдении гидродинамических течений, вызванных (i) магнитофорезом капельных агрегатов, (ii) неустойчивостью Рэлея-Тейлора расслоившейся магнитной жидкости и (iii) неустойчивостью Плато-Рэлея капельных агрегатов, соответственно. Видеофиксация экспериментальных наблюдений осуществлялась цифровыми камерами высокого разрешения, интегрированными в оптическую систему инструментального микроскопа. Количественные данные о скорости гидродинамических течений получались покадровой обработкой полученных видеозаписей в специализированной программе высокоточного измерения изображений «СОМЕФ ОЕГ».

Теоретическая интерпретация результатов делалась с использованием известных выражений классической и магнитной гидродинамики, электродинамики, термодинамики и органической химии.

Численное моделирование гидродинамических течений осуществлялось в пакете программ с открытым исходным кодом OpenFOAM CFD методом конечных объёмов. Численное решение некоторых систем уравнений гидродинамики осуществлялось в математическом пакете Wolfram Mathematica. Моделирование магнитных полей представляло собой решение системы уравнений Максвелла в формулировке векторного потенциала с соответствующими материальными уравнениями и граничными условиями методом конечных элементов в пакете программ FEMM (Finite Element Method Magnetics). Численное моделирование химических соединений и их связей выполнялось в пакетах квантовой химии Avogadro, Spartan методами Хартри-Фока и функционала плотности.

Положения, выносимые на защиту:

- Вихревые изотермические течения магнитной жидкости, намагниченной внешним однородным магнитным полем, в окрестности диа- и ферромагнитных тел обусловлены магнитофорезом капельных агрегатов, образующихся в результате магнитоуправляемого фазового перехода вида «газ - жидкость».
- Одножидкостная модель в рамках безындукционного приближения корректно описывает структуру и пространственный масштаб изотермических течений магнитной жидкости, претерпевающей магнитоуправляемый спинодальный распад в неоднородном внешнем поле.

- Изотермическая концентрационная конвекция магнитной жидкости в гравитационном и нулевом магнитном полях характеризуется степенной зависимостью числа Рейнольдса от концентрационного числа Рэлея.
- Сопоставление результатов численного моделирования изотермической концентрационной конвекции магнитной жидкости с данными лабораторных экспериментов позволяет апробировать и сравнивать теоретические бинодальные кривые по их предсказаниям величины концентрационного расслоения жидкости в результате магнитоуправляемого фазового перехода.
- Полидисперсность магнитных жидкостей и температурная зависимость дисперсного состава капельных агрегатов определяют интервал магнитных полей, в котором наблюдается магнитоуправляемый фазовый переход вида «газ - жидкость», ограниченный точками «вапоруса» и «ликвидуса» аналогично многокомпонентным жидкостям.
- Экспериментальные данные о соотношении молекул олеиновой кислоты, адсорбированных на магнетитовых частицах посредством ковалентной и водородной связи, подтверждают повышение коллоидной стабильности магнитной жидкости после её прогрева до 100 С благодаря частичной замене водородных связей на ковалентные.
- Обнаружена, подтверждена несколькими экспериментальными методиками и теоретически, на основе модели Штокмайера, объяснена аномальная температурная зависимость поверхностного натяжения капельных агрегатов.
- Величина магнитной пондеромоторной силы и устойчивость механического равновесия немагнитной сферы в цилиндрическом контейнере с магнитной жидкостью, установленная численно и аналитически в рамках индукционного приближения и подтверждённая экспериментально, обусловлена размагничивающим фактором контейнера, величиной внешнего магнитного поля и нелинейным законом намагничивания жидкости.

Степень достоверности результатов. Представленные в диссертации результаты получены в результате комплексных исследований, включавших лабораторный эксперимент, численное моделирование, а в некоторых главах - аналитическое исследование. Результаты экспериментальных и теоретических исследований демонстрируют качественное, а в большинстве случаев - количественное согласие, что подтверждает корректность результатов, полученных каждым методом по отдельности. Достоверность экспериментальных данных также подтверждается воспроизводимостью и повторяемостью опытов, указа-

нием погрешности измерений, использованием стандартного измерительного и вспомогательного лабораторного оборудования, применением стандартных и апробированных методик измерения. Многие экспериментальные результаты диссертации получены с помощью оптической микроскопии магнитной жидкости, заполняющей ячейку Хеле-Шоу, в проходящем свете, - достоверность таких наблюдений объективна. Степень достоверности результатов численного моделирования определяется их согласием с данными лабораторного эксперимента, использованием проверенных научным сообществом открытых (OpenFOAM, FEMM) и коммерческих (Wolfram Mathematica, Spartan) вычислительных пакетов, проверкой независимости результатов вычислений от характерного размера элемента вычислительной сетки. Все выводы и результаты диссертации сопровождаются физической интерпретацией и обоснованием, а также согласуются с опубликованными данными других исследователей.

Личный вклад автора. В диссертации представлены и вынесены на защиту только те результаты, которые были получены автором единолично, либо те, в которых вклад автора является определяющим. Автор лично формулировал цель и задачи исследований, осуществлял выбор объектов исследования, конструировал и изготавливал экспериментальные установки, проводил измерения и их обработку, выполнял численное моделирование и аналитическое описание физических явлений. Автор лично написал все журнальные статьи, в которых опубликованы результаты диссертации, а в случаях соавторства - основные черновики («original draft») статей.

Результаты, опубликованные в работах, и сами работы [254] (Q1), [278] (Q2), [333] (Q1), [334] (Q4), [336] (Q1), [335] (Scopus), [357] (ВАК), [279] (Scopus) выполнены автором единолично.

Уточним вклад автора в остальные работы методом исключения, указав вклады соавторов. В работе [222] (Q1) численное решение системы уравнений выполнено к.ф.-м.н. П. В. Меленёвым. Работы [221] (Q1), [253] (Q1), [361] (Q2) выполнены в соавторстве с проф., д.м.-м.н. А. Ф. Пшеничниковым, вклад которого заключался в обсуждении результатов и способа их представления. В работе [356] (Q2) авторству проф., д.м.-м.н. А. Ф. Пшеничникова принадлежит раздел, посвящённый аналитическому исследованию. Статьи, написанные в соавторстве с проф., д.м.-м.н. А. Ф. Пшеничниковым, всегда корректировались им, в том числе при работе над замечаниями рецензентов. В работах [356] (Q1), [360] (Q1), [358] (Scopus), [359] (Scopus) все экспериментальные из-

мерения выполнены к.ф.-м.н. К. А. Хохряковой, её перу принадлежат разделы статей с описанием эксперимента. В работе [280] (Q1) численное моделирование выполнено коллегами д.ф.-м.н. Елфимовой Е. А., к.ф.-м.н. Соловьёвой А. Ю. и к.ф.-м.н. Зверевым В. С. из «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» (г. Екатеринбург, Россия), принимавшими участие в написании соответствующих разделов статьи, обсуждении результатов и работе над замечаниями рецензентов.

Апробация результатов.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях и форумах: International Soft Matter Conference (2013 г., Рим, Италия); 15-ой, 17-ой - 20-ой Международных Плёских научных конференциях по нанодисперсным магнитным жидкостям (2012, 2016, 2018, 2020, 2022 гг., Плёс); IV-VII Всероссийских научных конференциях «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем» (2013, 2015, 2017, 2021 гг., Ставрополь); Moscow international symposium on magnetism (2014 г., Москва); 5-ой Международной конференции молодых ученых «Волны и вихри в сложных средах» (2014 г., Москва); Russian Conference on Magnetohydrodynamics (2012, 2015, 2017, 2021 гг., Пермь); XII Всероссийском съезде по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (2019 г., Уфа); ICMF-14 International Conference on Magnetic Fluids (2016 г., Екатеринбург); научном семинаре «Математическое моделирование свойств магнитных нанокompозитов» (2020 г., Екатеринбург); всероссийской школе-конференции «Математическое моделирование в естественных науках - 2020» (2020 г., Пермь); 4-th International Summer School and Workshop «Complex and magnetic soft matter systems: physico-mechanical properties and structure» (2021 г., Тимишоара, Румыния); XVIII-XXIII Зимней школе по механике сплошных сред (2013, 2015, 2017, 2019, 2021, 2023 гг., Пермь); специальной сессии «Математическое моделирование динамических процессов» конференции «Теория оптимального управления и приложения» (2022 г., Екатеринбург).

Исследования, представленные в диссертационной работе, выполнены при поддержке грантов РФФИ (проекты № 12-01-31085, 14-01-96007, 20-31-70034) и РНФ (проект № 17-71-10010), а также в рамках государственного задания (темы № 01201457908, 01201156222, АААА-А17-117021310078-8, АААА-А20-120020690030-5).

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.1.9 - Механика жидкости, газа и плазмы.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 16 статей в иностранных рецензируемых научных журналах, индексируемых базами данных Scopus, Web of Science, из них 9 работ в журналах 1 квартиля и 2 работы в журналах 2 квартиля Web of Science, а также 1 работа в российском журнале, входящем в перечень изданий ВАК РФ.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав основного содержания, заключения и списка литературы на 381 наименование. Общий объём работы составляет 282 страницы, включая 88 рисунков и 4 таблицы.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному консультанту, заведующему лаборатории «Динамики дисперсных систем» ИМСС УрО РАН с момента основания по 2017 г., основному соавтору проф. А. Ф. Пшеничникову за многолетнее наставничество и сотрудничество. Автор благодарен всему магнитожидкостному научному сообществу, в особенности тем, кто активно обсуждал авторские доклады на конференциях: проф. А. О. Иванов, проф. А. Ю. Зубарев, проф. М. С. Краков, проф. А. О. Цеберс, проф. Ю. Л. Райхер, д.ф.-м.н. А. В. Лебедев, д.ф.-м.н. П. А. Ряполов, проф. Ю. И. Диканский, д.ф.-м.н. А. Р. Закинян, к.х.н. И. М. Арефьев, к.ф.-м.н. Д. А. Пелевина, к.ф.-м.н. В. А. Филиппов, химик С. Н. Лысенко. Отдельная благодарность адресована коллеге, к.ф.-м.н. К. А. Хохряковой (Бушуевой) за ответственную помощь в оформлении и составлении бюрократических бумаг, связанных с функционированием лаборатории «Динамики дисперсных систем» с 2017 г. по настоящее время, а также родителям: Иванову Сергею Эммануиловичу и Ивановой Людмиле Николаевне, - предоставившим автору возможность высвободить время для написания диссертации.

Глава 1. Магнитные жидкости: состав, структура и магнитные свойства

Магнитные жидкости (МЖ) [1] представляют собой особый вид коллоидных дисперсий ферри- и ферромагнитных материалов в немагнитной жидкости-носителе. Использование магнитных материалов для приготовления твердой фазы коллоида наделило МЖ множеством уникальных свойств, что позволило объединить и выделить их исследования в отдельное научное направление - феррогидродинамику [1], [2]. Ниже приводятся сведения из этой области знаний о физико-химических свойствах МЖ, которые важны для представления и понимания результатов диссертационного исследования.

1.1 Размеры структурных элементов и гранулометрия магнитной жидкости

Коллоидная стабильность МЖ обеспечивается тепловым хаотичным движением [3] всех структурных элементов: молекул жидкости-носителя, отдельных частиц и их объединений в нано- и микроразмерные агрегаты. Это движение препятствует осаждению коллоидных частиц под действием силы тяжести, что накладывает ограничение на допустимый размер d_p частиц в стабильной МЖ.

Существует несколько физических моделей, дающих разные оценки этого характерного размера. Первый подход [2] подразумевает определение d_p через сравнение средней скорости броуновского движения частиц v_{Br} с их скоростью оседания v_g в гравитационном поле Земли. В этой модельной задаче предполагается, что частицы имеют сферическую форму и изготовлены из магнитного материала с плотностью ρ_m . Тогда на частицу, помещенную в жидкость-носитель с плотностью ρ_{cl} , действует сила, равная её весу в жидкости $(\rho_m - \rho_{cl})\vec{g}\pi d_p^3/6$, где $g = 9.81 \text{ м/с}^2$ - ускорение свободного падения, которое является причиной седиментации (оседания) частиц. В установившемся движении эта сила уравнивается силой вязкого трения Стокса $\vec{F}_{St} = -3\pi\eta d_p \vec{v}$, где η - динамическая вязкость жидкости-носителя, а \vec{v} - скорость частицы. В

стационарном режиме

$$\vec{v}_g = \frac{(\rho_m - \rho_{cl})d_p^2}{18\eta}\vec{g}. \quad (1.1)$$

Коллоидные частицы являются броуновскими и обладают 6 степенями свободы - по 3 степени на поступательное и вращательное движение. Согласно закону о равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы [4], полная тепловая энергия частицы равна $6k_bT/2$, где $k_b = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана, а T - абсолютная температура. Средняя скорость теплового движения броуновской частицы массы $m = \rho_m \pi d_p^3/6$ равна

$$v_{Br} = \sqrt{\frac{6k_bT}{m}}. \quad (1.2)$$

Воспользуемся характерными значениями величин, входящих в (1.1), (1.2), чтобы оценить d_p : комнатная температура $T = 293$ К, параметры жидкости-носителя (соответствующие керосину марки ТС-1 при указанной T [5]): $\rho_{cl} = 775$ кг/м³, $\eta = 1.25 \cdot 10^{-3}$ Па·с; для магнетитовых частиц $\rho_m = 5200$ кг/м³

$$d_p = \sqrt[7]{\frac{9 \cdot 6^4 k_b T \eta^2}{\pi (\rho_m - \rho_{cl})^2 \rho_m g^2}} \approx 2.7 \cdot 10^{-5} \text{ м}. \quad (1.3)$$

Получившаяся оценка [2] на 3 порядка превышает реальный ($\sim 10^{-8}$ м) размер феррочастиц в устойчивой МЖ.

Более точную оценку размера d_p можно получить, если рассмотреть термодинамически равновесное состояние МЖ, характеризующееся равенством седиментационного и диффузионного потока частиц. Седиментационный поток частиц в гравитационном поле равен $\vec{j}_S = \vec{v}_g n$, где n - числовая концентрация частиц. Этот поток вызывает неоднородность концентрации, которую можно описать ∇n . Появление пространственной неоднородности по концентрации вызывает диффузионный поток частиц, препятствующий расслоению коллоида $\vec{j}_D = -D \nabla n$, где D - коэффициент диффузии Эйнштейна, равный

$$D = \frac{k_b T}{3\pi\eta d_p}. \quad (1.4)$$

Случай термодинамического равновесия соответствует равенству потоков частиц $\vec{j}_D = \vec{j}_S$, откуда следует закон равновесного барометрического распределения числовой плотности частиц $n(z)$ внутри МЖ с высотой z

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{(\rho_m - \rho_{cl})d_p^3 \pi g}{6k_b T} z\right). \quad (1.5)$$

Выражение (1.5) позволяет оценить максимальный размер частиц d_p , которые могут продолжительное время входить в состав разбавленного коллоида, не выпадая в осадок. Пусть характерная высота Δz , определяющая изменение концентрации в e раз, определяется размером полости (рабочим зазором), которую заполняет МЖ в техническом устройстве. Например, в МЖ-герметизаторе $\Delta z \leq 0.2$ мм [6], [7], следовательно d_p равен

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{6k_bT}{\pi g(\rho_m - \rho_{cl})\Delta z}} \approx 0.96 \cdot 10^{-7} \text{ м}, \quad (1.6)$$

что оказывается на 2 порядка точнее (1.3) и соответствует характерному размеру (~ 100 нм) наноскопических агрегатов, способных длительное время существовать в стабильном коллоиде и не выпадать в осадок. Основная причина, почему оценки (1.3), (1.6) дают завышенные значения для одиночных частиц, - это пренебрежение межчастичными диполь-дипольными и Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, а также магнитофорезом - дрейфом частиц в область с максимальной напряженностью магнитного поля.

Однако если для одиночных частиц формула (1.6) предсказывает завышенное значение d_p , то для микроструктурных объектов со слабыми или отсутствующими магнитными свойствами (мицеллы свободных молекул ПАВ, наноразмерные агрегаты с замкнутым магнитным моментом и т.п.), - эти выражения дают значения, близкие к реально наблюдаемым в эксперименте. Для таких объектов физические ограничения наступают, начиная с $d_p > 100$ нм, тем более что у мицелл, глобул, фрактальных агрегатов и прочих микроструктурных образований, средняя плотность минимум в 2 раза меньше ρ_m .

Барометрическое распределение (1.5) позволяет сказать, какую МЖ можно считать однородной при условии, что степень расслоения МЖ невозможно определить экспериментально с погрешностью измерений ~ 1 %

$$z = \frac{\ln(n_0/n(z))}{\frac{(\rho_m - \rho_{cl})\pi g d_p^3}{6k_bT}} \approx \frac{\ln(1.01)}{5.33} \approx 2 \text{ мм}. \quad (1.7)$$

Здесь использован реальный размер $d_p = 10^{-8}$ м, а для жидкости-носителя использованы данные ПЭС-2 ($\rho \approx 1$ г/см³), так как керосин испарится быстрее, чем наступит равновесное барометрическое распределение. Оценка (1.7) использовалась в диссертации при планировании лабораторных экспериментов с горизонтальными ячейками Хеле-Шоу, - их толщина не превышала 2 мм.

Полидисперсность коллоидных частиц в МЖ. Разнообразие МЖ обусловлено отличиями их дисперсного состава и микроструктуры. В оригинальных главах диссертации многие явления невозможно объяснить с помощью монодисперсной модели МЖ, поэтому ниже описывается истинный (полидисперсный) гранулометрический состав МЖ.

Дисперсный состав МЖ - это информация о том, частицы каких фракций (размеров) присутствуют в коллоиде, и в каких соотношениях (долях) находятся эти фракции. Микроструктура МЖ - это информация о том, в каких объединениях участвуют частицы, то есть о том, какие агрегаты формируются из отдельных коллоидных частиц: цепочки, глобулы, капельные агрегаты и т.д.

Дисперсный состав, как правило, описывается исходя из модельных представлений о МЖ. Так как МЖ получают искусственно в лабораториях, их дисперсный состав напрямую зависит от химической технологии производства. При любом из возможных техпроцессов наблюдаются схожие черты формирующегося дисперсного состава: размер коллоидной частицы x является случайной величиной, имеющей характерное среднее значение $\langle x \rangle$. Наиболее простые модели, описывающие вероятностное распределение частиц по размерам $f(x)$, можно сформулировать на основе двухпараметрических распределений.

Отметим, что ни у одного из распределений $f(x)$, используемых на практике, нет строгих теоретических основ в том смысле, что ни одно из них не было получено в результате решения задачи о поиске такой функции. Более того, функции $f(x)$ носят универсальный характер и применимы к самым разнообразным явлениям, имеющим разную природу, поэтому никакие теоретические основы в этом вопросе принципиально невозможны. Как отмечал проф. Вейбулл [8], в такой ситуации единственный практически полезный путь исследований заключается в том, чтобы взять в качестве $f(x)$ самую простую из возможных функций, которая качественно отражает наблюдаемые закономерности изучаемого объекта и удовлетворительно описывает эксперимент. Такую функцию следует использовать до тех пор, пока не будет обнаружена новая улучшенная функция. Исторически в науке о МЖ произошло именно так.

В качестве первой удачной функции $f(x)$ было предложено использовать логарифмически нормальное распределение [9], [10], [11], [12], зависящее от двух параметров ϵ , s

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi s\epsilon}} \exp\left(-\frac{\ln^2(x/\epsilon)}{2s^2}\right). \quad (1.8)$$

Выбор (1.8) был аргументирован следующим образом. Во-первых, (1.8) описывает случайное распределение величин $x > 0$, что соответствует предмету обсуждения. Во-вторых, первые МЖ изготавливались методом помола крупнодисперсного ($x \sim 1$ мкм) порошка магнетита в присутствии ПАВ в течение ~ 45 дней в шаровых мельницах. Частицы получались методом дробления, который был к 1960 гг. хорошо изучен математически [13]. Например, (1.8) описывает распределение осколков, получаемых в результате разрушения оболочки бомбы [14], и гранулометрический состав взорванной массы горной породы [15], и даже распределение размеров планет, образовавшихся (гипотетически) в результате Большого Взрыва [16], [17]. Таким образом, распределение (1.8) описывает любой процесс измельчения материи, т.е. движения «от крупного к мелкому». В-третьих, экспериментальные гистограммы распределения частиц по размерам, полученные обработкой фотографий коллоидных частиц, сделанных с помощью электронного микроскопа, удовлетворительно описывались этим распределением [18].

Механическое дробление порошков показало свою низкую энергетическую эффективность и малую производительность. Так, в патенте Папэллы (Papell) [19] описывается техпроцесс, позволяющий получить ~ 200 мл МЖ на основе гептана (предполагалось его использование в качестве ракетного топлива) 1 раз в 6 дней при непрерывной работе шаровой мельницы. Похожим способом были получены первые суспензии магнетита в начале 1930-х гг. [20], [21], [22], [23]. Элмор (W. C. Elmore) в [22] описывает приготовление МЖ посредством дробления магнетита в коллоидной мельнице. При этом обе технологии (1930-х и 1960-х гг.) позволяли получить частицы с характерным размером $d_p \leq 1$ мкм, что является предельной величиной, достижимой в шаровых и коллоидных мельницах [24].

Для устранения указанных технологических недостатков был разработан метод химического осаждения коллоидного магнетита из водного раствора солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+} под воздействием избытка щёлочи [25], [26]. Частицы магнетита при этом формируются из молекулярного раствора, то есть направление процесса в некотором смысле противоположное дроблению: от маленького структурного элемента (молекулы) к крупному (коллоидной частице). Дисперсный состав таких МЖ неудовлетворительно описывается логарифмически нормальным распределением, так как последнее значительно завышает долю крупных частиц. Это объясняется слишком медленным убыванием $f(x)$ при $x \gg \langle x \rangle$, что приводит в ряде случаев к большим погрешностям при обработке

результатов экспериментов. В качестве альтернативы (1.8) было предложено использовать Γ -распределение [27]

$$f(x) = \frac{x^\alpha \exp(-x/x_0)}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha + 1)}, \quad (1.9)$$

где x_0 , α - параметры распределения, $\Gamma(\alpha + 1)$ - гамма-функция. Выражение (1.9) хорошо описывает гранулометрический состав концентрированных коллоидов [28] с сильными межчастичными взаимодействиями [29], [30], [31].

Три характерных размера коллоидной частицы. Каждая коллоидная частица характеризуется одновременно несколькими значениями характерных размеров. Так, первый из них - это средний диаметр кристалла частицы x_s , который можно измерить с помощью электронного микроскопа (Рис. 1.1). Этот размер определяет объём твёрдого ядра $V_s = \pi x_s^3/6$, используемый для вычисления силы тяжести, Архимедовой силы, центробежной силы при центрифугировании МЖ, и т.п.

Второй характерный размер - это диаметр магнитного ядра частицы $x_m < x_s$, который всегда меньше диаметра кристалла, так как на его поверхности присутствует слой $\delta \approx 0.8$ нм (Рис. 1.1), не вносящий вклад в магнитный момент \vec{m} частицы, пропорциональный объёму её магнитного ядра $m \propto V_m$

$$m = M_s V_m = \frac{M_s \pi (x_s - 2\delta)^3}{6}, \quad (1.10)$$

где M_s - намагниченность насыщения материала (для магнетита $M_s = 480$ кА/м). Толщина немагнитного слоя сопоставима с периодом кристаллической решётки (длина элементарной ячейки магнетита равна 0.84 нм [32]), а его природа точно не известна, так как одновременно существует несколько правдоподобных объяснений этому явлению: образование олеата железа, спиновое разупорядочение в поверхностном слое и др. Две частицы с магнитными моментами (1.10), находящиеся на расстоянии r друг от друга, взаимодействуют с энергией

$$E_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{m}_1 \vec{m}_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right], \quad (1.11)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м - универсальная магнитная постоянная.

Последний важный размер частиц - это их гидродинамический диаметр x_h (Рис. 1.1), измеренный по защитной оболочке из молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ). Толщина оболочки зависит от ПАВ: изобретатель МЖ

Элмор использовал мыло (олеат натрия) [25], а на сегодняшний день в основном используются жирные кислоты. Наиболее часто используемая из них - олеиновая кислота [26] $C_{17}H_{33}COOH$. Длина этой молекулы, будучи закреплённой на коллоидной частице, известна с точностью до диапазона $l_\delta = 1.6 \dots 2.1$ нм. Чаще всего в литературе указывается именно максимальное значение 2.1 нм, вычисленное по данным рентгенографии кристаллических парафинов [33], согласно которым сегмент молекулы, приходящийся на 1 атом углерода, равен 1.27 Å. Так как у олеиновой кислоты 17 атомов С, длина цепочки составляет $l_\delta = 17 \cdot 0.127 = 2.159$ нм. Однако это значение явно завышено, потому что олеиновая кислота является ненасыщенной: в середине молекулы имеется двойная связь $-C=C-$, что приводит к её изгибу. Численный расчёт одиночной молекулы методами квантовой химии позволяет определить $l_\delta = 1.66$ нм (расстояние между крайним атомом С и карбоксильной группой). Однако будучи закреплённой на поверхности частицы, молекула ПАВ взаимодействует с соседними молекулами и несколько распрямляется, но насколько - точно неизвестно.

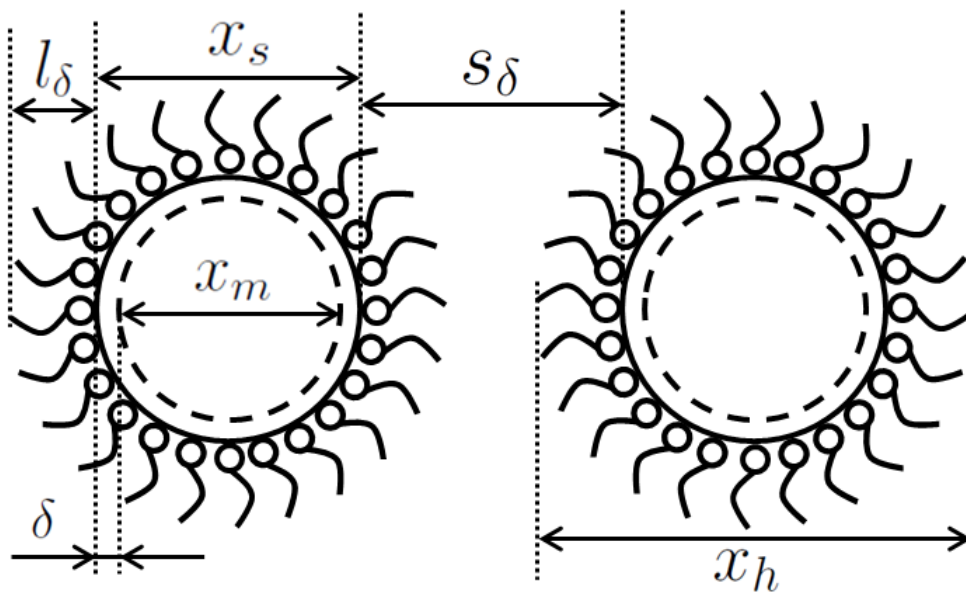


Рисунок 1.1 — Схематичное изображение двух магнитных коллоидных наночастиц со стерической стабилизацией.

Таким образом, три характерных диаметра $x_m < x_s < x_h$ соответствуют трём характерным объёмам, которые влияют на динамические характеристики МЖ, определяя её отклик на внешнее воздействие. Так, отклик коллоида на внешнее магнитное воздействие (и диполь-дипольные взаимодействия) определяются x_m , а гидродинамические взаимодействия частиц зависят только от x_h . При этом седиментационная устойчивость МЖ в гравитационном поле

определяется в основном x_s . Подчеркнём значительное отличие этих объёмов: так, например, для частицы с $x_s = 10$ нм, покрытой олеиновой кислотой, соответствующие объёмы соотносятся примерно как 1 : 1.6 : 4.8, т.е. гидродинамический объём частицы почти в 5 раз больше магнитного. Далее по тексту диссертации будут встречаться разные обозначения концентрации частиц: φ - объёмная доля твёрдой фазы (магнетита) и ϕ - гидродинамическая концентрация частиц (с учётом защитных оболочек). Автор, конечно, сознательно использует разные обозначения и (без дополнительного повторения в каждой главе) осуществляет переход от одной концентрации к другой.

Если магнитный момент и размер частиц известны, можно рассчитать два основных термодинамических параметра, характеризующих коллоидную стабильность и магнитные свойства МЖ - параметр диполь-дипольного взаимодействия [2] (coupling constant)

$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi x_h^3 k_b T}, \quad (1.12)$$

и параметр Ланжевена

$$\xi = \frac{\mu_0 m H}{k_b T}. \quad (1.13)$$

Параметр λ (1.12) - это (с точностью до коэффициента ≈ 1) отношение модуля магнитной энергии (1.11) для двух соприкасающихся ($r = x_h$) частиц с одинаковыми m , ориентированными «голова - хвост» $\vec{m}_{1,2} \uparrow\uparrow \vec{r}$, к энергии теплового движения. Параметр Ланжевена (1.13) характеризует энергию Зеемана частицы с магнитным моментом m во внешнем магнитном поле H . Оба параметра λ и ξ выражены в единицах тепловой энергии $k_b T$ не случайно, - этот масштаб является естественным для всего широкого класса мягких намагничивающихся материалов (soft magnetic matter), который помимо МЖ включает в себя жидкие кристаллы, феррогели, магнитоактивные эластомеры, магнитореологические ферроэласты и др. Фундаментальное сходство, которое объединяет все указанные материалы в один класс [34], заключается в том, что структурные элементы этих сред связаны физической (а не химической) связью с потенциальной энергией $\sim k_b T$.

Гранулометрический анализ МЖ. С момента синтеза первых МЖ встал вопрос о методе гранулометрического анализа, который позволил бы получить информацию о реальном дисперсном составе $f(x)$ исследуемого образца,

являющегося паспортной характеристикой МЖ, подобно тому как химический состав стали определяет её марку [35]. Для этой цели было предложено несколько методов, актуальных на сегодняшний день: электронная микроскопия, динамическое рассеяние света, магнитогранулометрический анализ. Кратко охарактеризуем эти методы, чтобы понимать и правильно интерпретировать экспериментальные результаты, представленные в оригинальных главах диссертации.

Электронная микроскопия. Гранулометрия посредством электронной микроскопии сводится к прямым наблюдениям за наночастицами [18]. Перед помещением в электронный микроскоп образец подготавливается в виде тонкой высушенной плёнки на предметном стекле. Для этого исследуемый образец сначала сильно разбавляют по концентрации жидкостью-носителем, а затем наносят каплю со следовой концентрацией МЖ на предметное стекло. Капля растекается тонкой плёнкой по предметному стеклу и высушивается («влажный» образец помещать в микроскоп нельзя), чтобы коллоидные частицы расположились в один слой. Таким образом, методика приготовления образца перед его помещением в электронный микроскоп не позволяет исследовать его микроструктуру: все агрегаты неизбежно удаляются и разрушаются. После этого делается несколько десятков или сотен фотографий. Полученные изображения анализируются (в XX веке вручную, а сегодня - посредством ЭВМ), в результате чего получаются гистограммы, отражающие долю частиц, соответствующих определённому характерному размеру. Электронная микроскопия может измерять, конечно, только значения x_s . В работе [18], которую цитирует [1], исследовался дисперсный состав наночастиц магнетита для 6 образцов с различным $f(x)$. Авторами [18] вручную было обработано 400 частиц, которые распределялись между 8 фракциями - интервалами x_s в диапазоне от 2.5 нм (меньше не позволяло разрешение микроскопа) до 30 нм (частицы крупнее этого размера не были обнаружены). Рассматривая полученные в [18] гистограммы (Рис. 1.2), можно обнаружить на них несколько характерных особенностей: значительный разброс параметров (большие доверительные интервалы), сомнительное соответствие экспериментальных результатов и модельных (теоретических) представлений о дисперсном составе, заключающееся как в количественном несовпадении высоты столбцов гистограмм со значениями гладкой кривой $f(x)$, так и в качественном отличии - гистограммы иногда демонстрируют нескольких максимумов, а модельные двухпараметрические

распределения $f(x)$ имеют, как известно, только один максимум. Это противоречие между моделью и реальностью является невероятно глубоким: модель фактически ограничивает возможности описания дисперсного состава МЖ, особенно тех, у которых имеется микроструктура.

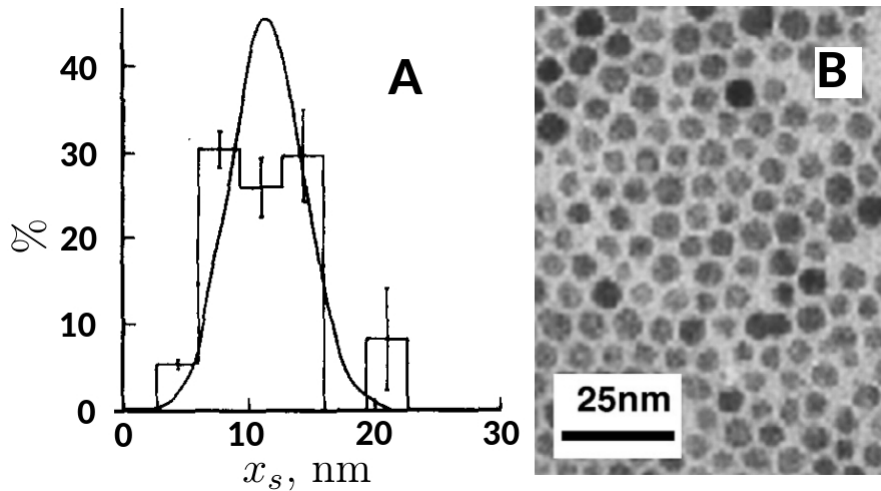


Рисунок 1.2 — Гранулометрический состав МЖ, выполненный с помощью электронной микроскопии. Слева (А): гистограмма [18] показывает долю частиц (в %), приходящуюся на определенный интервал значений x_s . Справа (В): фотография кристаллов магнетита Fe_3O_4 из [36].

Большие доверительные интервалы x_s (Рис. 1.2 (А)) на гистограммах объясняются двумя причинами. Первая причина: реальное твёрдое ядро не сферичное: частицы - это кристаллы с ярко выраженными ребрами и гранями (см., например, [37] и Рис. 1.2 (В) из [36]). Экспериментально установлено, что реальные частицы обладают анизотропией формы: если аппроксимировать кристалл некоторым эффективным эллипсоидом, то его полуоси отличаются на $\approx 5\%$, и именно благодаря этой анизотропии в МЖ наблюдается эффект двулучепреломления [38], [39], [40], [41], [42], [43]. Форма наночастиц позволяет говорить только о некотором эффективном диаметре x_s . На практике измерение x_s по изображениям кристаллов на фотографиях является *субъективной* операцией: для вычисления x_s нужно сформулировать критерий и применить его при обработке фотографий. Вторая причина: разрешающая способность электронного микроскопа часто не позволяет измерять x_s с высокой точностью, и на фотографиях края частиц бывают «размыты». Именно поэтому гистограммы $f(x_s)$ имеют довольно большие (≈ 3 нм) интервалы по оси абсцисс. Таким образом, польза данных, полученных с помощью электронного микроскопа, является весьма условной.

Метод динамического рассеяния света (DLS, Dynamic Light Scattering) не имеет указанных недостатков. Высушивать образец не требуется, что позволяет исследовать возникающие в жидкости микроструктуры (агрегаты частиц) без их разрушения [44], [45], [46], [47]. В методе используется рассеяние когерентного света (лазера) на коллоидных частицах, позволяющее получить информацию о коэффициенте диффузии частиц D_d и далее, по формуле Эйнштейна, вычислить их размер

$$x = \frac{k_b T}{3\pi\eta D_d}, \quad (1.14)$$

где η - динамическая вязкость среды. Метод DLS имеет существенный недостаток: исследуемый образец должен быть оптически прозрачным, в то время как МЖ высоких концентраций ($\phi \approx 0.6$ и $\varphi \approx 0.2$) почти непрозрачны при толщине образца > 0.1 мм, потому что показатель поглощения света у магнетитовой МЖ большой (для длины волны He-Ne лазера коэффициент поглощения имеет порядок 10^3 мм^{-1}) [48]. Прозрачность среды нужна также для корректной работы программного обеспечения, обрабатывающего сигнал DLS, так как в модельные представления метода заложено предположение об однократном рассеянии света. Указанные проблемы успешно решаются применением блоков обратного рассеяния света, но у концентрированных коллоидов существует другая проблема: вязкость МЖ сложным образом зависит от концентрации частиц $\eta = \eta(\phi)$ [49], [50]. Поэтому исследования МЖ методом динамического рассеяния света всё же предпочтительно проводить с разбавленными растворами, когда можно считать, что η равна вязкости чистой жидкости-носителя.

Метод малоуглового рассеяния нейтронов (SANS). Проблема поглощения света отсутствует в методе SANS, который применяется в исследованиях самых разных веществ, в том числе МЖ [51], [52], [53], [54]. Суть метода SANS заключается в облучении МЖ узким пучком нейтронов, который при этом испытывает уширение из-за взаимодействия нейтронов со структурными элементами вещества, имеющими характерные размеры 1 – 100 нм. Несмотря на внешнее сходство «идеологий» DLS и SANS, последний обладает преимуществом благодаря наличию у нейтронов собственного магнитного момента, что делает их чувствительными к магнитным свойствам вещества, в отличие от фотонов, используемых в DLS. Полученные экспериментальные данные нуждаются в довольно сложной интерпретации [52], [55]. Результат обработки

измерений зависит от того, насколько всесторонне учтены эффекты межчастичного взаимодействия, полидисперсность коллоида и наличие в нем агрегатов [56]. Иначе говоря, результат интерпретации во многом определяется модельными представлениями об объекте исследования, которые необходимо привлекать извне. Нельзя не упомянуть о практической недоступности метода SANS для подавляющего большинства исследователей: экспериментальная база SANS специфична, требует дорогостоящего оборудования и доступна (в России) лишь в уникальных организациях, например, в Объединённом Институте Ядерных Исследований (г. Дубна).

Магнитогранулометрический анализ (МГА) МЖ. Наиболее подходящими для задач гранулометрии МЖ являются магнитные измерения, так как они наиболее доступны, точны и теоретически обоснованы. Суть МГА заключается в том, чтобы по косвенным магнитным измерениям получить информацию о распределении $f(x)$ частиц по размерам. Очевидно, магнитные измерения дают информацию только о магнитных свойствах частиц, то есть не $f(x_s)$, а $f(x_m)$. Между этими распределениями есть простая связь, т.к. $x_s = x_m + 2\delta$, однако никакой потребности в осуществлении этого преобразования нет, потому что x_s - это эффективная величина, у которой нет никаких преимуществ в сравнении с x_m . Именно распределение магнитных моментов $f(x_m)$ является самой значимой характеристикой МЖ, потому что $f(x_m)$ несёт полную информацию не только об одиночных частицах, а также и об агрегатах, ведь магнитный момент, обнаруживаемый в магнитном отклике МЖ, может принадлежать и агрегату, состоящему из нескольких частиц.

МГА позволяет сделать вывод о распределении $f(x_m)$ на основании экспериментально измеренной кривой намагничивания МЖ $M(H)$ [27], [28]. Идеология магнитной гранулометрии суперпарамагнитных наночастиц в МЖ была описана в работе 1956 г. [57], в которой использовалось одночастичное теоретическое приближение, согласно которому кривая намагничивания $M(H)$ является линейной комбинацией (суперпозицией) кривых Ланжевена для нескольких невзаимодействующих фракций. Было предложено использовать кривую $M(H)$ для определения среднего значения магнитного момента $\langle m \rangle$ частиц, используя асимптотику кривой $M(H)$ в сильных полях ($\xi \gg 1$)

$$M(H) = M_S - \frac{n_p k_b T}{\mu_0 H}, \quad (1.15)$$

где n_p - числовая плотность частиц (число частиц в единице объёма), H - напряженность магнитного поля внутри образца, M_S - намагниченность насыщения жидкости. Последняя величина априори неизвестна, поэтому на практике она определяется графоаналитическим методом: несколько (не менее 3...4 штук) последних точек кривой $M(H)$ строятся на новом графике в координатах $\{H^{-1}; M\}$ и по ним проводится прямая линия, точка пересечения которой с осью ординат соответствует паре значений $(M_S; H \rightarrow \infty)$. По асимптотике (1.15) можно вычислить n_p и средний магнитный момент $\langle m \rangle = M_S/n_p$. По наклону начального участка кривой ($\xi \ll 1$) было предложено определять среднее значение квадрата магнитного момента $\langle m^2 \rangle$

$$\chi_L = \frac{\mu_0 \langle m^2 \rangle n_p}{3k_b T}, \quad (1.16)$$

где χ_L - начальная восприимчивость Ланжевена (расчётная величина, которую можно измерить экспериментально только для разбавленных МЖ ($\varphi \rightarrow 0$), в которых отсутствуют межчастичные взаимодействия)

$$\chi_L = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0, \varphi \rightarrow 0}. \quad (1.17)$$

Формулы (1.15) и (1.16) справедливы для любой $f(x)$. Дальнейшее развитие магнитной гранулометрии определялось адаптацией известных и появлением новых теоретических моделей эффективного поля H_e , намагничивающего коллоидные частицы в полидисперсной МЖ. Наиболее значимыми и часто упоминаемыми являются: модель Вейса (Weiss) [58], модель средне-сферического поля (MSF) [59], [60], высокотемпературная аппроксимация (НТА) [61], [62], а также модифицированные теории среднего поля, разработанные коллективом под руководством проф. А. О. Иванова (ММФТ-1, ММФТ-2) [30], [63] и их дальнейшее развитие [64], [65]. В рамках ММФТ-2 было получено выражение, которое сейчас повсеместно используется на практике для вычисления χ_L по известной начальной восприимчивости χ_0 [63]

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0} = \chi_L + \frac{\chi_L^2}{3} + \frac{\chi_L^3}{144}. \quad (1.18)$$

Для Γ -распределения $f(x_m)$ по известному значению χ_L вычисляется $\langle m^2 \rangle$ (1.16), затем по отношению $\langle m^2 \rangle / \langle m \rangle^2$ численно находится параметр α , а за-

тем и x_0

$$\begin{aligned}\langle m \rangle &= \frac{\pi M_s}{6} \int_0^\infty x^3 f(x) dx = \frac{\pi M_s}{6} x_0^3 (\alpha + 1)(\alpha + 2)(\alpha + 3), \\ \langle m^2 \rangle &= \left(\frac{\pi M_s}{6} \right)^2 \int_0^\infty x^6 f(x) dx = \left(\frac{\pi M_s}{6} \right)^2 x_0^6 (\alpha + 1)(\alpha + 2) \dots (\alpha + 6), \\ \frac{\langle m^2 \rangle}{\langle m \rangle^2} &= \frac{(\alpha + 4)(\alpha + 5)(\alpha + 6)}{(\alpha + 1)(\alpha + 2)(\alpha + 3)}, \\ x_0^3 &= \frac{6 \langle m \rangle}{\pi M_s (\alpha + 1)(\alpha + 2)(\alpha + 3)}.\end{aligned}\quad (1.19)$$

Удобные математические свойства Γ -распределения позволяют находить моменты величины x_m любого порядка

$$\langle x_m^q \rangle = x_0^q (\alpha + 1)(\alpha + 2) \dots (\alpha + q),$$

например, средний диаметр магнитного ядра $\langle x_m \rangle = x_0(\alpha + 1)$, а дисперсия этой величины равна $x_0^2(\alpha + 1)$. Если функция распределения $f(x_m)$ известна, то намагниченность M жидкости описывается формулой

$$M = n_p \int_0^\infty m(x_m) L(\xi_e) f(x_m) dx_m, \quad (1.20)$$

где ξ_e - модифицированный параметр Ланжевена (вычисляемый в рамках модели эффективного поля), $L(\xi_e)$ - функция Ланжевена

$$L(\xi_e) = \coth(\xi_e) - \xi_e^{-1}. \quad (1.21)$$

Выражение для эффективного поля, предложенное изначально в экспериментальных работах [27], [28], впоследствии получило теоретическое обоснование в [30], [63] и имеет следующий вид

$$\begin{aligned}H_e &= H + M_L/3, \\ \xi_e &= \frac{\mu_0 m(x_m) (H + M_L/3)}{k_b T},\end{aligned}\quad (1.22)$$

где M_L обозначает Ланжевенскую намагниченность, то есть намагниченность, вычисленную без учёта межчастичного взаимодействия

$$M_L = n_p \int_0^\infty m(x_m) L(\xi) f(x_m) dx_m. \quad (1.23)$$

Формулы (1.20) - (1.23) прекрасно описывают экспериментальные данные для МЖ с $\chi_0 \leq 10$ единиц СИ [27], [28], [66], [67]. Если в МЖ присутствует много крупных частиц (χ_0 превышает указанное ограничение), то предпочтительнее пользоваться новой модифицированной моделью среднего поля [65].

Межчастичные силы Ван-дер-Ваальса. Стабилизация частиц. Между молекулами конденсированных сред существует взаимодействие, проявляющееся во взаимном притяжении соседних структурных элементов (молекул, коллоидных частиц и т.д.) [68]. Природа этого взаимодействия объясняется согласованным движением электронов и ядер соседних атомов и молекул, что вызывает появление «мгновенных» диполей, взаимно ориентированных электричеством противоположного знака. Это силы Ван-дер-Ваальса, которые характеризуются отсутствием насыщения и медленным (по сравнению с ковалентной химической связью) ослаблением при увеличении межчастичного расстояния. Силы Ван-дер-Ваальса приводят к появлению изотропного притяжения между любыми двумя телами, находящимися на близком расстоянии, то есть вызывают коагуляцию коллоидных частиц [69], [70]. Потенциальная энергия Ван-дер-Ваальса E_{vdw} для пары коллоидных частиц (Рис. 1.1), покрытых защитным слоем молекул ПАВ, погруженных в жидкость-носитель, описывается выражением [71]

$$\begin{aligned}
 -12E_{vdw} = & \left(\sqrt{A_{Hm}} - \sqrt{A_{Hs}} \right)^2 H_f \left(\frac{s_\delta - 2l_\delta}{x_s + 2l_\delta}; 1 \right) + \\
 & + \left(\sqrt{A_{Hs}} - \sqrt{A_{Hp}} \right)^2 H_f \left(\frac{s_\delta}{x_s}; 1 \right) + \\
 & + 2 \left(\sqrt{A_{Hm}} - \sqrt{A_{Hs}} \right) \left(\sqrt{A_{Hs}} - \sqrt{A_{Hp}} \right) H_f \left(\frac{s_\delta - l_\delta}{x_s}; \frac{x_s + l_\delta}{x_s} \right); \quad (1.24) \\
 H_f(x, y) = & \frac{y}{x^2 + 2xy + x} + \frac{y}{x^2 + 2xy + x + y} + \\
 & + 2 \ln \left(\frac{x^2 + 2xy + x}{x^2 + 2xy + x + y} \right),
 \end{aligned}$$

где s_δ - это наикратчайшее расстояние между поверхностями твердых (магнетитовых) ядер; A_{Hp} , A_{Hs} , A_{Hm} - константы Гамакера для магнетита, ПАВ и жидкости-носителя, соответственно. Выражение (1.24) допускает упрощение, так как константы для ПАВ и жидкости-носителя отличаются незначительно

$$\left(\sqrt{A_{Hs}} - \sqrt{A_{Hm}} \right) / \sqrt{A_{Hm}} \approx 0. \quad (1.25)$$

Например, у носителей $A_{Hm} = 4.25 \cdot 10^{-20}$ Дж (декан), $4.35 \cdot 10^{-20}$ Дж (додекан), $4.39 \cdot 10^{-20}$ Дж (этанол), а у олеиновой кислоты $A_{Hs} = 4.38 \cdot 10^{-20}$ Дж [72], [73]. Приближенное равенство (1.25) является требованием коллоидной стабильности. В лаборатории совместимость ПАВ и носителя проверяют их взаимной растворимостью согласно эмпирической закономерности «подобное растворяется в подобном», которая является следствием (1.25) и хорошо выполняется для МЖ. Учитывая (1.25), можно приравнять нулю первое и последнее слагаемое в (1.24), а во втором слагаемом переобозначить константу [74], [75]

$$A_H = \left(\sqrt{A_{Hs}} - \sqrt{A_{Hp}} \right)^2,$$

которая характеризует притяжение коллоидных частиц. Окончательное выражение для энергии E_{vdw} принимает вид [1]

$$E_{vdw} = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{2}{l_r^2 + 4l_r} + \frac{2}{(l_r + 2)^2} + \ln \frac{l_r^2 + 4l_r}{(l_r + 2)^2} \right), \quad (1.26)$$

где $l_r = (2s_\delta)/(x_s)$ - отношение расстояния между твёрдыми частицами к радиусу их твёрдого ядра (Рис. 1.1). Упрощённое фундаментальное аналитическое выражение для константы Гамакера было получено в [70]

$$A_H = \frac{3k_bT}{4} \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_o}{\varepsilon_i + \varepsilon_o} \right)^2 + \frac{3h_p\nu_e}{16} \frac{(n_i^2 - n_o^2)^2}{\sqrt{(n_i^2 + n_o^2)^3}}, \quad (1.27)$$

где ε_i , ε_o и n_i , n_o - диэлектрические проницаемости и оптические показатели преломления материалов частиц (i) и жидкости-носителя (o), соответственно, h_p - постоянная Планка, ν_e - характерная частота поглощения электромагнитного излучения, при этом энергия $h_p\nu_e$ приближенно равна первому потенциалу ионизации образованного соединения [76].

Для целей диссертации важно отметить следующее: в литературе нет единого мнения о величине константы Гамакера A_H для пары веществ «магнетит - жидкие углеводороды» [1], [77], [78], [79]. Так, наиболее авторитетные источники (проф. Розенцвейг, проф. Бибик) указывают лишь на порядок величины $A_H \sim 10^{-19}$ Дж [1], [78]. Это значение не измерялось экспериментально, а численно оценивалось в рамках теории Лифшица [70] по известным данным, согласно которым истинное значение константы должно находиться в диапазоне от $1 \cdot 10^{-19}$ Дж до $3 \cdot 10^{-19}$ Дж [80]. Данные после 2010 года существенно отличаются: по данным [79] константа Гамакера для наночастиц оксида железа

(магнетит, маггемит, гематит) в жидких углеводородах (гексан, толуол) принимает значения $A_H = (9 - 29) \times 10^{-21}$ Дж, то есть на порядок меньше, чем предсказывалось ранее. Работа [79] методологически ничем не отличается от предшествующих (например, [81]): константы A_H вычислены по [70] с привлечением новых экспериментальных результатов электрооптических измерений $n_{i,o}(\nu)$ и $\varepsilon_{i,o}(\nu)$. В [82], наоборот, обосновывается значение $A_H = 2.7 \times 10^{-19}$ Дж. Численные исследования МЖ, описывающие магнитоуправляемый фазовый переход, используют некое «среднее» значение $A_H = 1 \cdot 10^{-19}$ Дж и демонстрируют общую для всех подобных работ мысль: если пренебречь силами Ван-дер-Ваальса (т.е. предположить, что $A_H \ll 10^{-19}$ Дж), то объяснить экспериментально наблюдаемый фазовый переход одними лишь диполь-дипольными взаимодействиями невозможно [83], [84], [85], [86]. Получается, полная энергия взаимодействия частиц в обычных МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин» является неопределенной по трём причинам: (i) противоречивые данные о величине константы Гамакера, (ii) полидисперсность частиц ((1.24) и (1.26) были получены для 2-х частиц одного диаметра x_s), (iii) неизвестная эффективная длина молекулы стабилизатора (олеиновой кислоты). Тем не менее, экспериментальный факт не вызывает сомнений: без стабилизации коллоидных частиц они притягиваются, соединяются в крупные агрегаты и выпадают в осадок. Далее приводятся нужные для диссертации сведения о двух типах стабилизации частиц.

Стерическая стабилизация посредством ПАВ. Первый способ стабилизации заключается в создании защитного слоя на поверхности коллоидной частицы достаточной толщины, чтобы стерически (эффект исключённого объёма) предотвратить сближение частиц. Механизм энтропийного отталкивания двух коллоидных частиц определяется энергией [1]

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \pi d^2 \zeta \left[2 - \frac{l_r + 2}{t_\delta} \ln \frac{1 + t_\delta}{1 + l_r/2} - \frac{l_r}{t_\delta} \right] k_b T \quad \text{при } s_\delta \leq 2l_\delta, \quad (1.28)$$

$$E_{sr} = 0 \quad \text{при } s_\delta > 2l_\delta,$$

где ζ – поверхностная концентрация адсорбированных молекул ПАВ; $t_\delta = 2l_\delta/(x_s)$ – отношение длины молекулы ПАВ к радиусу твёрдого ядра частицы $x_s/2$ (кристалла магнетита). Примечательно, что в русском переводе [1] формула (1.28) завышает E_{sr} в 4 раза, потому что вместо первого коэффициента «1/2» в переводе написано «2». Величина ζ известна лишь по теоретическим

оценкам, согласно которым $\zeta = 10^{18}$ молекул/м², что соответствует 50 %-ному покрытию поверхности коллоидной частицы молекулами олеиновой кислоты.

В целом, выбор ПАВ является ключевым решением при изготовлении МЖ. Это отмечается в личных беседах всеми, кто занимается её производством, что обусловлено следующими причинами. Во-первых, ПАВ определяет как максимальный размер наночастиц не подверженных агрегированию, так и энергию химической связи с кристаллом наночастицы, т.е. прочность защитной оболочки. Во-вторых, ПАВ определяет, будут ли пептизироваться коллоидные частицы в конкретной жидкости-носителе или нет. Пептизация зависит от полярности молекул ПАВ и носителя, соотношения их длин, способности образовывать ассоциаты и т.д. При этом жидкость-носитель в основном определяет сферу применения коллоида: для биомедицинских задач используется вода, при эксплуатации МЖ-устройств в присутствии химически агрессивных и пожароопасных сред применяют фторорганические жидкости, а для устройств, эксплуатирующихся в условиях космоса, подходят кремнийорганические жидкости и вакуумные масла с минимальным давлением насыщенных паров. Интересно отметить, что существуют МЖ без носителя, в которых частицы, покрытые слоем ПАВ, сохраняют текучесть [87], [88]. В-третьих, ПАВ определяет режимы эксплуатации МЖ: диапазон рабочих температур и давлений. Известно, что для МЖ, стабилизированных олеиновой кислотой, критичным является нагрев выше 120 °С при давлении 1 атм.

Именно потому что ПАВ является ключевым компонентом МЖ, коммерчески успешные производители МЖ (ПНИЛ ПФГД г. Иваново, ООО «НПВП «Феррогидродинамика», г. Николаев и т.д.) держат информацию об используемых веществах в секрете («know how»), а работы, посвященные свойствам ПАВ (например, [89], [90], [91], [92]), появляются редко.

Стабилизация частиц в ионных жидкостях. Коллоидные частицы в ионных жидкостях стабилизируются посредством двойного электрического слоя, когда каждая частица представляет собой ион. В щелочной среде заряд у частиц отрицательный, а в кислотной - положительный. Заряд приобретает частицей благодаря гидроксильной группе –ОН [93]. Электронейтральные группы –ОН покрывают поверхность частиц, прикрепляясь к трёхвалентным атомам Fe сразу после завершения реакции химического осаждения. В щелочной среде от гидроксильной группы отсоединяется протон и она становится отрицательно заряженной –O⁻, а в кислотной среде, наоборот, протон присоединяется (от

диссоциированной кислоты), что формирует положительный заряд $-\text{OH}_2^+$ [94]. Максимальная плотность заряда на поверхности частиц равна $\Sigma_q = 0.2 \text{ Кл/м}^2$, а в окружающем носителе находятся противоположно заряженные ионы, благодаря которым коллоид является электронейтральным. Ионные МЖ были впервые синтезированы и описаны Массартом (R. Massart) [94], [95].

Ионные МЖ устойчивы только в определенном диапазоне значений pH: частицы с гидроксильными группами пептизируются при $\text{pH} < 4$ и $\text{pH} > 9$, а в диапазоне pH от 4 до 9 наблюдается их флокуляция [94]. Если вместо гидроксильных групп использовать цитраты, то МЖ стабильна при $\text{pH} > 4$ [95], однако это не меняет принципиально сути проблемы: устойчивость определяется дополнительным параметром системы - значением pH, который необходимо контролировать, а это в свою очередь усложняет исследование. Эти трудности отсутствуют при работе с МЖ, стабилизированными ПАВ, поэтому им и было отдано предпочтение в диссертации. Однако описание про гидроксильные группы дано выше намеренно: оно важно для понимания подраздела (4.2) диссертации.

Полное взаимодействие стерически стабилизированных частиц. Коллоидная стабильность и формирование микроструктуры в конечном счёте определяется полной энергией взаимодействия частиц E_Σ

$$E_\Sigma = E_{dd} + E_{sr} + E_{vdw}, \quad (1.29)$$

то есть суммой (1.11), (1.26) и (1.28). Построим зависимость потенциальной энергии E_Σ в единицах k_bT для трёх пар одинаковых частиц с $x_s = 5, 10$ и 15 нм (Рис. 1.3) по примеру [1]. Построим кривые $E_\Sigma(l_r)$ для двух гипотетических, крайне противоположных случаев: (i) притяжение Ван-дер-Ваальса минимальное из известных [79] ($A_H = 9 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$), а стерическое отталкивание максимальное из возможных ($l_\delta = 2.1 \text{ нм}$); (ii) максимальное притяжение Ван-дер-Ваальса [82] ($A_H = 2.7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$) и минимальное стерическое отталкивание ($l_\delta = 1.66 \text{ нм}$). Кривые на Рис. 1.3 рассчитаны для параметров $\zeta = 10^{18} \text{ молекул/м}^2$, $\delta = 0.8 \text{ нм}$, $M_s = 480 \text{ кА/м}$. Очевидно, что реальная кривая $E_\Sigma(l_r)$ находится где-то внутри широкой области между кривыми 2 и 3. Максимумы этих кривых отличаются в несколько раз (и это при том, что параметр ζ не варьировался). Превентивно поясним, что новые оценки A_H и l_δ продолжают появляться и уточняться. Возможно, точные данные уже опубликованы (осталось только экспериментально доказать - какие именно). Однако

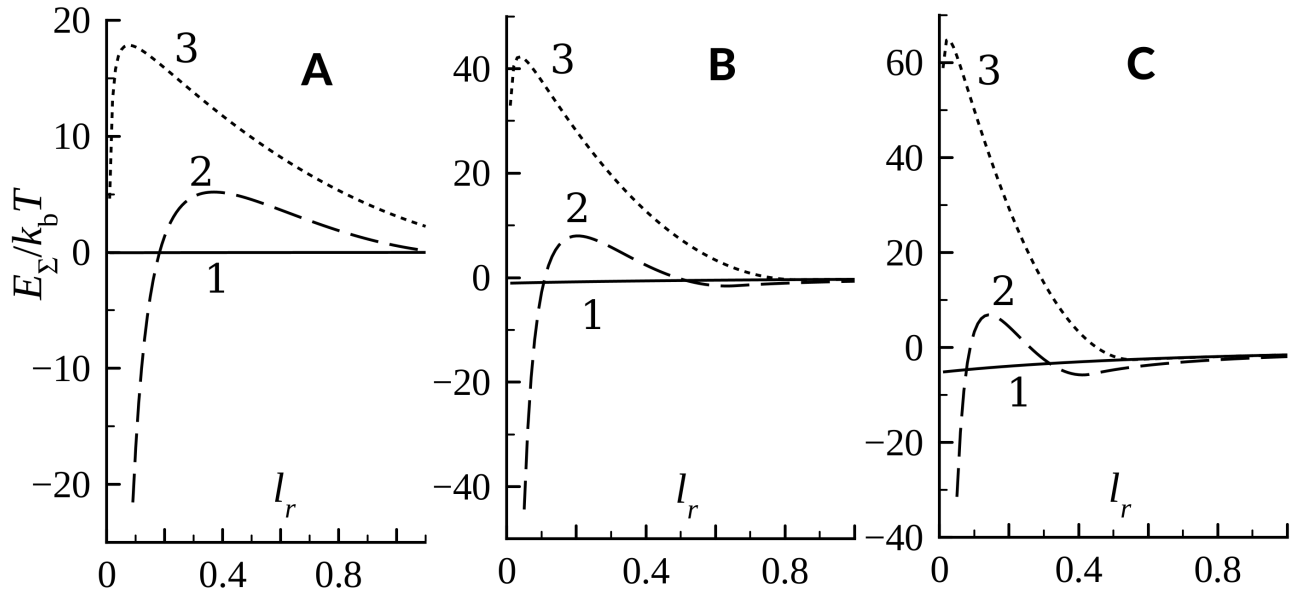


Рисунок 1.3 — Энергия $E_{\Sigma}(l_r)$ в парах частиц с $x_s = 5$ нм (А), 10 нм (В), 15 нм (С). Сплошная кривая 1 - энергия диполь-дипольного взаимодействия (1.11); кривые 2 и 3 - энергия E_{Σ} , вычисленная для гипотетических случаев минимальной и максимальной стабилизации частиц, соответственно.

это принципиально не умаляет наглядности Рис. 1.3, ведь бóльшая часть теоретических данных о МЖ в 1990-2010-е гг. была получена численным моделированием, а эти результаты невозможно обобщить (экстраполировать) на исходные параметры, отличные от тех, что использовались авторами. Рис. 1.3 показывает неопределённость опубликованных численных исследований, с которыми приходится сверяться, что увеличивает ценность экспериментальных работ (и предлагаемой диссертации в том числе).

1.2 Магнитоуправляемый фазовый переход первого рода вида «газ - жидкость» в магнитной жидкости

В соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, МЖ стремится к состоянию с минимумом свободной энергии G [4]

$$G = H_T - TS_T, \quad (1.30)$$

где H_T - энтальпия, а S_T - энтропия. Для изолированной системы в изотермическом случае $\Delta H_T = 0$ Дж, а макроскопический тепло- и массоперенос отсутствует. Равновесное состояние коллоида определяется вторым слагаемым

(1.30), которое указывает направление процесса $\Delta G = -T\Delta S_T$ в сторону увеличения энтропии системы, то есть уменьшения меры упорядоченности системы, что достигается равномерным (равновероятным) распределением коллоидных частиц по объёму МЖ согласно квазиэргодической гипотезе [96]. В этом случае принято говорить о газе коллоидных частиц, так как они ведут себя подобно молекулам газа в закрытой ёмкости. Ранее отмечалось (1.5), что под действием гравитации в МЖ формируется «атмосфера» с характерной высотой барометрического распределения, равной 20 см, что на 4 порядка меньше характерной высоты атмосферы Земли из-за большой плотности коллоидных частиц. Физически бесконечно малый объём МЖ характеризуется средней концентрацией, которую можно записывать через $\varphi(x,y,z)$, либо $\phi(x,y,z)$.

Под воздействием внешнего магнитного поля H в объёме МЖ возникают дополнительные потоки структурных элементов, вызванные магнитофорезом. В результате одновременного действия седиментации, магнитофореза и градиентной диффузии возникает динамическое равновесие коллоида, когда трёхмерное поле концентрации частиц φ зависит от геометрии контейнера с МЖ и конфигурации магнитного поля. Если энергия межчастичных взаимодействий мала (случай разбавленных растворов $\varphi \sim 0.01$ и мелких коллоидных частиц $\langle x_s \rangle < 8$ нм), равновесное распределение в объёме V описывается формулой [97], [98]

$$\varphi = \langle \varphi \rangle \frac{\frac{\sinh \xi}{\xi} \exp [G_\gamma (z \cos \alpha_0 + x \sin \alpha_0)]}{\frac{1}{V} \int_V \frac{\sinh \xi}{\xi} \exp [G_\gamma (z \cos \alpha_0 + x \sin \alpha_0)] dV}, \quad (1.31)$$

где $\langle \varphi \rangle$ - это средняя концентрация, $G_\gamma = \Delta\rho V_s g / kT$ - гравитационный параметр (обратная высота барометрического распределения), $\Delta\rho$ - разность плотности частиц (магнетита) и дисперсионной среды (керосина), V_s - объём твёрдого ядра частицы, α_0 - угол между осью z и вектором ускорения свободного падения \mathbf{g} , лежащего в плоскости x - z . Прямоугольная система координат (x,y,z) ориентирована осью y параллельно горизонту, ось z направлена вертикально.

С возрастанием φ свойства МЖ изменяются из-за усиления межчастичных взаимодействий. Стерические взаимодействия уменьшают концентрационное расслоение частиц на несколько порядков, а диполь-дипольные силы притяжения, наоборот, могут увеличить концентрационное расслоение на один

порядок [98], [99], [100], [101]. Взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации и может быть как положительным (притяжение), так и отрицательным (отталкивание). В среднем (по времени и ориентациям) такое случайное взаимодействие двух диполей равно нулю. На практике у ориентации двух диполей существует корреляция, что математически описывается функцией парных корреляций [30], [102]. Развитие этого подхода позволило моделировать влияние диполь-дипольных взаимодействий на магнитные и термодинамические свойства МЖ [31], [103].

Влияние диполь-дипольных взаимодействий также рассматривалось методами термодинамики [64], [104], [105] путём разложения свободной энергии модельной системы дипольных твёрдых сфер в ряд по концентрации частиц φ . Анализ знакопеременного ряда вириальных коэффициентов позволил сделать следующие выводы [64]: при малых параметрах диполь-дипольных взаимодействий $\lambda < 3$ и при любых (в том числе больших) концентрациях частиц диполь-дипольное взаимодействие проявляется себя как эффективное *притяжение*. При этом для больших значений λ и φ эффективное притяжение частиц ослабевает, но никогда не сменяется отталкиванием.

При достижении некоторого критического значения параметра диполь-дипольного взаимодействия $\lambda^* \approx 3$ МЖ даже в отсутствие внешнего магнитного поля ($H = 0$) становится термодинамически неустойчивой [106] и демонстрирует спинодальный распад, в результате которого образуются две отличные друг от друга фазы: сильно и слабо концентрированная. В данном случае под фазой по определению понимается подсистема (часть общей системы), отделённая от других её подсистем (частей) поверхностью раздела, при переходе через которую термодинамические и физические свойства меняются скачком [107]. Такое концентрационное расслоение может быть вызвано либо понижением температуры (т.к. $\lambda \propto T^{-1}$), либо под воздействием внешнего магнитного поля, либо (для ионных МЖ) изменением рН электролита. Слабо концентрированную фазу принято называть «газовой» фазой, так как в ней коллоидные частицы продолжают двигаться подобно слабо взаимодействующим молекулам газа, находящимся на большом расстоянии друг от друга. Сильно концентрированную фазу принято назвать «жидкой» фазой, так как коллоидные частицы в ней находятся близко друг к другу и сильно взаимодействуют посредством стерических, диполь-дипольных и Ван-дер-Ваальсовых сил. Обе фазы разделены отчетливо видимой межфазной поверхностью, обладающей по-

верхностным натяжением. Важной особенностью этого фазового превращения коллоида является его обратимость: после устранения вызвавшей его причины (повышения T или выключения внешнего поля) «жидкая» фаза благодаря тепловому движению «испаряется». Подчеркнём пороговый характер концентрационного расслоения, имеющего место только при значениях $\lambda \geq \lambda^*$.

Согласно перечисленным фундаментальным термодинамическим признакам, концентрационное расслоение МЖ является фазовым переходом (ФП) первого рода вида «газ - жидкость» [108], [109]. При этом образование новой концентрированной («жидкой») фазы происходит одновременно по всему объёму, что напоминает образование микроскопических капель тумана в переохлаждённом влажном воздухе. Образующиеся при этом сильно концентрированные капли коллоида называют капельными агрегатами (drop-like aggregates). Образование капельных агрегатов является процессом упорядочения термодинамической системы, который сопровождается уменьшением её энтропии $\Delta S_T < 0$ (1.30).

Впервые обратимый спинодальный распад МЖ наблюдался экспериментально в работах [110], [111] с помощью оптического микроскопа. В тонком слое МЖ при воздействии внешнего магнитного поля наблюдалось появление концентрированных капель, окруженных слабо концентрированным коллоидом, которые испарялись после снятия воздействия. В работе [110] методом рассеяния света установлен факт образования вытянутых вдоль силовых линий магнитного поля иглообразных капельных агрегатов с характерным размером ~ 1 мкм, состоящих из $\sim 10^5$ коллоидных частиц. В продолжении этой работы [111] по результатам экспериментов по осаждению капельных агрегатов были получены оценки их характерных размеров, совпадающие с данными [110] по порядку величины и равные $\approx 5 \dots 20$ мкм.

Далее исследование ФП и свойств капельных агрегатов продолжилось экспериментально и теоретически. Целью теоретических исследований было вычисление фазовой диаграммы МЖ, а экспериментальных - получение новой информации об условиях возникновения ФП, дисперсном составе, магнитных свойствах и поверхностном натяжении капельных агрегатов; структурах, формируемых ими; а также магнитных свойствах МЖ, содержащих капельные агрегаты [11], [112], [113], [114], [115], [116], [117], [118], [119], [120]. Обобщая результаты этих работ, можно сформулировать следующий непротиворечивый список характерных особенностей магнитоуправляемого ФП в МЖ:

1. ФП имеет пороговый характер: для конкретной МЖ существует некоторое определённое критическое значение напряжённости магнитного поля H^* , превышение которого вызывает расслоение образца.

2. ФП в МЖ полностью обратим: прекращение внешнего воздействия (выключение H или повышение T) позволяет капельным агрегатам полностью пептизироваться.

3. На поверхности раздела фаз (поверхность капельных агрегатов) существует поверхностное натяжение, обусловленное диполь-дипольными взаимодействиями частиц, порядка $\sigma \sim 10^{-6}$ Дж/м² [11], [115].

4. Условия, при которых конкретный образец МЖ претерпевает фазовое расслоение, во многом определяются индивидуальным дисперсным составом образца, причём наибольшее значение имеют фракции крупных частиц [114], [115], [117], [119]. Чем больше в МЖ содержится крупных частиц, тем легче вызвать ФП в конкретном образце (меньшим H при бóльшей T).

5. Влияние дисперсного состава $f(x)$ имеет приоритет над концентрационной зависимостью ФП: уменьшение φ в 10^2 раз при сохранении $f(x)$ приводит к увеличению H^* всего лишь в 2 раза. Изменив $f(x)$, например, удалив фракцию крупных частиц из МЖ путём центрифугирования или методом магнитной сепарации, можно значительно повысить коллоидную стабильность образца МЖ, вплоть до полного подавления ФП в диапазоне T , определённом эксплуатационными ограничениями жидкости-носителя.

6. Дисперсный состав капельных агрегатов значительно отличается от дисперсного состава исходного образца [117], [119]. «Жидкая» фаза состоит преимущественно из частиц крупнодисперсных фракций, и хотя мелкодисперсные фракции тоже входят в состав капельных агрегатов, но в меньшем соотношении, чем в оригинальной МЖ, что, к слову, подтверждается численным моделированием в рамках простой двухфракционной модели МЖ [86].

Интересно отметить, что если экспериментальные исследования последовательны и взаимно дополняют друг друга, то теоретические работы, будучи основанными на независимых моделях, существуют в некотором смысле по отдельности. Так, на сегодняшний день существует более десятка оригинальных исследований фазовой диаграммы, отличающихся (i) моделью эффективного поля, (ii) детализацией дисперсного состава МЖ (монодисперсная, бидисперсная, с учётом наноскопических агрегатов), (iii) полнотой учёта межчастичных взаимодействий (с учётом Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и без них) и (iv)

способом исследования (аналитически, численно) [106], [121], [122], [62], [123], [124], [125], [126], [127], [128], [83], [86]. При этом сравнение этих работ напрямую не представляется обоснованным: каждая теория «непогрешима» в рамках своих исходных модельных представлений. При этом результат численного исследования целиком предопределён перечнем исходных данных. Следовательно, сравнивать теоретические и численные фазовые диаграммы надо не между собой, а с лабораторным экспериментом, результаты которого непосредственно определялись бы фазовой диаграммой.

Необходимое всестороннее (многопараметрическое) прямое экспериментальное исследование фазовой диаграммы МЖ едва ли возможно, потому что оно предполагает определение объёмных соотношений «газовой» и «жидкой» фаз, а также концентрацию и дисперсный состав частиц в них, при различных внешних параметрах (температура, напряжённость поля, исходная концентрация). Проблем здесь несколько.

Во-первых, это физически трудно сделать. На сегодняшний день эксперимент по определению дисперсного состава «жидкой» фазы $f_a(x)$ был выполнен лишь однажды Шурубором И. Ю. Единственное измерение кривой намагничивания (H) было сделано им для капельных агрегатов, сепарированных при одной (комнатной) T , а остальные сведения о температурной зависимости $f_a(x, T)$ были получены косвенным методом, - по измерениям магнитной восприимчивости $\chi(H, T)$ сепарированной МЖ (т.е. исходной МЖ после удаления из неё части «жидкой» фазы). Ограниченность лабораторных данных объясняется чрезвычайной трудностью их получения. Например, чтобы измерить упомянутую кривую $M(H)$, Шурубор сепарировал исходную МЖ более месяца на специально созданной установке, выделив при этом лишь $\approx 5 \text{ мм}^3$ полезного вещества. Малая «производительность» установки объясняется тем, что магнитная сепарация эффективна лишь для сильно разбавленных МЖ. Малый объём «вещества» капельных агрегатов потребовал создания отдельной установки (с капилляром вместо пробирки) для измерения $M(H)$. При этом результаты Шурубора [114], [115], [117], [119] являются единственными количественно надёжными данными о дисперсном составе «жидкой» и «газообразной» фаз в МЖ.

Отдельного обсуждения заслуживают экспериментальные работы [120], [11]. Несмотря на название, в работе [120] никакой фазовой диаграммы МЖ нет. В свою очередь работа [11] освещает ионные МЖ, но они в предлага-

емой диссертации не рассматриваются. В целом, вся серия работ (и схожих по тематике, например, [112]), выполненных коллективом П. К. Хиженкова и Ф. Г. Барьяхтара [129], [120], [130] акцентирована на исследовании упорядоченных (гексагональных) структур из капельных агрегатов в ячейке Хеле-Шоу, намагниченной перпендикулярным полем. В такой геометрии эксперимента (даже в отсутствии ФП) слой МЖ испытывает неустойчивость и распадается на систему капель, образующих гексагональную структуру [131], [132]. В работе [120], конечно, представлена температурная зависимость внешнего (что при $H \perp$ плоскости ячейки некорректно) критического поля $H^*(T)$, однако в издании 2008 года [130], эта зависимость называется не фазовой диаграммой, а «диаграммой структурных состояний слоя МЖ». Вообще, несколько экспериментальных зависимостей $H^*(T)$ для МЖ можно найти также в работах Такетоми [133] и Чеканова [108]. Все эти работы объединяет то, что они выполнены без привлечения данных $f(x)$ исследуемых МЖ (в лучшем случае указывалось значение $\langle x \rangle$). Сопоставление этих «частных» экспериментальных кривых $H^*(T)$, как будет показано в подразделе (4.1) диссертации, весьма курьёзно: будучи помещёнными на одном рисунке, графики $H^*(T)$ не обнаруживают никакого сходства. Это позволяет сформулировать вторую проблему экспериментального исследования фазовой диаграммы МЖ.

Во-вторых, все МЖ обладают уникальным дисперсным составом $f(x)$, который во многом определяет ФП в МЖ, поэтому напрямую сравнивать экспериментальные измерения, тем более без привлечения данных гранулометрии, не информативно. Автору диссертации видится 2 подхода к разрешению этой проблемы. Первый подход связан с попыткой стандартизации МЖ: определением единой технологии синтеза и приготовления МЖ, требованием стандартной $f(x)$, концентрации и т.д. Вероятно, единственная организация, занимающаяся стандартизацией магнитных наночастиц (МНЧ) - это «Федеральный национальный физико-технический метрологический институт» (Германия, Берлин) [134], однако и в их случае стандартизация продиктована не научным интересом, а необходимостью сертификации медицинских препаратов. Именно поэтому стандартизацией МНЧ занимается группа исследования «Биосигналов» (biosignals) отдела № 9 «Медицинская физика и метрологические информационные технологии». Этот путь с позиции фундаментальной науки экстенсивен и имеет смысл только для специфических практических приложений при условии развития технологий синтеза монодисперсных МЖ. Но основная технология синтеза

МЖ - метод химического осаждения, позволяет получать только полидисперсные МЖ, поэтому более правильным является второй (стандартный) подход, заключающийся в представлении экспериментальных данных в виде функциональных зависимостей универсальных безразмерных величин типа λ , ξ и т.д. Однако на сегодняшний день универсальных безразмерных комплексов для описания ФП в МЖ нет, поэтому в оригинальной части диссертации (4.1) будет предложен один из возможных вариантов решения этой проблемы.

Зародыши магнитной конденсации в МЖ. В теории фазовых переходов и пересыщенных растворов особую роль играют зародыши конденсированной фазы (центры кристаллизации). Например, хорошо известно, что тщательно очищенная (дистиллированная, деионизированная) вода не замерзает при 0°C , а допускает переохлаждение до $\approx -40^\circ \text{C}$, оставаясь в жидком агрегатном состоянии [135]. Аналогично, магнитоуправляемый ФП в МЖ зависит от наличия зародышей «жидкой» магнитной фазы.

В аналитических исследованиях [123], [124] показано, что зародышем может являться наноразмерный агрегат, состоящий из нескольких единиц, десятков или даже сотен частиц. В работах [128], [127] была показана возможность зарождения капельного агрегата из цепочки, включающей несколько крупных частиц. В предельном случае даже 1 крупная частица с $x \sim 20$ нм может послужить зародышем капельного агрегата [124]. Эти оценки не вызывают сомнений, так как один из выводов [119] подтверждает их: МЖ после магнитной сепарации, т.е. очищенная от наноскопических агрегатов и крупных частиц, обнаруживает большую коллоидную стабильность, чем исходный образец.

Актуальными остаются вопросы о форме наноскопических агрегатов - зародышей «жидкой» фазы, и причинах их появления. Обычно обсуждаются 2 формы агрегатов: длинные прямые цепочки из частиц, сцепленных анизотропными диполь-дипольными силами и изотропными силами Ван-дер-Ваальса; а также квазисферические глобулы, причина появления которых не ясна.

В аналитических и численных работах наиболее часто исследуются цепочечные агрегаты, однако, как поясняется ниже, этот выбор является дискуссионным. Пионерская работа по цепочечным агрегатам принадлежит перу Нобелевского лауреата (1991), проф. Пьеру Жиллю де Женну (Pierre-Gilles de Gennes) [136]. В этой работе показано, что (i) в сильных полях H , (ii) при малой концентрации ($\varphi \ll 1$) и (iii) низкой температуре, магнитные дипольные сферы объединяются в цепочки, вытянутые вдоль силовых линий H . После

выключения поля, сохраняется часть случайно ориентированных цепочек, из которых формируются замкнутые кольца и кластеры. У полученного результата есть один недостаток - пренебрежение силами Ван-дер-Ваальса, которые декларируются слабыми и короткодействующими (т.е. проявляющимися лишь при контакте частиц). Это некорректное предположение [136] аргументировано тем, что в разбавленных коллоидах важны только далекодействующие магнитные силы. В дальнейшем численные исследования (например, [137], [138], [139], [140]) подтвердили правильность перечисленных 3-х условий/ограничений, описанных де Женном, которые часто игнорируются современниками. Также неоднократно демонстрировалось, что если цепочки обладают гибкостью, то это приводит либо к их конкуренции с другими формами агрегатов (кольца, глобулы и т.п.) [141], [142], [143], [144], либо к появлению капельных агрегатов [128], [145]. В дальнейшем появилось самостоятельное научное направление, изучающее разнообразные структурообразования, обусловленные анизотропией частиц (например, [146], [147], [148]). Все перечисленные работы говорят об одном: при увеличении числа частиц в исследуемой системе цепочечные агрегаты трансформируются в объекты иной формы.

Именно такое поведение частиц наблюдалось экспериментально с помощью технологии криогенной электронной микроскопии [149] (см. Рис. 1.4). Как отмечают авторы [149], «классические» магнетитовые частицы, стабилизированные олеиновой кислотой, в толуоле образуют кластеры изотропной формы, а не цепочки (Рис. 1.4 (А)). Агрегаты сложной формы, составленные из цепочечных сегментов, X- и Y-образных пересечений, можно наблюдать только в «специальных» коллоидах, содержащих крупные ($\langle x_s \rangle = 16.4$ нм) частицы $\text{Fe}_{0.75}\text{C}_{0.25}$ с гигантским средним магнитным моментом $\langle m \rangle \approx 13 \cdot 10^{-19}$ Ам², который на порядок превышает $\langle m \rangle$ у классических МЖ. Однако несмотря на результаты [149], именно эти сгуоТЕМ эксперименты используются в качестве аргументации для обоснования работ по численному моделированию цепочечных агрегатов. Очевидно, в этих случаях имеет место подмена фактов.

Принципиальным долгое время оставался вопрос о максимально возможной длине жестких прямых цепочек в реальных МЖ. На этот вопрос был дан ответ [150], [151]: даже при $H \neq 0$ и $\lambda \geq 5$ (почти недостижимое значение в реальных МЖ) средняя длина цепочки не превышает $4\langle x_h \rangle$. Эти результаты совпали с выводами проф. А. О. Цеберса [152], полученными 30 годами ранее: среднее число частиц цепочки 3-4 в поле и 1-2 при $H = 0$.

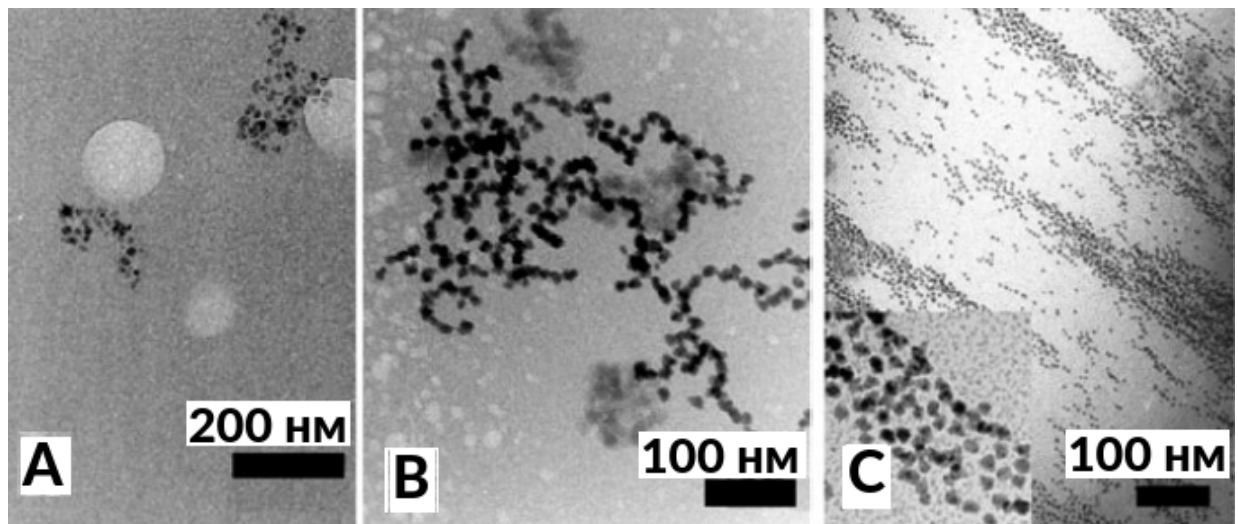


Рисунок 1.4 — Тонкие слои МЖ, замороженные жидким азотом [149]. (А) - частицы Fe_3O_4 , стабилизированные олеиновой кислотой ($\langle x_s \rangle = 11$ нм); (В) - частицы $\text{Fe}_{0.75}\text{C}_{0.25}$, стабилизированные полиизобутиеном ($\langle x_s \rangle = 16.4$ нм); (С) - та же МЖ (В), намагниченная до насыщения.

С другой стороны, многочисленные экспериментальные исследования свидетельствуют о наличии в МЖ квазисферических агрегатов [44], [153], [154], [97], [45]. Точные причины, приводящие к появлению таких агрегатов, неизвестны. Рабочая гипотеза - это дефекты в защитных оболочках ПАВ у коллоидных частиц. Предполагается, что частицы соединяются силами Ван-дер-Ваальса, при этом большая часть дефектов оказывается экранированной внутри кластеров. В диссертации причины объединения коллоидных частиц в квазисферические агрегаты исследуются в главе (4.2).

1.3 Транспорт немагнитных тел и динамика капельных агрегатов в магнитной жидкости

Начиная с первого применения МЖ (добавка к ракетному топливу), предложенного Папеллом [19], наиболее важным свойством любой МЖ является то, что её течением можно управлять (манипулировать) с помощью внешнего магнитного поля. Возможность манипуляции внешним полем является ключевой характеристикой мягких материалов с сильными магнитными свойствами [155], [156], [157]. В обзорной статье [156] убедительно показано, что магнитное поле имеет большое преимущество в сравнении с другими силовыми полями (акусти-

ческим, электрическим и оптическим), потому что позволяет получить самый широкий диапазон достижимых крутящих моментов ($10^{-21} \dots 10^{-14}$ Н·м) и сил ($10^{-13} \dots 10^{-9}$ Н), действующих на макро- и микромасштабные объекты (особенно на частицы размером от 1 нм до 10 мкм). Это естественное преимущество МЖ оказалось полезным во многих практических приложениях: сепараторы гранулированных немагнитных материалов [158], [159], газовые дозаторы [160], [161] технологии разделения (сепарации) биологических клеток и доставки лекарств в медицине [162], [163], в фармацевтической промышленности [164], микрофлюидике [165], [166], магнитной гидродинамике наножидкостей в пористых средах [167], [168] и т.д. В большинстве этих задач МЖ используется для перемещения немагнитных тел посредством магнитной Архимедовой силы [157].

И если в 1960-1990-е МЖ предназначались исключительно для технического применения [169], [170], [171], [172], то после 2000-х с развитием технологий акцент применения мягких магнитных материалов (и МЖ в их числе), сместился на биомедицинское направление. Важнейшая особенность медицинского применения МЖ заключается в том, что в биологических тканях и сосудах магнитные наночастицы слипаются (коагулируют), образуют агрегаты и различные структуры [173], [174]. Наиболее известной задачей медицинского применения МЖ является гипертермия раковых опухолей [175], [176], [177], использующая разогрев сильно концентрированного ансамбля магнитных наночастиц, инжектированных в поражённую ткань, внешним переменным магнитным полем. Помимо гипертермии, частично обездвиженные ансамбли (агрегаты) из магнитных наночастиц, объединённые полимерными молекулами, - полимеросомы (везикулы), исследуются как самое перспективное средство доставки лекарств [178], [179]. Актуальные терапевтические методики и патенты предлагают применение биологически совместимых МЖ для борьбы с тромбами в кровеносных сосудах [180], [181]: МЖ в этом случае используется для перемешивания тромболитика (лекарственного вещества, помогающего тромбу рассосаться) в непосредственной близости от тромба, внутри закупоренного сосуда. Перемешивание осуществляется внешним магнитным полем, вращающем медленно растворяющуюся каплю МЖ (по сути - область с высокой концентрацией наночастиц) внутри кровеносного сосуда. Экспериментально этой работой *in vitro* занимаются коллеги из лаборатории «Физики конденсированного вещества» (Франция, г. Ницца) [182], [183], [184].

Для целей и задач диссертации уместно резюмировать: транспорт немагнитных тел и динамика капельных агрегатов (сильно концентрированных областей) - это ключевые современные научные проблемы применения МЖ в технике и медицине. Эти проблемы в некотором смысле противоположны: в одном случае исследуется динамика стратифицированной МЖ и объектом исследования является область МЖ с бóльшей намагниченностью, чем у окружающей среды, а в другом - динамика немагнитного (диа- или парамагнитного) тела с намагниченностью пренебрежимо малой в сравнении с окружающей однородной по концентрации МЖ. Однако диалектически эти противоположные задачи лишь взаимно дополняют друг друга, совместно очерчивая область исследований. Первая задача исследуется в главах (2), (3) диссертации, а плавание немагнитных тел - в главе (6). Динамика концентрированной области МЖ и связанные с этим внутренние течения исследуются в своём предельном случае, когда МЖ испытывает максимально возможное концентрационное расслоение, вызванное магнито- или температурно-управляемым ФП первого рода вида «газ - жидкость», различным аспектам которого посвящены главы (4), (5). И если динамика МЖ, претерпевающей магнитоуправляемое фазовое превращение, на момент проведения диссертационных исследований (2012-2015 гг.) представляла собой новую задачу, то вопрос о плавании твёрдых тел в МЖ нуждается в подробном обзоре литературы, так как на момент авторских исследований (2019-2021-е гг.) в этой области уже было немало сделано другими учёными.

Плавание твердых тел в МЖ впервые исследовалось основателем феррогидродинамики, проф. Розенцвейгом [1], [185], [186], обнаружившим новый феномен - левитацию (самовзвешенное плавание) постоянного магнита в лабораторном стакане с МЖ. На рентгеновских снимках демонстрировалась устойчивая левитация магнита, не касающегося дна, в центре стакана. Причина левитации объясняется отталкиванием полюсов постоянного магнита от всех стенок контейнера, - границ раздела магнитной/немагнитной сред. В безграничном объёме МЖ равнодействующая магнитная сила на погружённый магнит равна нулю. При приближении магнита к границе «МЖ - немагнитная стенка контейнера» силовые линии магнитного поля сгущаются под магнитом, «не желая» выходить в среду с меньшей магнитной проницаемостью» ([169], с. 44), что приводит к увеличению давления p_m под магнитом, создавая выталкивающую силу больше силы тяжести. Несмотря на пионерский характер работ [185], [186], в них сформулирован подход, который без изменений использовался

во всех последующих работах по плаванию тел в МЖ, а именно: (i) выражение для магнитного давления получено из уравнения Бернулли для МЖ, дополненного выражением для скачка магнитного давления на границе раздела сред; (ii) теоретический анализ задачи упрощается предположением о линейности материального уравнения МЖ (линейный закон намагничивания $M = \chi H$, $\chi = const$); (iii) магнитная сила плавучести экспериментально измеряется с помощью аналитических весов, так как вес тела, погружённого в намагниченную МЖ, зависит от расстояния до стенок контейнера.

Подробное экспериментальное исследование [187] силы, действующей на магнитные тела в МЖ с разной начальной восприимчивостью χ_0 , было выполнено по той же методике [185]. В работах [188], [189] предлагается аналитическое решение модельной задачи: цилиндрический магнит, намагничен поперек главной оси находится в горизонтальной трубке, заполненной МЖ. Эта же задача была проанализирована [190] в рамках безындукционного приближения (методика приближенного вычисления электромагнитного поля, без учета возмущений, вносимых МЖ). В [190] выполнена оценка точности безындукционного приближения и показано, что оно хорошо согласуется с точным только если восприимчивость МЖ $\chi < 0.25$. При $\chi = 1$ отличие точного и безындукционного решений составляет $\approx 20\%$ и монотонно возрастает с увеличением χ (при $\chi = 1.5$ погрешность $> 30\%$). Очевидно, что безындукционное приближение оправдано только в двух случаях: (i) МЖ низкой концентрации ($\varphi \ll 1$); (ii) сильное внешнее поле намагничивает МЖ до насыщения ($\chi \rightarrow 0$). Последний вариант на практике встречается часто: это и левитация постоянного магнита с высоким значением коэрцитивной силы (SmCo, NdFeB магниты), и, что важнее, коммерчески успешные и технически значимые приложения - МЖ-герметизаторы, сепараторы, акустические излучатели. Например, типичное значение индукции магнитного поля в зазоре МЖ-герметизатора (~ 0.1 мм) составляет $B \approx 2 \dots 4$ Тл [6], поэтому влияние поля, создаваемого МЖ с типичной для промышленности намагниченностью насыщения $M_s \approx 40$ кА/м, пренебрежимо мало.

В 1980-е исследования по теме дополнились работами [191], [192] о задаче взаимодействия 2-х тел в МЖ, что во многом аналогично проблеме взаимодействия тел во внешнем электромагнитном поле [193], [194]. В экспериментальной работе [191] описывается два опыта: (i) измерение веса оловянного шарика в сферическом контейнере с МЖ (внешнее поле однородно); (ii) измерение силы

взаимодействия двух немагнитных сфер, одна из которых неподвижно закреплялась по центру того же контейнера. В первом опыте вес тела монотонно уменьшался при перемещении тела из центра кюветы. Во втором опыте вес пробного шарика уменьшался при приближении сверху к центру контейнера. Лабораторные измерения были обработаны методом двумерного регрессивного анализа и представлены в виде степенной зависимости силы, действующей на немагнитное тело. Работа [191] вызывает много критики как с точки зрения методики измерений, так и представления результатов. Например, в теоретической работе [192] прямо указывается на невозможность сравнения новых результатов с данными из [191]. Недостатки [191] связаны с невозможностью рассчитать невозмущенное магнитное поле в сферическом контейнере с МЖ (до внесения пробного тела), т.к. отсутствуют характеристики МЖ, а единственный известный параметр - напряженность внешнего поля. В свою очередь формула для силы не содержит никаких физических соображений и не может быть обобщена на произвольный случай. Неудачным следует признать и выбор геометрии контейнера для второго опыта: взаимодействие тел следует изучать, исключив влияние стенок контейнера (подтверждённое в первом опыте).

В первой части теоретической работы [192] качественно анализируется диполь-дипольное взаимодействие 2-х твёрдых немагнитных сфер в МЖ и делается интересный вывод: сфера радиуса r_1 притягивается ко второй, если $r_2 \sim r_1$, но отталкивается от немагнитной плоской стенки контейнера (т.е. от сферы с $r_2 \rightarrow \infty$). Это частично объясняет немонотонную зависимость силы, действующую на немагнитное тело в МЖ при изменении расстояния от тела до дна контейнера. На большом расстоянии дно контейнера видится из центра пробного тела под небольшим телесным углом (подобно сфере, притягивающей пробное тело), а вблизи дна контейнера лучше выполняется приближение безграничного плоского слоя, отталкивающего пробное тело. Такое поведение было подтверждено в экспериментах с немагнитным цилиндром в контейнере с МЖ 30 лет спустя [195], [196]. Во второй части [192], по примеру [193], методом мультипольных разложений выполнен приближенный расчёт силы взаимодействия двух немагнитных сфер в МЖ. Суть метода заключается в представлении магнитных полей, индуцируемых взаимодействующими телами, в виде суммы полей мультиполей. Однако точность метода при учёте диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий оказывается плохой. Так, для задачи о взаимодействии двух

сфер сравнение приближенных вычислений [192] с известным точным аналитическим решением [193] показывает отличие в $1.5 \dots 2$ раза. Причиной тому является медленная сходимость мультипольного ряда: для повышения точности надо привлекать поправки более высокого порядка (октупольные и т.д.), причем заранее определить требуемое количество членов ряда, которое обеспечило бы наперед заданную точность, невозможно, так как новый член ряда меняет все предыдущие.

В течение 2000-2010-х гг. научным коллективом д.ф.-м.н., проф. Налётовой В.А. (НИИ механики МГУ) было получено точное аналитическое решение магнитостатической задачи о плавании сферических магнитов и парамагнитных тел в сферическом контейнере, заполненном МЖ, намагниченном внешним однородным магнитным полем [197], [198], [199]. Результатом этих работ являются выражения для сил и моментов сил, действующих на плавающие тела в МЖ с линейным законом $M(H)$. В интересах предлагаемой диссертации уточним: в общем случае задача была решена в приближении малых смещений пробного тела из центра контейнера, а для произвольных перемещений тела результаты были получены только в рамках упрощающего безындукционного приближения. Несмотря на указанные ограничения, результаты [197]-[199] обладают преимуществом точного решения в сравнении с приближенным в [192]. При этом обобщение результатов на случай контейнера в форме эллипсоида позволило исследовать (в безындукционном приближении) два предельных случая: бесконечный цилиндр и плоский слой. В дальнейшем (2010-2020-е гг.) коллектив НИИ механики МГУ исследовал новые принципы движения твёрдых тел с помощью МЖ, например, МЖ-нанос [200] и МЖ-лифт [201]. Основной принцип этих работ - движение твёрдого магнетика определяется асимметричной магнитной пондеромоторной силой за счёт частичного (неполного) погружения тела в слой МЖ [202], [203]. Схожие задачи о движении магнетика вдоль МЖ-плёнки также интересовали экспериментаторов [204], а свойства МЖ-плёнок исследовались с 1980-1990-е гг. для прикладных задач дефектоскопии и приборостроения [205], [206], [207]. Все эти работы выполнены в рамках безындукционного приближения и носят преимущественно прикладной характер, что полезно для индустрии МЖ-микронасосов, пипеток, микромиксеров и т.д. (например, [208], [209]).

Вообще, прикладных работ по теме плавания магнитных и немагнитных тел в МЖ, на несколько порядков больше, чем фундаментальных. Перечислим

лишь малую часть релевантных публикаций (сделав акцент на отечественные научные школы): [158], [210], [211], [212], [213], [214], [215], [216], [217], [218], [219], [220], авторы которых пользуются общими формулами, полученными в безындукционном приближении ещё в 1960-е гг. Большая часть работ посвящена конструированию узкоспециализированных МЖ-датчиков и устройств, первые промышленные образцы которых появились в начале 1980-х гг. [210]: акселерометры, датчики угла наклона, дифференциальные манометры, МЖ-сепараторы и т.д. Каждое устройство имеет много прототипов и конструкций, защищённых патентами. Например, в обзорной статье [213], посвящённой конструкциям МЖ-акселерометров, список литературы содержит 37 наименований, среди которых наиболее значимыми являются работы коллективов [211] и [212]. Прикладные задачи по оптимизации конструкций МЖ-сепараторов [158] решаются профессором кафедры «Электромеханики», к.ф.-м.н. Страдомским Ю. И. и к.ф.-м.н. Филипповым В. А. [159], [214], [215] в ФГБОУ ВПО «Ивановском государственном энергетическом университете им. В.И. Ленина» (г. Иваново, Россия). Прикладные задачи проектирования и изготовления датчиков угла наклона решаются там же под руководством к.ф.-м.н., доц. Сайкина М. С. [216]. Закаливание сталей путём их охлаждения в МЖ (сопровождается кипением последней и выделением немагнитных пузырьков), изучается под руководством проф. Симоновского А. Я. в ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказском федеральном университете» (г. Ставрополь, Россия) [217], [218]. Макетные исследования дозаторов, использующих принцип захвата пузырьков МЖ-перемычкой, выполняются под руководством проф. Полунина В. М. (1941-2021 гг.) и д.ф.-м.н. Ряполова П. А. в «Юго-Западном государственном университете» (г. Курск, Россия) [219], [220].

При этом список литературы можно увеличивать кратно - такое количество прикладных задач подчеркивает значимость фундаментальных исследований, представленных в главе (6) диссертации.

1.4 Выводы

Обобщая основной обзор литературы (дополнительные вопросы обсуждаются по ходу изложения), можно сделать следующие выводы.

Отличия МЖ объясняются разнообразием вариантов дисперсного состава и микроструктур, образующихся в результате объединения коллоидных частиц в нано- и микроразмерные агрегаты. Молекулярно-кинетический подход ограничивает максимальный размер структурного элемента $d_p \sim 10^2 \dots 10^3$ нм, способного неограниченное время не выпасть в осадок.

Количественно дисперсный состав МЖ описывается функцией распределения $f(x)$ частиц по размерам. В качестве $f(x)$ используются простые модельные функции: нормальное, логарифмически нормальное, Γ -распределение, - и ни одно из них для МЖ не имеет теоретического обоснования. Перечисленные $f(x)$ имеют один максимум, т.е. принципиально не способны описать магнитный отклик МЖ с эволюцией микроструктуры (формирование и распад кластеров, агрегатов).

Для коллоидной частицы (диаметр кристалла 10 нм), покрытой олеиновой кислотой, гидродинамический объём превышает магнитный почти в 5 раз, поэтому при интерпретации результатов надо различать 3 характерных диаметра частицы (по возрастанию): магнитный, твёрдый, гидродинамический.

Дисперсный состав МЖ определяется экспериментально несколькими методами, однако наиболее распространённым благодаря доступности измерительной аппаратуры и полноте теоретического описания является надёжный магнитогранулометрический анализ (МГА).

Агрегирование частиц, формирование микроструктуры, коллоидная устойчивость определяются силами Ван-дер-Ваальса и стабилизацией частиц. Во внешнем магнитном и температурном полях МЖ демонстрируют ФП вида «газ - жидкость», в результате которого формируются области высокой и низкой концентрации, разделённые чёткой границей с поверхностным натяжением. Свойства межфазной поверхности всецело определяются межчастичными взаимодействиями, которые плохо описаны количественно: константа Гамакера для классических МЖ встречается в литературе в пределах почти 30-кратного диапазона; нет надёжных данных об эффективной длине молекул ПАВ. Неопределённость исходных данных делает теоретические и численные исследования качественными и выводит на первый план экспериментальные работы по ФП в целом, и межфазной поверхности в частности.

Экспериментальные работы описывают пороговый характер и роль дисперсного состава в возникновении ФП в МЖ. Лабораторные результаты взаимно дополняют друг друга, а десятки теоретических работ существуют по

отдельности и не допускают прямого сравнения, так как основаны на разных модельных представлениях. Сравнение экспериментальных измерений между собой и с теоретическими предсказаниями возможно только в универсальных безразмерных координатах, которые требуется предложить (стандартные параметры Ланжевена и диполь-дипольного взаимодействия не подходят для этой задачи).

Начальная стадия ФП во многом определяется зародышами (магнитной) конденсации. Теоретические исследования и экспериментальные данные указывают на то, что конденсация начинается с наноразмерных агрегатов, состоящих из $\sim 10^2$ частиц. Форма и причины появления крупных агрегатов неизвестны: теоретические оценки для цепочечных агрегатов ограничивают их длину 4 частицами, а для квазисферических агрегатов не понятна причина их появления.

Транспорт немагнитных тел и динамика сильно концентрированных областей (капельных агрегатов) представляют собой важнейшие современные научные проблемы феррогидродинамики. Изучение сил, действующих в МЖ на пара- и диамагнитные твердые тела (в индукционном приближении), ранее не проводилось, несмотря на актуальность задачи для биомедицинских приложений. Предыдущие исследования акцентировались на левитации магнетиков (хорошо выполняется безындукционное приближение). Однако плавание немагнитных твердых тел в контейнере с МЖ некорректно описывать в безындукционном приближении: размагничивающие поля МЖ являются единственной причиной появления дополнительных магнитных сил и пренебрегать ими недопустимо.

Предлагаемая диссертация представляет собой комплексное (в основном экспериментальное и численное, реже - аналитическое) исследование (i) динамики капельных агрегатов (конденсированная фаза), образующихся в МЖ, претерпевающей магнитоуправляемый ФП первого рода; (ii) природы зародышей магнитной конденсации, физических свойств конденсированной фазы и межфазной поверхности, условий реализации ФП; (iii) магнитных сил плавучести, действующих на диа-, пара- и суперпарамагнитные тела в МЖ (в индукционном приближении).

Глава 2. Вихревые течения магнитной жидкости в окрестности ферро- и диамагнитных центров конденсации капельных агрегатов

В настоящей главе описывается обнаруженное автором новое явление - возникновение макроскопических вихревых течений изотермической МЖ возле ферро- или диамагнитного твёрдого тела, намагниченного внешним однородным и постоянным магнитным полем. Макроскопические течения возникают за счёт магнитофореза капельных агрегатов, образующихся в результате магнитоуправляемого ФП первого рода вида «газ - жидкость». Капельные агрегаты образуются неравномерно, что в совокупности с неоднородным полем внутри МЖ обуславливает неоднородность пондеромоторной силы, вызывающей вихревое течение среды. Движение МЖ в окрестности ядра конденсации продолжается до тех пор, пока все капельные агрегаты не конденсируются на её поверхности. Такие течения МЖ дополнительно ускоряют магнитофорез капельных агрегатов по направлению к индуцированным магнитным полюсам твёрдого тела (конденсационного ядра), в результате наблюдается очень интенсивный внутренний массоперенос. Результаты, описанные в этой главе, полностью опубликованы в журнальных статьях [221] (Web of Science, Q1) и [222] (Web of Science, Q1).

2.1 Предпосылки и контекст исследований

Материал главы был получен в ходе поисковых экспериментальных работ, выполненных автором в 2012-2014 гг. Исследования были вдохновлены общей идеей, сформировавшейся в научных кругах к началу 2010-х гг., суть которой сводилась к поиску новых комплексных сред - смесей нескольких веществ, которые обладают одновременно всеми полезными свойствами исходных компонентов. Например, смесь жидких кристаллов с ферромагнитными частицами [223], [224] позволяет на несколько порядков повысить магнитную чувствительность исходного жидкого кристалла. Добавление углеродных нанотрубок в трансформаторное масло [225] позволяет увеличить его теплопроводность и тем самым улучшить охлаждение трансформатора, а добавление

магнитных наночастиц позволяет ещё больше интенсифицировать теплообмен за счёт термомагнитной конвекции [226], [227], [228]. Следуя этому направлению, развившемуся в 2010-2020-е гг., обычные МЖ стали называть «моно наножидкостями» (mono nanofluids), а упомянутые комплексные смеси - «гибридными» наножидкостями (hybrid nanofluids) [229], [230].

К диссертационной работе прямое отношение имеют дисперсии намагничивающихся крупных частиц (характерный размер 10 мкм) в МЖ - гибридные системы, впервые описанные в экспериментальной работе [231]. Основная польза такого «симбиоза» заключается в стабилизации суспензии микроскопических частиц с помощью коллоидных частиц в ионной жидкости. Водная суспензия слабо заряженных микроскопических частиц с течением времени выпадает в осадок, однако сильно заряженные (по отношению к заряду микрочастиц) коллоидные частицы скапливаются в виде «облаков» возле микроскопических частиц и не дают им выпадать в осадок. Авторами [231] этот эффект был назван «haloing», т.е. образование гало, так как визуально обнаруживаемое скопление коллоидных частиц вокруг одной крупной частицы напоминает одноимённый оптический эффект. При этом осаждения «облаков» коллоидных частиц на поверхность микрочастицы не происходит (поверхностный заряд нано- и микроскопических частиц одного знака). Вопросами формирования гало: равновесным распределением концентрации, давлением частиц внутри гало - занимался международный коллектив [232], [233].

Перечисленные работы формировали актуальную научную повестку, поэтому автором диссертации было принято решение исследовать процессы, происходящие в МЖ при помещении в неё крупного (доли миллиметра) твёрдого тела. Как будет показано ниже, в таких системах можно наблюдать интенсивный массоперенос, сопровождающийся макроскопическими гидродинамическими течениями. Подобная магнитная манипуляция, бесконтактное управление механическим движением (характерный размер ~ 1 мм) в многофазных средах имеет важное значение не только для вопроса о коллоидной стабильности, но и для биомедицинских приложений.

2.2 Экспериментальные наблюдения обнаруженных течений

Экспериментальные наблюдения проводились с помощью ячейки Хеле-Шоу, схематично изображённой на Рис. 2.1. Выбор ячейки Хеле-Шоу объясняется её конструкцией, позволяющей реализовать плоское ламинарное течение. Ячейка изготовлялась из двух горизонтально расположенных плоскопараллельных стёкол с зажатой между ними рамкой из медной проволоки. Диаметр проволоки 1.50 ± 0.01 мм определял толщину ячейки c , которая была много меньше её длины и ширины ($a = b = 40$ мм). После механической сборки ячейка зажималась в струбцине и проклеивалась по периметру эпоксидной смолой, либо канадским бальзамом, расплавленным феном паяльной станции. В проволочной рамке оставлялся предварительно подготовленный разрыв (≈ 1 мм) - отверстие, через которое впоследствии заливалась МЖ. Перед сборкой и склейкой в центре ячейки размещалось ядро магнитной конденсации - небольшое зерно сферической формы из ферро- или диамагнитного материала. Ядро конденсации принималось намагниченной швейной иглой, касалось цианоакрилатного клея и прикладывалось к нижней стеклянной стенке ячейки до высыхания клея (~ 1 мин), после чего можно было убрать иглу, оставив зафиксированное ядро на поверхности стекла. В качестве ферромагнетика использовалось скругленное (по принципу дроби «катанки») зерно карбонильного железа. Диаметр сферической частицы был чуть меньше толщины ячейки (≈ 1.3 мм), поэтому её форма при сборке не деформировалась. После склеивания

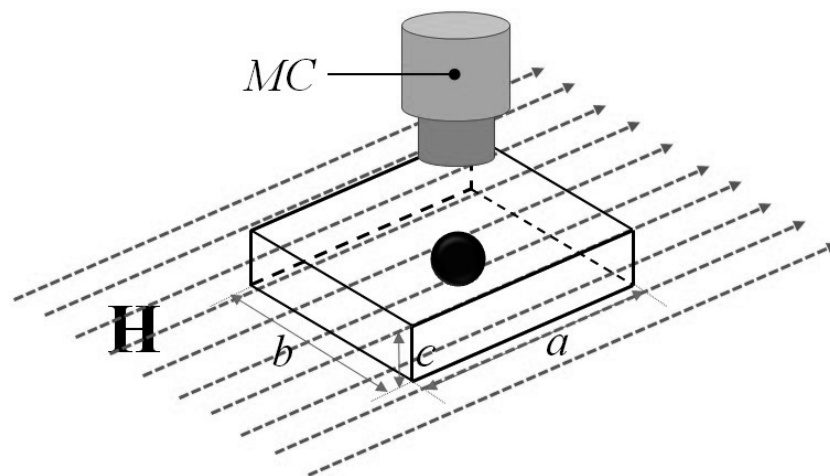


Рисунок 2.1 — Ячейка Хеле-Шоу со сферическим ядром магнитной конденсации во внешнем однородном магнитном поле катушек Гельмгольца (не показаны), МС - цифровая видеокамера, встроенная в инструментальный микроскоп.

ячейка Хеле-Шоу заполнялась МЖ и отверстие закупоривалось фторопластовым клином подходящих размеров, после чего пробка по периметру снова проклеивалась эпоксидной смолой. В итоге сборка одной ячейки занимала не менее 2-х суток, однако такой способ герметизации оправдал себя и прошёл проверку временем - спустя 10 лет (с 2012 по 2022 гг.) первые ячейки, с которыми проводились опыты, до сих пор содержат неиспарившуюся МЖ на керосине.

В ходе заполнения ячейки формировался тонкий слой МЖ. Ячейка располагалась горизонтально вдоль силовых линий магнитного поля (Рис. 2.1), что позволяло свести к минимуму воздействие гравитации и размагничивающих полей на гидродинамические течения в ней. Наибольший интерес для наблюдения представляла окрестность ядра конденсации, поэтому именно данная область помещалась в поле зрения инструментального оптического микроскопа «БМИ-1». Окуляр угломерной головки микроскопа (оснащённый объективом $5\times$ увеличения) демонтировался. Вместо него через переходник устанавливалась цифровая видеокамера «Levenhuk C130», подключенная к персональному компьютеру с возможностью просмотра и видеозаписи эксперимента. Опыт проводился с имевшимися на тот момент в лаборатории МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин», приготовленными стандартным методом химического осаждения в АО «НИПИГазпереработка» (г. Краснодар, Россия) в 1980-х гг. Объёмная доля магнетита φ варьировалась от 0.002 до 0.004 (разбавленные растворы). Благодаря малым значениям концентрации магнетита наблюдения и видеосъёмка осуществлялись в проходящем свете. Другим преимуществом использования разбавленных растворов является возможность пренебречь размагничивающими магнитными полями контейнера с МЖ, то есть работать в рамках упрощающего безындукционного приближения: магнитное поле в ячейке с МЖ можно вычислить исходя из предположения, что размагничивающих полей нет, а квазисферическое ядро намагничивается однородно. Неоднородное магнитное поле \vec{h} , создаваемое ядром в МЖ, описывается формулой точечного диполя

$$\vec{h} = \frac{1}{4\pi r^3} \left[\frac{3(\vec{m}_s \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^2} - \vec{m}_s \right] \quad \text{при } r > R, \quad (2.1)$$

где \vec{m}_s - эффективный магнитный момент сферы, \vec{r} - радиус-вектор, проведённый из центра сферы. Если материал сферы магнитомягкий, с большим значением магнитной восприимчивости ($\chi_s > 10^2$, как в нашем случае), её

магнитный момент в слабых и умеренных магнитных полях известен. В безындукционном приближении поле внутри сферы H_{in} связано в явном виде с напряженностью внешнего однородного поля H_0 и собственной намагниченностью M выражением

$$H_{in} = H_0 - \kappa M = \frac{H_0}{1 + \kappa\chi_s}, \quad (2.2)$$

где $\kappa = 1/3$ - размагничивающий фактор сферы. В условиях описываемого эксперимента $\kappa\chi_s \gg 1$, поэтому $M \approx H_0/\kappa = 3H_0$. Так как $\vec{m}_s \uparrow\uparrow \vec{H}_0$, запишем

$$\vec{m}_s = 4\pi R^3 \vec{M}/3 = 4\pi R^3 \vec{H}_0, \quad (2.3)$$

где R - радиус ядра. Подставляя (2.3) в (2.1), можно получить (приближенную) формулу для напряженности поля в МЖ, полученную в рамках безындукционного приближения

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{h} \approx \vec{H}_0 + \left(\frac{R}{r}\right)^3 \left[\frac{3(\vec{H}_0 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^2} - \vec{H}_0 \right] \quad \text{при } r > R. \quad (2.4)$$

Из уравнения (2.4) видно, что напряженность магнитного поля на полюсах ядра конденсации утраивается, а на экваторе ($\vec{H}_0 \perp \vec{r}$) стремится к нулю. Ферромагнитная сфера - это очень удобный объект для создания существенно неоднородного магнитного поля известной конфигурации.

Опишем экспериментальные наблюдения над образцом МЖ с $\varphi = 0.0025$, $\langle x_m \rangle = 9$ нм. В нулевом магнитном поле капельные агрегаты не наблюдаются и МЖ оптически однородна (Рис. 2.2). Если МЖ остаётся агрегативно устойчивой (капельные агрегаты не образуются), включение внешнего поля лишь вызовет интенсивный магнитофорез частиц, так что со временем ядро конденсации покроется толстым слоем осажденных частиц [114], [232], [233]. При этом макроскопических течений в МЖ не наблюдается, а магнитофорез длится продолжительное время, так как характерная скорость дрейфа частиц $\sim 10^{-5}$ см/с.

Процесс внутреннего массопереноса выглядит совершенно иначе, если МЖ содержит достаточно крупные коллоидные частицы ($x_m > 10$ нм) и подвергается воздействию относительно сильного приложенного поля ($H_0 \sim 10^4$ А/м). В этом случае результирующая напряженность поля в МЖ вблизи «полюсов» сферы превышает критическое значение, что приводит к магнитоуправляемому ФП первого рода вида «газ - жидкость» и появлению капельных агрегатов.

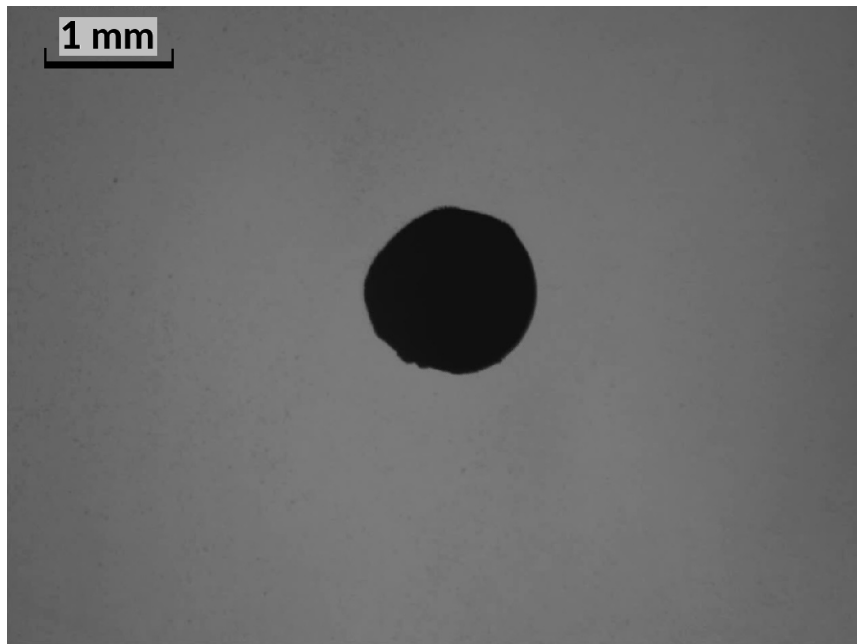


Рисунок 2.2 — Ячейка Хеле-Шоу с ядром магнитной конденсации из карбонильного железа (средний диаметр 1.3 мм), в однородной МЖ при $H_0 = 0$ А/м.

На Рис. 2.3 эта область значительно темнее из-за интенсивного рассеяния и поглощения света капельными агрегатами. Вблизи «экватора» интенсивность магнитного поля минимальна и, соответственно, область содержит меньшее количество капельных агрегатов и выглядит ярче. Из-за высокой концентрации

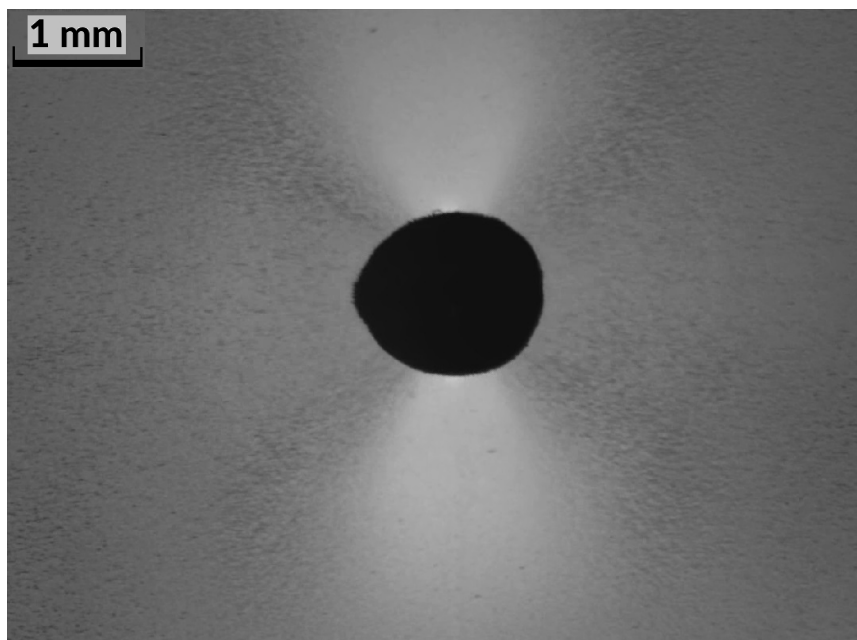


Рисунок 2.3 — Начальная стадия изотермического массопереноса - образование «тумана» капельных агрегатов. Силовые линии внешнего поля ($H_0 = 15$ кА/м) направлены горизонтально в плоскости фотографии.

частиц ($\varphi \sim 0.1$) и эллипсоидальной формы капельные агрегаты обладают

большим магнитным моментом и движутся под действием силы Кельвина к «полюсам» ядра конденсации, где H максимальна.

Характерная скорость дрейфа капельных агрегатов иногда достигает ~ 1 мм/с, что на три порядка выше скорости дрейфа одиночных коллоидных частиц при магнитофорезе [97]. Визуальные наблюдения допускают не только качественные, но и количественные измерения. Используя идеологию PIV-методов [234], можно по кадрам видеозаписи измерить скорость отдельно взятого агрегата. Если известно время Δt и величина перемещения $\Delta \vec{r}$ агрегата, то его скорость, конечно, равна $\vec{v} = \Delta \vec{r} / \Delta t$. Короткий интервал времени Δt определяется частотой кадров видеосъемки (у «Levenhuk C130» 15 кадров в секунду), а перемещение $\Delta \vec{r}$ вычисляется в два этапа: сначала измеряется смещение объекта, выраженное в пикселях, после чего безразмерная величина переводится в размерные единицы расстояния с помощью масштабного коэффициента. Последний определялся экспериментально объект-микрометром проходящего света (производства «ЛОМО-Микроанализ») для каждой конкретной комбинации оборудования, включавшей: модель камеры, способ её присоединения к инструментальному микроскопу (в угломерную головку или вместо неё), самодельный переходник для состыковки камеры и микроскопа, номер сменного объектива (со своей кратностью увеличения), разрешение видео кадра (зависит от выбранной частоты кадров). Исходное безразмерное (в пикселях) перемещение объекта определялось обработкой кадров в специализированной программе высокоточного измерения изображений «СОМЕФ ОЕГ» (лицензия с ключом электронной защиты, равно как и лабораторное оборудование: камера, объект-микрометр и т.д., - приобретено в 2012-2013-х гг. за счёт средств гранта РФФИ № 12-01-31085 «Динамика массопереноса в магнитной жидкости при наличии ядра магнитной конденсации», руководитель - автор диссертации).

Наблюдая одновременно за перемещением множества капельных агрегатов, можно экспериментально измерить всё поле вектора скорости (Рис. 2.4). Осаждение капельных агрегатов на полюсах сферы происходит настолько интенсивно, что визуально форма ядра существенно меняется из-за значительного объёма конденсированной фазы (Рис. 2.5). Магнитофорез капельных агрегатов, наблюдаемый в ячейке, приводит окружающую МЖ в движение. Это вызывает появление гидродинамических вихревых течений. Это движение продолжается в течение нескольких минут и прекращается только тогда, когда МЖ освобождается от всех (преимущественно - крупных) частиц, способных

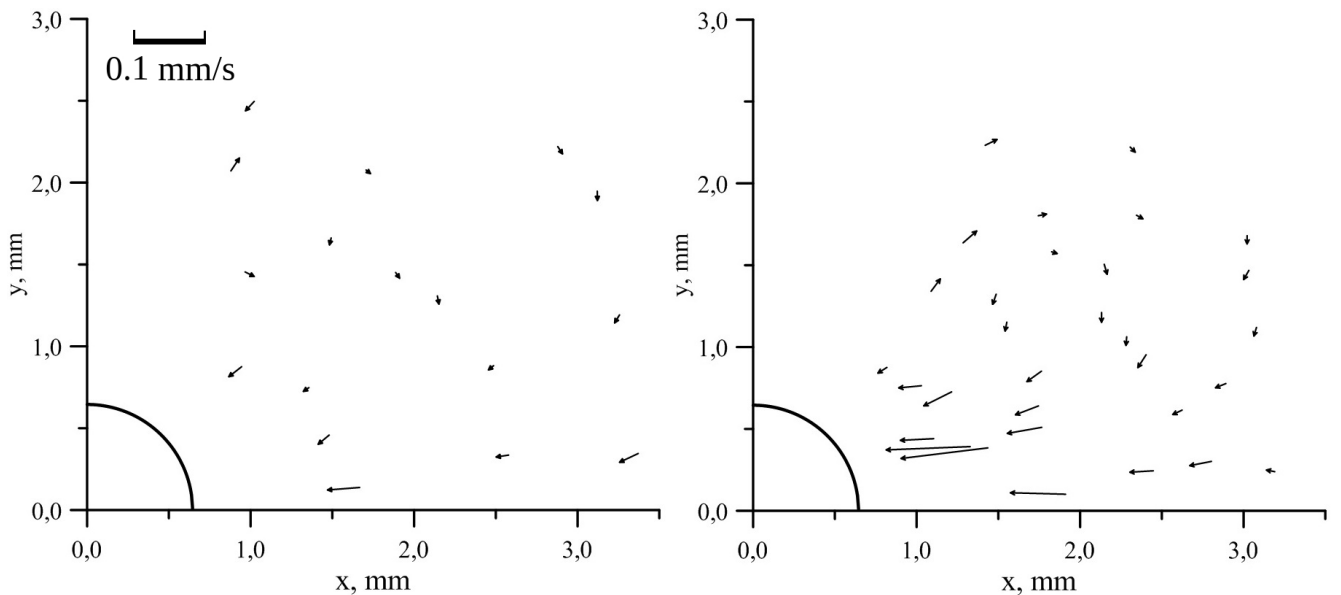


Рисунок 2.4 — Поле вектора скорости \vec{v} капельных агрегатов (показан 1 вихрь из 4-х) через $t_1 = 0.85$ с (слева), и $t_2 = 14.5$ с (справа) после включения H_0 .

конденсироваться. Оставшиеся (в основном - мелкие) частицы не способны конденсироваться и новые капельные агрегаты не образуются.

Расставим акценты в описании физической картины явления. Во-первых, капельные агрегаты не просто визуализируют силовые линии магнитного поля, как это происходит в школьных демонстрационных опытах посредством железных опилок, а сами являются причиной возникновения вихревых течений. Если бы не было капельных агрегатов, пондеромоторная сила компенсировалась бы силами гидростатического давления, и макроскопические течения не возникли бы: однородная по концентрации φ и температуре $T = const$ МЖ была бы неподвижной. Это изотермическое движение МЖ не имеет ничего общего с термодиффузией или термомагнитной конвекцией, вызываемой значительными градиентами температуры и управляемой внешним магнитным полем (например, [235], [236], [237]). Во-вторых, течения в изотермическом случае инициируются пондеромоторной силой, которая неоднородна из-за стратификации МЖ, поскольку сила зависит от намагниченности M , которая в свою очередь нелинейна по концентрации $M = M(\varphi(x, y))$. Так, при некотором фиксированном внешнем поле и объёме V с N частицами намагниченность будет больше, если все N частиц объединены в плотный агрегат, чем когда эти же N частиц равномерно распределены в V . В-третьих, магнитоуправляемый ФП, а, следовательно, и скорость роста капельного агрегата, определяется только модулем H , в то время как сила Кельвина, действующая на агрегат, пропорциональ-

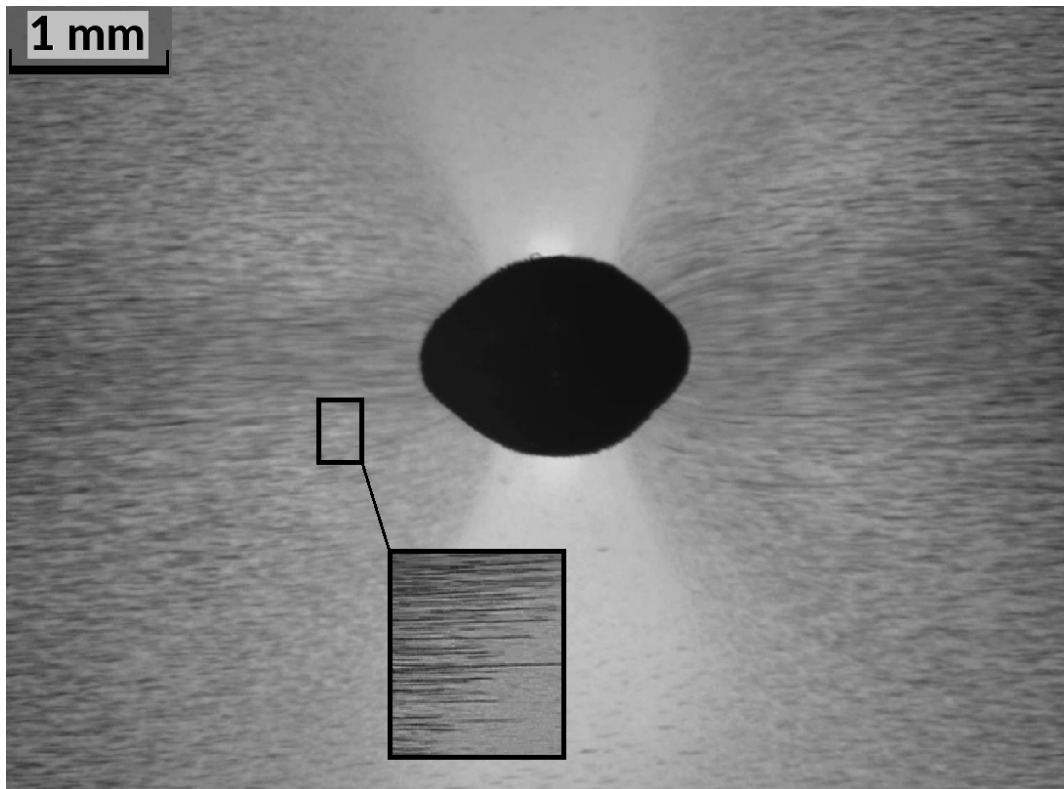


Рисунок 2.5 — Интенсивное движение капельных агрегатов в окрестности ферромагнитного ядра конденсации ($H_0 = 21$ кА/м). В отдельной рамке - макросъёмка структуры МЖ: множество иглообразных капельных агрегатов окружено «газообразной» фазой.

на градиенту модуля H во второй степени: $\mu_0 M \nabla H \propto H \nabla H \propto \nabla H^2$. Таким образом, наблюдаемое явление существенно сложнее, чем может показаться с первого взгляда.

Прекращение конденсации магнитной фазы сопровождается быстрым затуханием гидродинамических потоков, а окончательное термодинамическое равновесие в МЖ достигается за счет магнитофореза и диффузии частиц спустя несколько дней. Если заменить ферромагнитное ядро на диамагнитное, то направление вихревых течений сменится на противоположное (Рис. 2.6). Интересно отметить: на «полюсах» диамагнитной сферы (где H максимально) силовые линии ортогональны силе Кельвина, так как $\nabla H \perp \vec{H}$, хотя агрегаты по-прежнему вытянуты вдоль силовых линий и $\vec{M} \parallel \vec{H}$.

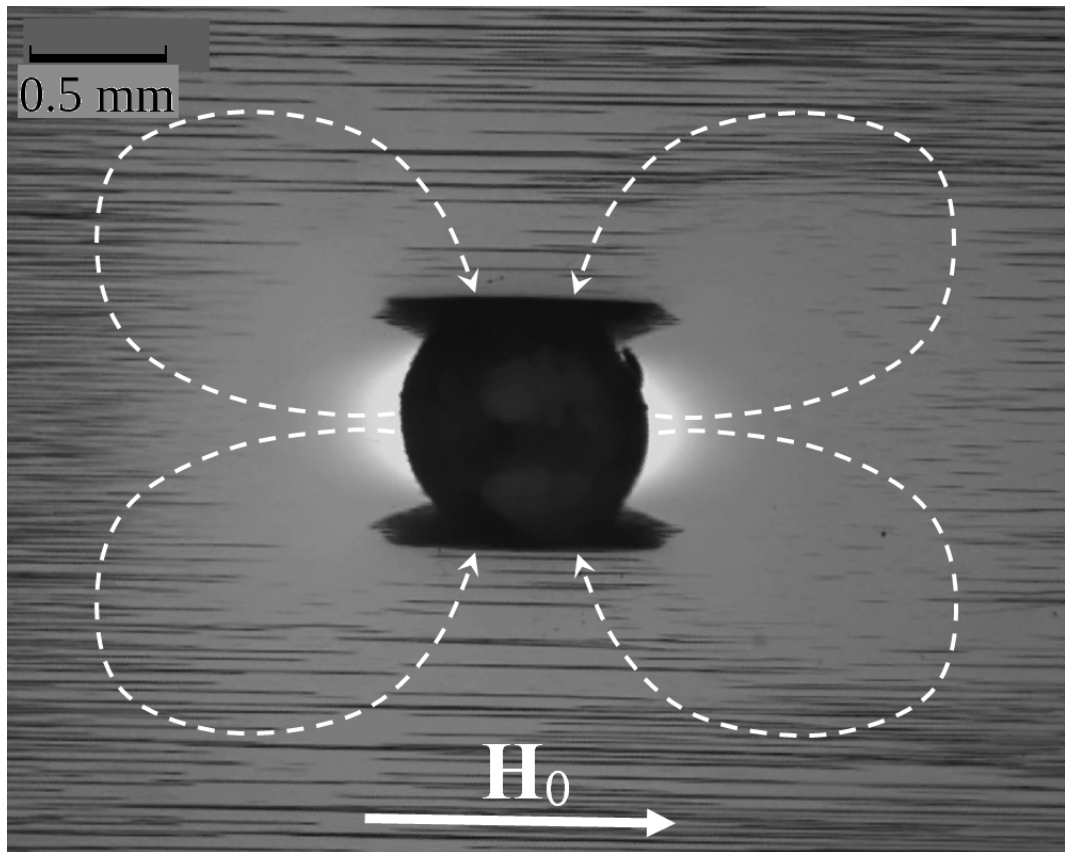


Рисунок 2.6 — Изотермические течения в окрестности свинцового ядра конденсации. Капельные агрегаты вытянуты вдоль силовых линий поля $H_0 = 21$ кА/м. Симметричные вихревые течения обозначены штриховыми линиями.

2.3 Теоретическое описание

Из лабораторных наблюдений следует, что магнитоуправляемый ФП в МЖ преобразует гидростатическую задачу в гидродинамическую. Цель этого подраздела - аналитически и численно описать сложную причинно-следственную связь между воздействием (внешним магнитным полем) и откликом системы (магнитоуправляемый ФП и вихревые течения).

Сначала максимально упростим задачу, ведь из условий эксперимента (2.1-2.4) напрашивается вывод, что можно воспользоваться безындукционным приближением. Сделаем числовые оценки, чтобы обосновать справедливость этого подхода, начав с намагниченности насыщения M_s МЖ

$$M_s = \varphi M_M, \quad (2.5)$$

где $M_M = 480$ кА/м - намагниченность насыщения магнетита. Вычислим магнитный момент одиночной частицы $\langle m \rangle = M_M V_m = M_M \pi x_m^3 / 6$. Для ис-

пользовавшихся МЖ $M_s \leq 1$ кА/м, а $M(H_0) \approx 0.24$ кА/м, что составляет ~ 1 % от напряженности внешнего поля H_0 . Параметр Ланжевена при комнатной температуре для частиц с $\langle m \rangle \approx 2.5 \cdot 10^{-19}$ А·м² равен $\xi \approx 1.52$. Таким образом, влияние МЖ на конфигурацию поля в ячейке Хеле-Шоу пренебрежимо мало. Поле вблизи сферы с магнитной проницаемостью μ_2 , погруженной в среду с проницаемостью μ_1 , хорошо известно [194]. В системе координат, показанной на Рис. 2.7, поле в точке с координатами $\mathbf{r}(x, y, z)$ и $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ выражается покомпонентно ($r > R$)

$$\begin{aligned} H_x &= \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{2\mu_1 + \mu_2} \right) R^3 H_0 \frac{3yx}{r^5}, \\ H_y &= H_0 + \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{2\mu_1 + \mu_2} \right) R^3 H_0 \left[\frac{3y^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right], \\ H_z &= \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{2\mu_1 + \mu_2} \right) R^3 H_0 \frac{3yz}{r^5}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Уравнения (2.6) написаны для случая, когда H_0 направлено вдоль оси y (Рис. 2.7), и справедливы для любых материалов шара: ферромагнитного (карбонильное железо с $\mu_2 \approx 10^4$ ед. СИ) и диамагнитного (свинец с $\chi_2 = -0.12 \cdot 10^{-6}$, $\mu_2 = 1 + \chi_2 \approx 1$ ед. СИ) [238]. Первый случай ($\mu_2 \gg \mu_1$) обсуждался выше. В окрестности диамагнитного шара поле уменьшалось на полюсах лишь на 4.7 %, а на экваторе увеличивалось всего на 9.5 %. Эти оценки выполнены для $H_0 = 20$ кА/м и экспериментальной измеренной кривой $M(H)$, на которой выбрано значение $\mu_1(H_0) = 1.15$. Общее изменение поля равнялось 14.2 %, но и этого оказалось достаточно для экспериментального наблюдения эффекта (Рис. 2.6).

Движение МЖ описывается уравнением Навье-Стокса, которое в феррогидродинамике содержит член \vec{f}_m [131], описывающий силу Кельвина

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p + \rho \vec{g} + \eta \Delta \vec{v} + \vec{f}_m \quad (2.7)$$

Переменные в (2.7) записаны в стандартных обозначениях: ρ - локальная плотность МЖ, \vec{v} - вектор скорости, p - давление, η - динамическая вязкость, \vec{g} - вектор гравитационного ускорения. В простейшем равновесном случае, когда в МЖ нет ФП, сила \vec{f}_m имеет простую запись [239]

$$\vec{f}_m = \mu_0 (\vec{M} \nabla) \vec{H} = \mu_0 \left(M \frac{\vec{H}}{H} \nabla \right) \vec{H} = \mu_0 M \nabla H, \quad (2.8)$$

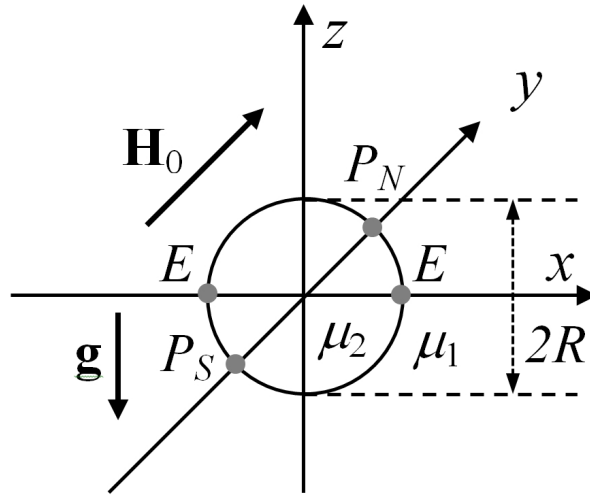


Рисунок 2.7 — Ядро магнитной конденсации (μ_2) с центром в начале координат в МЖ (μ_1). Пересечение осей с экватором - точки E , полюса - P_S, P_N .

где $M = (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2)^{0.5}$ и $H = (H_x^2 + H_y^2 + H_z^2)^{0.5}$ - модули соответствующих векторов. Однако выражение для стратифицированной МЖ сложнее (2.8). Выведем его для случая разбавленных растворов. Основное предположение относительно \vec{f}_m , состоит в том, что эта сила может быть разделена на две: силу, действующую на капельные агрегаты («жидкая» составляющая объёма МЖ) и силу, действующую на «газообразную» среду, окружающую агрегаты в этом же объёме МЖ

$$\vec{f}_m = \vec{f}_{ml} + \vec{f}_{mg}. \quad (2.9)$$

Каждое слагаемое относится к единице объёма и, таким образом, зависит от объёмной доли соответствующей фазы. Выражение для \vec{f}_{mg} имеет вид (2.8), тогда как для \vec{f}_{ml} необходимо получить новое выражение. Эта проблема не может быть решена в общем виде потому, что капельные агрегаты - это макроскопические объекты. Другая проблема заключается в том, что размер капельного агрегата сравним с характерным масштабом неоднородности магнитного поля (иногда даже с радиусом ядра конденсации R). Чтобы избежать этих трудностей, автор предложил и аргументировал одножидкостное описание стратифицированной МЖ. Такой подход оправдан по нескольким причинам.

Во-первых, крупные капельные агрегаты появляются не мгновенно. На Рис. 2.3 показана начальная стадия ФП, на которой макроскопические агрегаты ещё не сформировались, а МЖ представляет собой сплошную среду со сложной структурой (см. Рис. 2.8). Этот подход не подразумевает ограничений, запрещающих капельным агрегатам рост в размерах и в количестве, однако

предполагается, что они остаются микроскопическими, то есть существенно малыми по сравнению с характерным масштабом задачи.

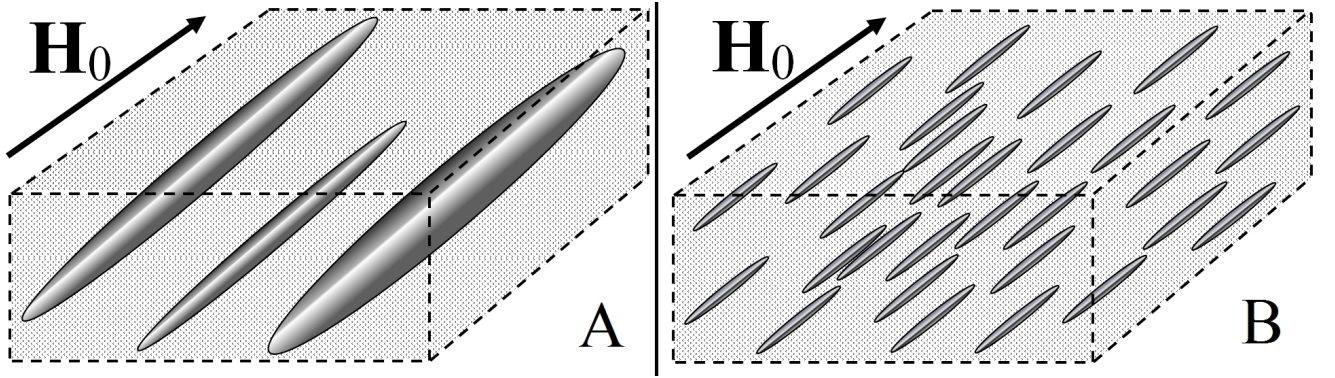


Рисунок 2.8 — Объём МЖ, претерпевающей магнитоуправляемый ФП, с (А) крупными и (В) мелкими капельными агрегатами, окружёнными «газовой» фазой. Пондеромоторная сила, действующая на оба объёма, одинакова, так как равна доля агрегированных частиц в них.

Во-вторых, форма агрегатов - вытянутый эллипсоид вращения [240], [241], [242] (см. также Рис. 2.6), что упрощает расчёт силы (2.8). Действительно, если внешнее поле H_0 намагничивает эллипсоид (окружённый вакуумом), то поле H_{in} внутри него известно (2.2). Агрегаты ориентированы вдоль линий поля (Рис. 2.6), и их $\kappa \rightarrow 0$: например, если соотношение полуосей равно 20, то $\kappa < 10^{-2}$ [238]. Оценим (2.2) для условий эксперимента $\kappa M \approx 10^2$ А/м. Учитывая, что $H_0 \approx 20 \cdot 10^3$ А/м, тогда $H \approx H_0$. Магнитный момент агрегата M_a пропорционален его объёму и является функцией локального поля H . Для упрощения задачи сформулируем ограничение, которое всегда используется в таких случаях (например, [243]): потребуем, чтобы размер тела d_a (агрегата) был мал в сравнении с характерным расстоянием l_H , на котором поле H меняется существенно $\Delta H \sim H$

$$d_a \cdot \frac{\Delta H}{l_H} \ll H. \quad (2.10)$$

Если неравенство (2.10) верное, то сила (2.9), действующая на жидкую частицу (здесь - физически бесконечно малый объём сплошной среды) с капельными агрегатами, вычисляется так, как если бы агрегаты были намагничены однородным полем, напряженность которого совпадает с локальным значением поля в центре агрегата.

2.3.1 Адаптация теории фазового перехода для нужд численного моделирования

Особенностью предлагаемого исследования является синтез гидродинамики МЖ с теорией ФП, которая была в свою очередь скомпилирована из нескольких теоретических работ. Выбор в пользу той или иной теории зависел от её убедительности и соответствия практическим потребностям. Теоретические работы требуют адаптации (предварительной подготовки) для нужд компьютерного моделирования, поэтому в текущем и последующих разделах подробно описываются подготовительные работы перед вычислениями.

Фазовый переход в МЖ - это длительный процесс, начинающийся с образования капельных агрегатов из многочисленных зародышей [244]. Для количественного описания ФП введём величину n_a - число зародышей в единице объёма. Важным фактом о величине n_a является то, что она не может быть выражена в терминах макроскопических термодинамических параметров коллоида [244], [245]. На практике это означает, что n_a зависит от предыстории коллоида: технологии его синтеза, манипуляций (фильтрация, центрифугирование, разбавление чистым носителем) и т.д. Следовательно, мы можем выбрать n_a настолько большим, чтобы удовлетворить приближению сплошной среды и при этом не выходить за рамки здравого смысла (не исследовать заведомо несуществующую систему). Так как ФП в МЖ подробно описан теоретически [85], [106], [246], [121], [247], нам требуется лишь адаптировать результаты этих работ для нужд численного моделирования.

Термодинамическое состояние МЖ изображается на фазовой плоскости в координатах (λ, ϕ) с помощью изображающей точки и бинадальной кривой (см. Рис. 2.9). Схематичная бинадальная кривая разделяет фазовую плоскость на две области. Если состояние МЖ описывается изображающей точкой А под бинадальной кривой, то МЖ не претерпевает ФП. Если состояние МЖ изображается точкой В, то МЖ расслаивается на «газовую» и «жидкую» фазы с концентрациями ϕ_I и ϕ_{II} , соответственно. На сегодняшний день бинадальная кривая МЖ в нулевом магнитном поле (кривая 1 на Рис. 2.9) и значение критического параметра λ^* даны в работах [106], [85], [247], [125], [126] и др. В диссертации далее используется результат Монте-Карло моделирования [125], [126]: $\lambda^*(H = 0) = 3.0$. Этот результат представляется наиболее надежным по

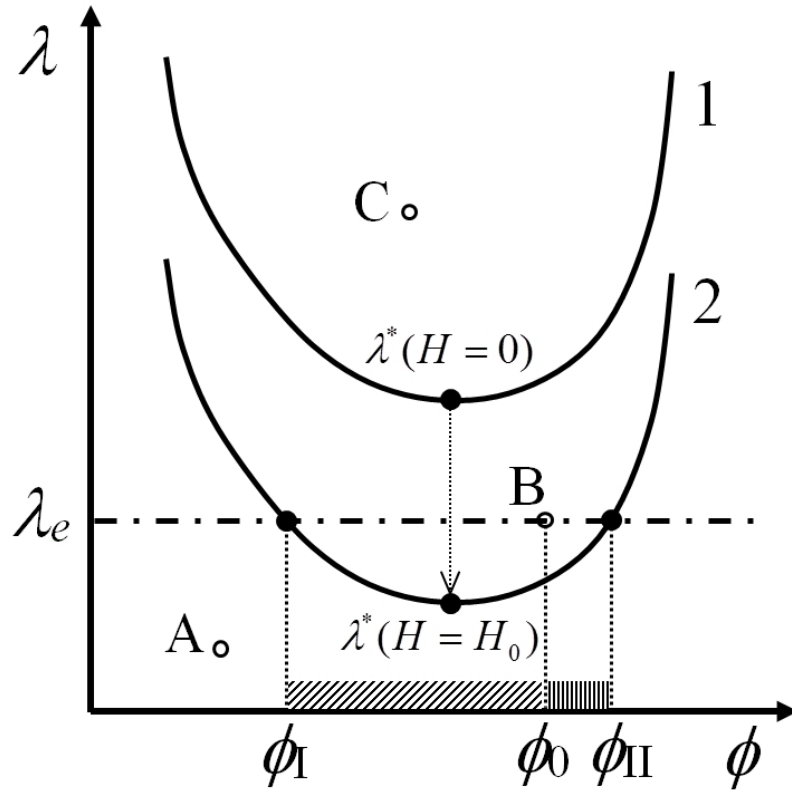


Рисунок 2.9 — Бинодальная кривая в нулевом (кривая 1) и ненулевом магнитном поле H_0 (кривая 2). Изображающие точки А, В и С соответствуют начальным фазовым состояниям разных МЖ (пояснения в тексте). Параметр λ_e соответствует образцу МЖ с начальной гидродинамической концентрацией частиц ϕ_0 .

следующим причинам: он был получен численно, но без использования периодических граничных условий и дополнительного (помимо диполь-дипольного) потенциала межчастичного притяжения. Другим аргументом в пользу работ [125], [126] является то, что λ коллоидных частиц, содержащихся в капельных агрегатах, была определена экспериментально [117] и её значение 2.96 хорошо согласуется с предсказаниями теоретических моделей: $\lambda^*(H = 0) = 3.0 \pm 0.1$ [125], $\lambda^*(H = 0) = 2.97$ [122].

Для практических вычислений далее воспользуемся аппроксимационной формулой [125]

$$\lambda = 2.768 + 0.735 \left[\lg \left(\frac{\phi}{0.0345} \right) \right]^2 + \frac{0.007}{(\phi - 0.605)^6}, \quad (2.11)$$

которая содержит подгоночные коэффициенты и не имеет строгого теоретического обоснования. Формула (2.11) - это всего лишь удобное выражение для описания результатов [125], однако у него есть разумная интерпретация:

первые два члена (2.11) описывают типичную «параболическую» форму бинодальной кривой, построенной в логарифмическом масштабе, а последний член (2.11) ограничивает предельную концентрацию частиц в «жидкой» фазе за счёт стерических взаимодействий. Это слагаемое содержит константу, равную экспериментальному значению коэффициента случайной плотной упаковки сфер 0.605 ± 0.002 (коэффициент *упорядоченной* плотной упаковки больше: 0.64).

Следующим вопросом задачи является полевая зависимость бинодальной кривой, которая описывает её положение на фазовой диаграмме от приложенного поля H . На сегодняшний день полного описания этой зависимости нет, но существуют работы, где представлена полевая зависимость одной точки на этой кривой - критического параметра $\lambda^*(H)$ [106], [246], [122], [62]. За неимением лучшего следует предположить, что при намагничивании МЖ вся равновесная бинодальная кривая смещается вниз параллельным переносом, как это схематически изображено на Рис. 2.9 переходом от кривой 1 к кривой 2. Далее для численного моделирования используется результат [62], поскольку он описывает разумное монотонное снижение критического параметра с ростом поля $\lambda^* \downarrow \uparrow H$. Подобно (2.11) можно подобрать (удобную для вычислений) аппроксимацию

$$\frac{\lambda^*(\xi)}{\lambda^*(\xi = 0)} = 0.554 + \frac{0.667}{1 + \frac{1.451\xi}{\lg(17.16\xi)}}. \quad (2.12)$$

Здесь вместо $\lambda^*(H)$ используется $\lambda^*(\xi)$, поскольку параметр ξ безразмерный и при этом $\xi \propto H$.

Затем, зная H_0 и значения λ_e , ϕ_0 для конкретной МЖ из лабораторного эксперимента, воспользуемся (2.11) и (2.12) для расчёта ϕ_I и ϕ_{II} . Однако внешняя простота этой процедуры вводит в заблуждение, поскольку λ_e , рассчитанная для среднего магнитного момента $\langle m \rangle$ (известного из эксперимента), всегда меньше критического значения $\lambda_e < \lambda^*(H_0)$. Эта проблема сравнения эксперимента и теории возникает из-за того, что реальные МЖ полидисперсны, а ранее упомянутые теории были написаны для случая монодисперсных МЖ. Разумный выход из этой ситуации подсказывает экспериментальная работа [117]: дисперсный состав капельных агрегатов определяется в основном крупными частицами, общая доля которых составляет менее 10 %. Теоретическое исследование [248] подтверждает этот результат: диаметр частиц магнетита, способных объединяться в цепочечные агрегаты при $H_0 = 0$, равен 16...18 нм, что примерно в 2 раза превышает среднее значение ≈ 10 нм. Вот почему параметр

$\lambda_e = 1.52$, рассчитанный по известному $\langle m \rangle$, не подходит для численного моделирования. Проблема расчета λ_e полидисперсных МЖ заслуживает отдельного теоретического исследования, а для прикладных задач А. Ф. Пшеничниковым было предложено следующее эрзац-решение. Подобно [248], все частицы агрегата постулируются крупными, что позволяет использовать $(\lambda^*(H = 0), \phi_0)$ вместо (λ_e, ϕ_0) в качестве изображающей точки на фазовой диаграмме. Физически это означает, что мы априори постулируем наличие крупных частиц в МЖ, способных конденсироваться под действием внешнего поля. Под «крупными» понимаются все частицы с $x_m > 14.8$ нм, что является разумным требованием, которому удовлетворяют все реальные МЖ.

После обхода трудности с бинодальной кривой можно вычислить ϕ_I и ϕ_{II} , а также объёмные доли «газообразной» k_I и «жидкой» k_{II} фаз в квазиравновесном состоянии [124]:

$$\begin{aligned} k_I &= \frac{\phi_0 - \phi_I}{\phi_{II} - \phi_I}, \\ k_{II} &= \frac{\phi_{II} - \phi_0}{\phi_{II} - \phi_I}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

2.3.2 Адаптация кинетической теории роста капельных агрегатов для нужд численного моделирования

Положительной чертой описываемой работы является учёт динамики роста капельных агрегатов после включения магнитного поля (до этого момента существуют только зародыши). Объём отдельного капельного агрегата и объём всей магнитной фазы, переходящей в состав «жидкой» фазы, является функцией времени. Очевидно, что рост агрегатов также зависит от концентрации коллоидных частиц и координат (H неоднородно). Теория роста капельных агрегатов дана в [124], [244], [247], [123]. Ниже приводится полный набор формул, использованных для вычисления объёма агрегата $V_a(t)$, имеющего форму сильно вытянутого эллипсоида [123]:

$$\begin{aligned} V_a(t = 0) &= V^*, \\ \frac{dV_a}{dt} &= G \left(\frac{V}{V^*} \right) \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{3D_0(V^*)^{1/3}}{\phi_{II}} (\phi_1(t) - \phi_I). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Здесь $\phi_1(t)$ - текущая гидродинамическая концентрация отдельных частиц, V^* - объём зародыша агрегата, D_0 - коэффициент диффузии Эйнштейна (1.4), необходимый для описания диффузионно-лимитированного ФП [123]. Поскольку рассматривается случай разбавленных растворов ($\varphi \ll 1$), вязкость МЖ η можно приравнять вязкости носителя (1.5 мПа·с для керосина при 20 °С). Явный вид функции $G(V/V^*)$, описывающей безразмерную скорость роста агрегатов, известен [123] в виде решения сложной системы уравнений. Для $G(V/V^*)$ вновь воспользуемся аппроксимацией

$$G(V/V^*) = 1.972 \left(\frac{V}{V^*} \right)^{0.4}, \quad (2.15)$$

полученной из тех же соображений что и формулы (2.11), (2.12). Величина V^* - это (неизвестный) начальный объём зародыша, в качестве которого может выступать любая крупная частица или наноразмерный агрегат. Второй вариант предпочтительнее, поскольку формула (2.14) справедлива только для сильно вытянутого эллипсоидального агрегата, и поэтому в качестве начального условия предположим, что зародыш состоит из 10 частиц

$$V^* = 10V_{g0}/\gamma,$$

где γ - коэффициент упаковки, а V_{g0} - гидродинамический объём 1 частицы.

2.3.3 Выражение для силы Кельвина

Запишем выражение для \vec{f}_m , воспользовавшись мезоскопическими модельными представлениями о МЖ. Под этим подразумевается, что «жидкая частица» в уравнении Навье-Стокса - это не физически бесконечно малый, а представительный объём, который отличается от первого тем, что демонстрирует структурные свойства макроскопического образца, но при этом является достаточно малым, чтобы выполнялось приближение сплошной среды.

Рассмотрим в некоторый момент времени t объём жидкости V , в котором находится N одинаковых агрегатов, каждый из которых увеличился до объёма $V_a(t)$. Суммарная сила, действующая на агрегаты в объёме V , равна

$$\vec{f}_{ml} = \mu_0 N V_a(t) (M_2 \nabla H_0), \quad (2.16)$$

где M_2 - намагниченность агрегата. Формула Ланжевена не подходит для описания намагниченности агрегатов ($\varphi_{II} \sim 0.1$). Применительно к двухфазной среде запишем выражения, воспользовавшись (1.20)-(1.23):

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\mu_0 \langle m \rangle H_0}{kT}, & M_L &= n_l \langle m \rangle L(\xi), \\ H_e &= H_0 + \frac{M_L}{3}, & \xi_e &= \frac{\mu_0 \langle m \rangle H_e}{kT}, & M_2 &= n_l \langle m \rangle L(\xi_e), \end{aligned} \quad (2.17)$$

где $n_l = \phi_{II}/V_{g0}$ - числовая плотность частиц в агрегате. Здесь сознательно использована константа ϕ_{II} , поскольку предполагается, что внутри агрегата концентрация и плотность частиц со временем не изменяются. Подчеркнём различие между объёмной долей частиц в капельном агрегате (константой ϕ_{II}) и функцией $\phi_2(t)$ - долей объёма, занятого «жидкой» фазой:

$$\phi_2(t) = NV_a(t)/V = n_a V_a(t). \quad (2.18)$$

Вычислим также силу \vec{f}_{mg} , действующую на «газообразную» фазу внутри объёма V . Для этого рассчитаем её намагниченность и объём $V_g(t)$

$$V_g(t) = V - NV_a(t). \quad (2.19)$$

Намагниченность «газообразной» фазы можно оценить либо по упрощенным формулам Ланжевена, либо аналогично (2.17):

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\mu_0 \langle m \rangle H_0}{kT}, & M_L &= n_g \langle m \rangle L(\xi), \\ H_e &= H_0 + \frac{M_L}{3}, & \xi_e &= \frac{\mu_0 \langle m \rangle H_e}{kT}, & M_1 &= n_g \langle m \rangle L(\xi_e). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Числовая плотность частиц n_g «газообразной» фазы в отличие от константы n_l «жидкой» фазы является функцией времени

$$n_g = \frac{n_0 - n_l \phi_2(t)}{(1 - \phi_2(t))}, \quad (2.21)$$

где n_0 - числовая плотность частиц в исходной МЖ до начала ФП. Так как всегда $n_0 < n_l$, числитель (2.21) с течением времени t убывает быстрее знаменателя и $n_g \downarrow \uparrow t$. Функция $\phi_1(t) = 1 - \phi_2(t)$ определяет долю объёма, занятого «газообразной» фазой. Наконец, комбинируя (2.9), (2.16)-(2.20), приходим к окончательному выражению для пондеромоторной силы

$$\begin{aligned} \vec{f}_m &= \mu_0 [\phi_2(t) M_2(\phi_{II}, H(x, y, z)) + \\ &+ (1 - \phi_2(t)) M_1(\phi_1(t), H(x, y, z))] \nabla H(x, y, z). \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.3.4 Переход от плоской задачи к двумерной (2D)

Выражения для напряженности магнитного поля (2.6) и уравнения движения МЖ (2.7), (2.22), дополненные уравнениями кинетики ФП, подходят для любой 3D-задачи, однако условия эксперимента допускают ещё несколько упрощений.

Во-первых, экспериментальные измерения скорости агрегатов в вихревых потоках дают количественную оценку числа Рейнольдса $Re \approx 0.48$, следовательно, можно пренебречь инерционным слагаемым $(\vec{v} \nabla) \vec{v}$ в (2.7).

Во-вторых, течение МЖ происходит в ячейке Хеле-Шоу, то есть движение плоское. Стандартным приёмом упрощения таких задач является переход от плоской задачи к двумерной [249], для чего сначала усредним уравнение для x и y компонент магнитного поля, проинтегрировав (2.6) по поперечной координате $z \in [-R \dots R]$ (и поделив на $2R$):

$$\begin{aligned} \langle H_x(x,y) \rangle &= 3 \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{2\mu_1 + \mu_2} \right) H_0 R^3 \frac{xy}{(x^2 + y^2)^2} \left\{ \frac{1}{(x^2 + y^2 + R^2)^{1/2}} - \frac{R^2}{3(x^2 + y^2 + R^2)^{3/2}} \right\}; \\ \langle H_y(x,y) \rangle &= H_0 + 3 \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{2\mu_1 + \mu_2} \right) H_0 R^3 \frac{y^2}{(x^2 + y^2)^2} \left\{ \frac{1}{(x^2 + y^2 + R^2)^{1/2}} - \frac{R^2}{3(x^2 + y^2 + R^2)^{3/2}} \right\} - \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{2\mu_1 + \mu_2} \right) H_0 R^3 \frac{1}{x^2 + y^2} \frac{1}{(x^2 + y^2 + R^2)^{1/2}}; \\ \langle H(x,y) \rangle &= (H_x^2 + H_y^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Затем усредним уравнение Навье-Стокса, воспользовавшись модельным представлением о параболическом профиле течения Пуазейля в зазоре ячейки [250], то есть на стенках ячейки выполняется условие прилипания МЖ

$$v_x = v_x(x,y,t) \left[1 - \left(\frac{z}{R} \right)^2 \right], \quad v_y = v_y(x,y,t) \left[1 - \left(\frac{z}{R} \right)^2 \right], \quad v_z = 0. \quad (2.24)$$

После интегрирования упрощенные уравнения имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{2}{3}\rho \frac{\partial v_x(x,y,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial p(x,y,t)}{\partial x} + \frac{2}{3}\eta \frac{\partial^2 v_x(x,y,t)}{\partial x^2} + \\ &+ \frac{2}{3}\eta \frac{\partial^2 v_x(x,y,t)}{\partial y^2} - 2\frac{\eta}{R^2}v_x(x,y,t) + f_{mx}, \\ \frac{2}{3}\rho \frac{\partial v_y(x,y,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial p(x,y,t)}{\partial y} + \frac{2}{3}\eta \frac{\partial^2 v_y(x,y,t)}{\partial x^2} + \\ &+ \frac{2}{3}\eta \frac{\partial^2 v_y(x,y,t)}{\partial y^2} - 2\frac{\eta}{R^2}v_y(x,y,t) + f_{my}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Уравнение (2.25) описывает движение жидкой частицы с плотностью ρ , которая удовлетворяет уравнению массопереноса в стратифицированной МЖ. Для неоднородной сплошной среды, характеризующейся локальной плотностью $\rho(x,y,z,t)$ уравнение неразрывности имеет вид [251]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) = -\nabla(\vec{j}_d), \quad (2.26)$$

где \vec{j}_d - вектор плотности диффузионного потока. Характерное время массопереноса в эксперименте (десятки секунд) на несколько порядков меньше характерного времени диффузии частиц (часы), поэтому диффузионным потоком \vec{j}_d в (2.26) пренебрегалось. Плотность МЖ пропорциональна массам «газообразной» и «жидкой» фаз (с индексами « g » и « l », соответственно)

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\rho_l V_l + \rho_g V_g}{V} = \rho_{II} \phi_2(t) + \rho_g(t)(1 - \phi_2(t)). \quad (2.27)$$

Так как в (2.26) скорость \vec{v} одинакова для всего объёма V , массоперенос пропорционален долям «газообразной» и «жидкой» фаз, составляющих его. Плотности фаз выражаются формулами

$$\begin{aligned} \rho_1(t) &= \varphi_1(t)(\rho_M - \rho_h) + \rho_h, \\ \rho_{II} &= \varphi_{II}(\rho_M - \rho_h) + \rho_h, \end{aligned} \quad (2.28)$$

где ρ_M и ρ_h - плотности магнетита и жидкости-носителя, соответственно. Эти уравнения включают объёмные доли магнетита в «газообразной» фазе $\varphi_1(t)$ и в капельных агрегатах φ_{II} , связанные с соответствующими гидродинамическими концентрациями $\phi_1(t)$ и ϕ_{II} соотношением объёма гидродинамического V_{g0} и объёма магнитной сердцевины V_{m0}

$$\phi = \varphi V_{g0}/V_{m0}.$$

Отношение V_{m0} и V_{g0} вычислялось по экспериментальному значению $\langle m \rangle$.

Перед моделированием все уравнения были обезразмерены. Для масштабных коэффициентов использовались значения, типичные для такого рода задач. Радиус ядра конденсации $L_m = R$ был выбран в качестве масштаба расстояния. За масштаб времени было взято вязкое время, определяющее затухания механических возмущений в жидкости $t_m = R^2/\nu$ (ν - кинематическая вязкость керосина при комнатной температуре). Здесь и далее в качестве масштабных коэффициентов используется вязкость и плотность $\rho_m = \rho_k$ керосина, поскольку исследуемые МЖ являются разбавленными растворами. Введённые масштабы времени и расстояния позволили определить масштаб скорости $v_m = L_m/t_m = \nu/R$. Масштаб давления определяется по формуле Бернулли $p_m = \rho_k \nu^2/R$. Масштабный коэффициент напряженности поля равен H_0 , а для намагниченности используется намагниченность насыщения жидкости M_s . Последний и основной безразмерный параметр, входящий в уравнение Навье-Стокса, появляется перед слагаемым \vec{f}_m

$$P_{AF} = \frac{\mu_0 R^2 M_s H_0}{\rho_h \nu^2}. \quad (2.29)$$

Этот параметр характеризует отношение магнитной пондеромоторной силы к вязкой силе. В эксперименте $P_{AF} \sim 10^3$. Это колоссальное число означает, что исследуемые гидродинамические потоки полностью контролируются магнитным полем, а все остальные внешние воздействия пренебрежимо малы.

Подводя промежуточный итог, можно сказать, что предложенная система уравнений описывает взаимосвязь между нестационарными изотермическими течениями МЖ и процессом её концентрационного расслоения в результате магнитоуправляемого спинодального распада.

2.4 Численное моделирование

После постановки задачи, составления уравнений и их обезразмеривания, автор диссертации поручил численное моделирование Меленёву Петру Викторовичу, к.ф.-м.н., инженеру лаборатории (ныне расформированной) «Физики и механики мягкого вещества» ИМСС УрО РАН, который являлся исполнителем работ по гранту РФФИ № 14-01-96007 «Магнитоуправляемый массоперенос

в магнитной жидкости вблизи ферро- и парамагнитных ядер конденсации» (2014-2016-х гг., руководитель - автор диссертации). Ниже даны краткие сведения о численном моделировании, выполненном Меленёвым П.В. с помощью самописной программы на языке C++.

Симметрия задачи позволяет упростить её решение, ограничившись рассмотрением $\frac{1}{4}$ части ячейки. Расчётная область квадратная, с четвертью круга в левом нижнем углу. Размеры области значительно больше радиуса частицы. Система координат декартова (см. Рис. 2.7). На границах расчётной области, совпадающих с осями симметрии задачи, заданы условия равенства нулю нормальных компонент и градиентов тангенциальных компонент векторных величин. Также равны нулю потоки скалярных величин через эти границы. Остальные границы и поверхность ядра удовлетворяют граничным условиям прилипания.

Начальные условия: МЖ покоится, капельные агрегаты находятся в зародышевом состоянии, плотность «газообразной» фазы равна плотности исходной МЖ

$$\begin{aligned} v_x(t=0) &= v_y(t=0) = 0; \\ V_a(t=0) &= V^*. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Уравнения (2.25) решались двухполевым методом, суть которого сводится к решению эволюционного уравнения для вихря ζ и уравнения Пуассона для функции тока ψ [249]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial t} &= \eta \Delta \zeta - 3 \frac{\eta}{R^2} \zeta + \frac{3}{2} \left(\frac{\partial f_{my}}{\partial x} - \frac{\partial f_{mx}}{\partial y} \right), \\ \Delta \psi &= -\zeta. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Компоненты скорости определяются выражениями

$$v_x = \partial \psi / \partial y, \quad v_y = -\partial \psi / \partial x.$$

На границах симметрии исходной задачи условия для ζ и ψ были аналогичны условиям для других скалярных величин, а на остальных границах области, где предполагалось прилипание МЖ к твёрдым стенкам, задавались граничные условия Тома (Thom) [252]:

$$\begin{aligned} \psi_B &= 0, \\ \zeta_B &= -\frac{2\psi_{B+1}}{\Delta n^2}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

где индекс B обозначает значения переменных в узле сетки, $B + 1$ - в следующем узле, расположенном по нормали к границе, а Δn - расстояние от узла $B + 1$ до его проекции на границу области. Опытным путём выяснилось, что удовлетворительные результаты могут быть получены уже на простой квадратной вычислительной сетке. Осаждение капельных агрегатов на поверхности ядра конденсации описывалось упрощённым условием: доля «жидкой» фазы, достигшей поверхности ядра, приравнивалась нулю, а освобождённый объём замещался «газообразной» фазой. Контур ядра конденсации при этом не менялся (оставался круглым).

Численное интегрирование (2.31) и (2.32) с уравнением массопереноса выполнялось в неявном виде. Распределение давления находилось как решение уравнения [249]

$$\Delta p = 2 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \quad (2.33)$$

совместно с условиями Пирсона (Pearson) на границе прилипания

$$\frac{\partial p}{\partial n} = - \frac{1}{Re} \frac{\partial \zeta}{\partial s}, \quad (2.34)$$

где n и s означают нормаль и касательную к границе области. Система уравнений (2.33)-(2.34) решалась методом последовательной релаксации (method of successive over-relaxation).

На Рис. 2.10 сравниваются результаты моделирования с экспериментальными измерениями поля скорости в окрестности ферромагнитного ядра, выполненного в безразмерном виде. Числовые значения параметров, описывающих эксперимент и масштабы задачи, приведены в Таблице 1. В численном моделировании профиль течения переставал меняться спустя примерно 5 безразмерных единиц времени (масштаб - вязкое время), после чего наступало динамическое равновесие между процессами фазового расслоения и массопереноса. Наблюдается неплохое согласие между экспериментом и компьютерным моделированием:

- Характерный размер и структура вихревого течения, вычисленные при моделировании, совпадают с данными лабораторного эксперимента. Этот результат является прямым следствием того, что течение МЖ управляется магнитным полем. Следовательно характерный размер течения определяется той областью пространства, в которой ядро магнитной конденсации (дипольное приближение) создаёт существенное возмущение внешнего однородного

Таблица 1 — Значения параметров, характеризующих лабораторный эксперимент и масштабы задачи, решавшейся численно (Рис. 2.10 В).

Параметр	Значение
Радиус ядра конденсации R	$0.645 \cdot 10^{-3}$ м
Кинематическая вязкость ν	$1.5 \cdot 10^{-6}$ м ² /с
Плотность жидкости-носителя ρ_k	780 кг/м ³
Намагниченность насыщения жидкости M_s	$1.2 \cdot 10^3$ А/м
Объёмная доля магнетита в исходном образце φ_0	0.025
Магнитный момент одиночной частицы $\langle m \rangle$	$2 \cdot 10^{-19}$ А·м ²
Напряжённость магнитного поля H_0	$20 \cdot 10^3$ А/м
Магнитогидродинамический параметр P_{AF}	4450
Число Рейнольдса Re	0.5
Вязкое время R^2/ν	0.28 с
Давление Бернулли $\rho_k \nu^2/R$	$2.7 \cdot 10^{-6}$ Па
Тепловая энергия $k_b T$	$404 \cdot 10^{-23}$ Дж

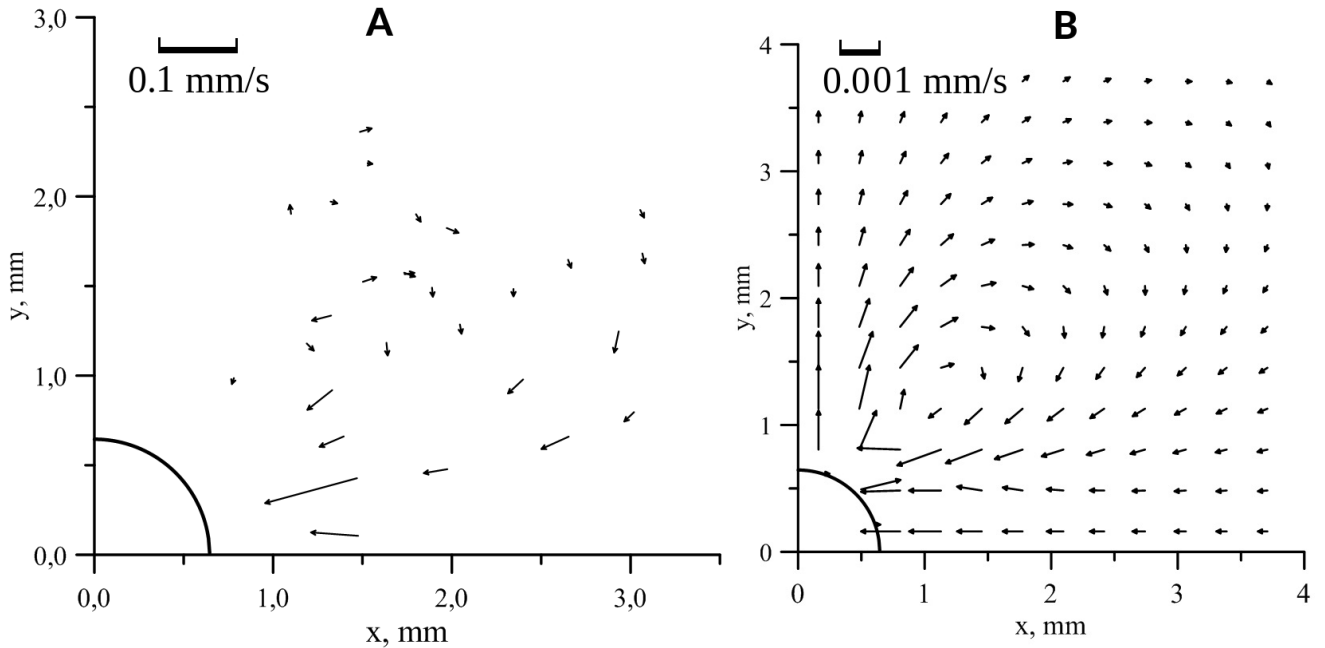


Рисунок 2.10 — Экспериментальное (А) и расчётное (В) поле вектора скорости в окрестности ферромагнитного ядра (1 вихрь из 4). Начальная стадия течения (в эксперименте $t \approx 5$ с после включения поля $H_0 = 20$ кА/м).

поля. Сильная связь геометрии градиентного поля и гидродинамического течения количественно выражается безразмерным параметром $P_{AF} \sim 10^3$ - отношением магнитной пондеромоторной силы к силе вязкого трения.

- Для моделирования таких течений можно не использовать сложную двухжидкостную постановку задачи. Относительно простая одножидкостная модель обеспечивает хорошее качественное описание течений.

Значительное количественное отличие экспериментальных и расчётных данных (примерно в 50 раз) объясняется тем, что в одножидкостной модели «жидкая» фаза не может двигаться отдельно от «газообразной», как в эксперименте. При моделировании капельные агрегаты имеют большую присоединённую массу в виде окружающей жидкости, а в эксперименте агрегаты лишь испытывают гидродинамическое сопротивление со её стороны. Как упоминалось ранее, доля коллоидных частиц, способных перейти в состав капельных агрегатов, составляет лишь несколько процентов, поэтому присоединённая масса на 2 порядка больше массы агрегатов, что объясняет соответствующее пропорциональное количественное расхождение результатов.

Конечно, в любом исследовании желательно добиваться количественного согласия теории и эксперимента, но в данном случае качественное совпадение важнее количественного по двум причинам. Во-первых, предложенная система уравнений - первая в своём роде, и при этом она правильно описывает физику явления. Во-вторых, одножидкостная модель способна предсказать структуру и характерный пространственный масштаб течения. В нашем случае со сферическим твёрдым ядром конденсации плоское течение было довольно простым, но для тела произвольной формы и другой геометрии магнитного поля течение МЖ существенно усложнится. Так как гидродинамика зависит одновременно от H и ∇H , умозрительные предсказания заведомо несостоятельны, а с помощью предложенных уравнений можно выполнить корректное моделирование.

2.5 Выводы

Обобщая материал текущей главы, можно сформулировать следующие выводы:

1. Экспериментально обнаружено новое явление - изотермическое вихревое течение магнитной жидкости, претерпевающей магнитоуправляемый фазовый переход вида «газ - жидкость» в неоднородном поле и сопровождающийся образованием капельных агрегатов по всему объёму (спинодальный распад).

2. Экспериментально исследованы течения в окрестности локализованного источника неоднородного магнитного поля, создаваемого малым ферро- или диамагнитным телом при наличии однородного внешнего поля. Измерена скорость капельных агрегатов в изотермических вихревых течениях.

3. Предложена одножидкостная модель и система гидродинамических уравнений, описывающая изотермическое течение магнитной жидкости с капельными агрегатами. Система уравнений решена численно применительно к условиям проводившихся экспериментов. Результаты численного решения правильно предсказывают характерный масштаб и структуру вихревых течений.

Глава 3. Изотермическая концентрационная конвекция в магнитных жидкостях

Глава описывает экспериментальное и численное исследование концентрационной конвекции МЖ в нулевом магнитном поле. Это явление важно как с фундаментальной, так и с практической точки зрения: динамика сильно концентрированной области в МЖ влияет на работу технических устройств, использующих МЖ в качестве рабочего тела: герметизаторы, демпферы, акустические излучатели и т.д. Исследования были направлены на установление физических закономерностей обнаруженного явления.

Результаты, описанные в этой главе, были получены автором в 2015-2016-х гг. и полностью опубликованы в журнальных статьях [253] (Web of Science, Q1), [254] (Web of Science, Q1).

3.1 О важности концентрационной конвекции в МЖ

Определим конвекцию как объёмное или поверхностное течение жидкости (газа), вызванное неустойчивостью механического равновесия [251] в рассматриваемой системе. Самый известный тип конвекции обусловлен неоднородным распределением температуры: термогравитационная (тепловая) конвекция в гравитационном поле Земли вызывает массоперенос за счёт силы Архимеда. Конвекция перемешивает среду до тех пор, пока она не станет однородной по температуре. Другой частой причиной конвекции являются силы межфазного поверхностного натяжения (капиллярная конвекция, конвекция Марангони, термокапиллярная конвекция, и т.д.) [255]. В МЖ наблюдаются ещё два дополнительных типа конвекции.

Во-первых, под воздействием внешнего магнитного поля в МЖ возможна термомагнитная конвекция, когда конвективные течения возникают под действием магнитной поперечной силы, обусловленной температурной зависимостью намагниченности МЖ. При этом градиент температуры изменяет локальную намагниченность МЖ, что и вызывает конвекцию. Из-за высоких значений пиромагнитного коэффициента ($\partial M / \partial T$) термомагнитная конвекция

может во много раз превышать по интенсивности термогравитационную. Оба типа конвекции развиваются в МЖ одновременно (в условиях гравитации) и хорошо изучены, несмотря на сложное поведение их комбинации: интенсивность течения может либо стимулироваться, либо подавляться внешним полем в зависимости от постановки задачи (например, [256], [257], [258], [259], [260]).

Во-вторых, в МЖ наблюдается концентрационная конвекция, причина которой объясняется неоднородным пространственным распределением коллоидных частиц [261], [262], [263], [264]. Благодаря концентрационной стратификации МЖ во внешнем магнитном поле можно получить обратное (по отношению к барометрическому) распределение частиц [253]. Конечно, стратификация в МЖ может возникнуть также за счет седиментации и магнитофореза, - обычно этот процесс длится несколько дней [265], пока не установится равновесный концентрационный профиль. Однако максимальная степень стратификации может быть достигнута лишь в том случае, если происходит ФП первого рода вида «газ - жидкость». При этом капельные агрегаты также движутся под действием магнитофоретической силы, но процесс спинодального распада протекает примерно в 10^3 раз быстрее магнитофореза одиночных коллоидных частиц [221]. После окончательного расслоения система остается в динамическом равновесии до момента выключения поля.

После выключения магнитного поля возникают интенсивные конвективные потоки, так как магнитная пондеромоторная сила при этом исчезает и механическое равновесие для системы нарушается. Начальное неоднородное пространственное распределение частиц зависит от предыстории процесса: времени воздействия магнитного поля на МЖ и его напряженности. Как только поле выключается, концентрация частиц в растворе выравнивается за счет градиентной диффузии и конвективного движения. Влияние концентрационного расслоения на интенсивность конвекции в решаемой задаче описывается концентрационным числом Рэлея [266]

$$Ra = \frac{g\beta L^3 \Delta\varphi}{\nu D}, \quad (3.1)$$

где L - характерный размер задачи (толщина ячейки Хеле-Шоу с МЖ), $\Delta\varphi$ - разность концентрации между «жидкой» и «газообразной» фазами, β - концентрационный коэффициент плотности

$$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi}, \quad (3.2)$$

а D , ν , ρ - коэффициент диффузии, кинематическая вязкость и плотность МЖ, соответственно. Конвекция возникает, когда число Рэлея превышает некоторое критическое значение (сотни единиц) [267]. Характерными особенностями МЖ являются очень высокие значения коэффициента $\beta \sim 1$ (тепловая конвекция простых жидкостей характеризуется $\beta_T \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) и очень низкие значения коэффициента диффузии коллоидных частиц $D \sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Иногда можно встретить ошибочное мнение, что концентрационная конвекция в МЖ не является актуальной практической проблемой из-за малых характерных размеров полости L , - доли миллиметра в большинстве устройств и механизмов, в которых используются МЖ, и, что не менее важно, из-за отсутствия внешних источников/стоков коллоидных частиц вследствие непроницаемости границ области. В этих условиях существование каких-либо стационарных изотермических потоков невозможно. Однако это не относится к тем нестационарным потокам, которые обсуждаются в этой и предыдущей главах диссертации. Действительно, даже в том случае, когда характерные размеры полости L малы (доли миллиметра), концентрационное число Рэлея Ra по порядку величины равно ($10^3 \dots 10^5$) и конвективный массоперенос превышает диффузионный. Большое число Рэлея в такой задаче обусловлено большим числом Пекле ($Pe = \nu/D \sim 10^5$), что объясняет малое время перехода системы из одного равновесного состояния в другое (на несколько порядков в сравнении с диффузионным).

3.2 Экспериментальная часть

Предмет исследования настоящей главы - интенсивные изотермические конвективные течения, вызванные гидродинамической неустойчивостью Рэлея-Тейлора в МЖ с неоднородным пространственным распределением сильно концентрированных областей. Ниже описано экспериментальное наблюдение и исследование концентрационной конвекции в разбавленной МЖ вблизи ферро- и диамагнитных ядер конденсации после выключения внешнего магнитного поля.

3.2.1 Качественные наблюдения концентрационной конвекции в горизонтальной ячейке Хеле-Шоу

Для качественных наблюдений конвекции использовалась разбавленная МЖ с $\varphi = (0.002 \dots 0.02)$, синтезированная в АО «НИПИГазпереработка» (г. Краснодар, Россия) в 1980-х гг. Горизонтальная ячейка Хеле-Шоу толщиной $L = 0.015 \dots 0.50$ мм заполнялась МЖ. В центре ячейки фиксировалось ядро конденсации - зерно карбонильного железа квазисферической формы (средний диаметр ≈ 0.4 мм). Ячейка помещалась во внешнее однородное магнитное поле, также как и в предыдущей главе диссертации: ферромагнитное ядро инициировало магнитофорез отдельных коллоидных частиц и капельных агрегатов. Благодаря магнитоуправляемому ФП конденсация «жидкой» фазы сопровождалась интенсивным конвективным движением с характерными скоростями ~ 0.1 мм/с [221], [222]. Конвекция продолжалась несколько минут, в течение которых видимый контур тела изменялся, приобретая очертания эллипса (Рис. 3.1 А) из-за осаждения капельных агрегатов.

Во второй части опыта после выключения поля можно наблюдать движение границы раздела между областями с высокой и низкой φ . Когда ячейка Хеле-Шоу установлена в горизонтальном положении (как на Рис. 3.1), выключение поля сопровождается скоротечным (~ 1 с) выбросом концентрированной фазы от ферромагнитного ядра во все стороны (Рис. 3.1 В, С, D). Самое неординарное, что наблюдалось в эксперименте, - это визуальное расширение фронта концентрации одновременно по всем направлениям от ядра. Такое наблюдение можно ошибочно трактовать, будто МЖ обладает высокой сжимаемостью и интегральный поток сплошной среды через воображаемую замкнутую поверхность, охватывающую ядро конденсации, больше нуля. Правильное объяснение заключается в том, что динамика концентрированной области МЖ связана с гравитационной конвекцией, вызванной большой разницей в плотности «газообразной» и «жидкой» фаз. Как только магнитное поле выключается, концентрированная фаза, быстро распространяется вдоль нижней границы слоя, что воспринимается как расширение облака за счет внутренних сил и высокой сжимаемости.

Дополнительно проанализируем постановку эксперимента, чтобы доказать, что такое поведение МЖ не может быть объяснено в рамках некоего пе-

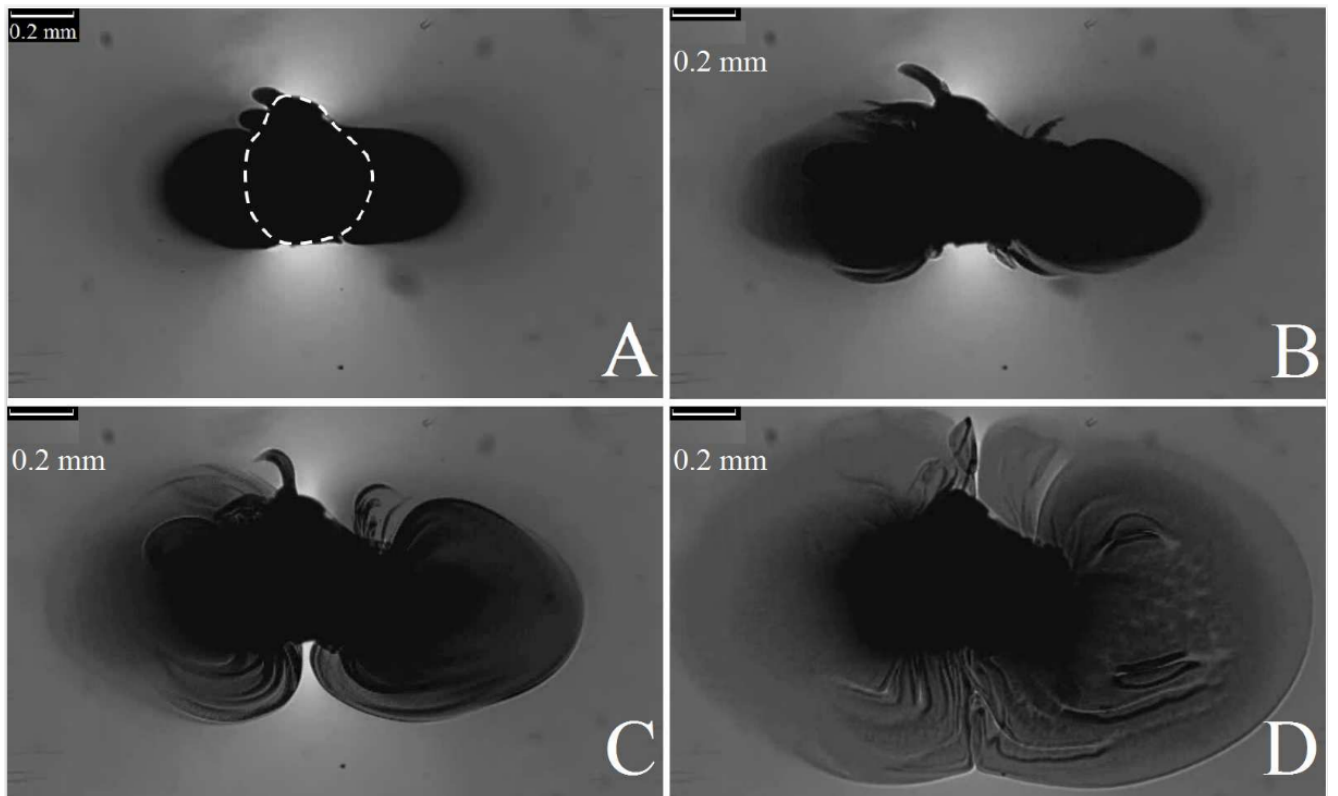


Рисунок 3.1 — Вид сверху на ячейку Хеле-Шоу. Ядро конденсации с капельными агрегатами на его поверхности в магнитном поле (А) и струи «жидкой» фазы вокруг ядра через 0.56 с (В), 0.99 с (С), 2.81 с (D) после выключения поля. Штриховая линия на (А) обозначает исходный контур ядра.

реходного электромагнитного процесса, вызванного выключением магнитного поля. Для этого оценим характерные постоянные времени. Первая постоянная времени τ_1 описывает переходный процесс в электрической цепи, содержащей катушки Гельмгольца, который происходит при внезапном отключении питания. Эта постоянная времени цепи $\tau_1 = L_{HH}/R_{HH} \approx 6$ мс, где $L_{HH} = 147$ мГ и $R_{HH} = 25.6$ Ом - индуктивность и сопротивление катушек Гельмгольца (внутреннее сопротивление источника питания пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением катушек). Фактически τ_1 - это время выключения внешнего магнитного поля. Вторая постоянная времени τ_2 описывает затухание внутреннего поля металлического ядра после мгновенного исчезновения внешнего поля [194]:

$$\tau_2 \sim \mu_0 \mu \sigma l_{Me}^2,$$

где l_{Me} - размер металлического тела, генерирующего поле, μ и σ - магнитная проницаемость и проводимость материала. Для ядра из карбонильного железа $\mu \sim 10^4$, $\sigma \sim 10^7$ Ом⁻¹м⁻¹, $l_{Me} \approx 0.5$ мм и $\tau_2 \sim 0.03$ с. Для диамагнитного ядра конденсации $\tau_2 \sim 10^{-6}$ с, потому что $\mu \approx 1$. Третья постоянная времени τ_3 -

это гидродинамическое время, характеризующее продолжительность затухания течений в вязкой жидкости $\tau_3 = l_{Me}^2/\nu$. Для оценки возьмём ν жидкости-носителя (керосина) $\tau_3 \sim 0.1$ с. Последний временной масштаб этого эксперимента - время диффузии коллоидных частиц $\tau_4 = l_{Me}^2/(\pi^2 D) \sim 10^4$ с. Таким образом, характерные времена затухания магнитного поля τ_1, τ_2 на несколько порядков меньше характерных гидродинамических масштабов времени в задаче. Значит, электромагнитный переходный процесс не может заметно изменить импульс и пространственное распределение наночастиц, а наблюдаемое явление имеет исключительно гидродинамическую природу.

3.2.2 Количественные исследования концентрационной конвекции в вертикальной ячейке Хеле-Шоу

Для получения количественной информации о концентрационной конвекции в МЖ для широкого диапазона чисел Рэлея автор выполнил серию опытов с вертикальной ячейкой Хеле-Шоу. В центр ячейки помещался диамагнитный (свинцовый) шар, который деформировался в диск при его сжатии между стенками ячейки. Отличие конфигураций магнитного поля вблизи диа- и ферромагнитных ядер (см. Рис. 3.2) обсуждалось в главе (2).

Капельные агрегаты конденсировались в экваториальной зоне диска, образуя горизонтальные вытянутые области с высокой концентрацией φ и плотностью (Рис. 3.3 А). После выключения поля многослойная структура быстро трансформировалась в систему нисходящих струй, объясняющихся неустойчивостью Рэлея-Тейлора (Рис. 3.3 В, С, D). Каждая струя напоминала миниатюрный перевернутый термик или солевой палец в задаче двойной диффузии [268], [269]. Экспериментальные наблюдения конвекции в вертикальной ячейке подтвердили гипотезу о решающей роли гравитационной конвекции в формировании течений после выключения магнитного поля.

В эксперименте с ферромагнитным зерном «солевые пальцы» не могут появиться из-за того, что тонкий горизонтальный слой ограничен снизу. После снятия магнитного поля тяжёлая жидкость с капельными агрегатами оседает и начинает растекаться по всей нижней границе. Другой трудностью при работе с ферромагнитными частицами является наличие небольшого остаточного

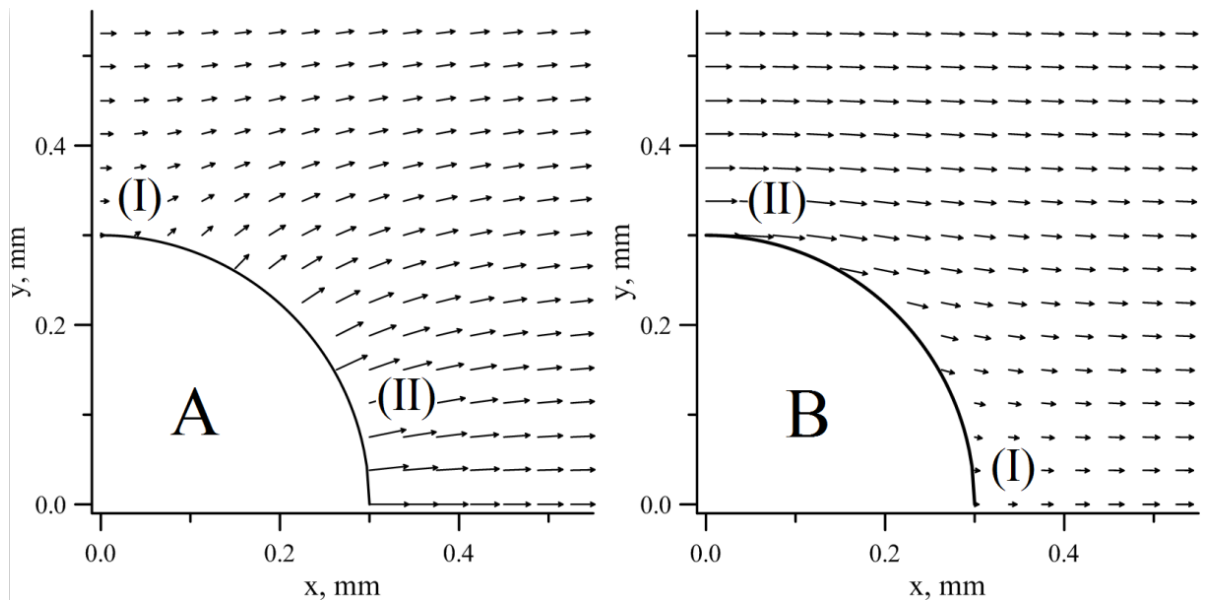


Рисунок 3.2 — Расчётное поле \vec{H} вокруг ферро- (А) и диамагнитного (В) дисков, окружённых МЖ ($\frac{1}{4}$ области). Внешнее поле горизонтально. Диски генерируют области слабого (I) и сильного (II) полей. Агрегаты вытягиваются вдоль силовых линий и дрейфуют в область (II).

магнитного поля, притягивающего наночастицы после выключения внешнего магнитного поля (из-за наличия небольшой, но ненулевой коэрцитивной силы). Вертикальная ячейка Хеле-Шоу с диамагнитным ядром помогает преодолеть эти затруднения: она позволяет полностью выключить магнитное поле и располагает пространством для эволюции этих структур.

Для получения количественной информации об интенсивности течений была измерена скорость движения v струй путем покадровой обработки видеозаписей и определения положения струй, напоминающих «солевые пальцы». Скорость измерялась после того как движение устанавливалось, путём усреднения по ансамблю из 4-6 струй. Доверительные интервалы (error bars) точек определялись среднеквадратичным отклонением. Результаты представлены на Рис. 3.4, 3.5 в безразмерных координатах числа Рейнольдса $Re = Lv/\nu$ от концентрационного числа Рэлея. Поскольку все эксперименты проводились с МЖ низкой концентрации, коэффициенту диффузии коллоидных частиц присваивалось эйнштейновское значение. Коэффициент β рассчитывался по формуле, связывающей объёмную долю магнитной фазы в МЖ с плотностями дисперсной среды (керосина) $\rho_k \approx 0.8 \text{ г/см}^3$ и материала частицы (магнетита) ρ_M , в предположении, что плотность защитной оболочки (0.89 г/см^3 для олеиновой

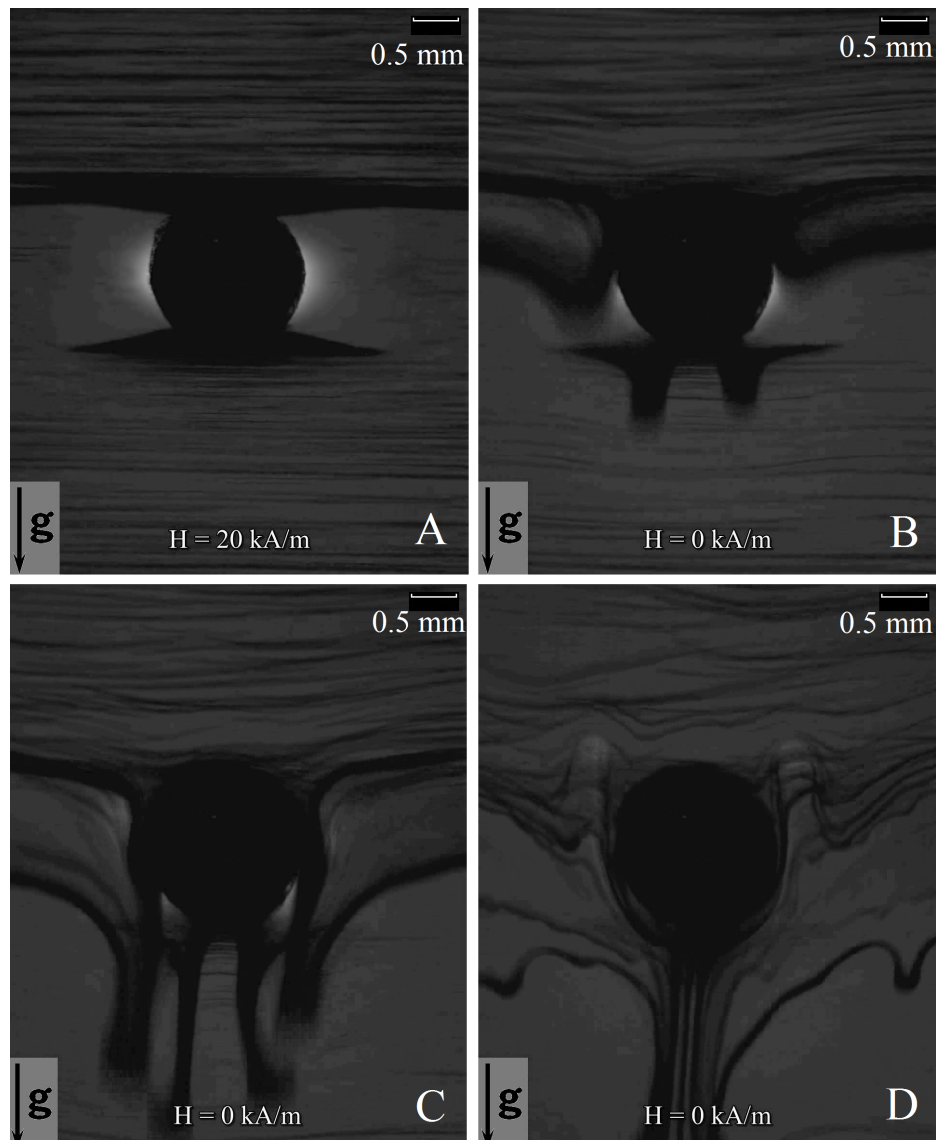


Рисунок 3.3 — Конденсированная фаза вблизи свинцового диска (внешнее поле горизонтально) (А). Конвективные струи через 0.39 с (В), 0.79 с (С), 2.24 с (D) после выключения поля.

кислоты) несущественно отличается от плотности носителя

$$\varphi = \frac{\rho - \rho_k}{\rho_M - \rho_k} \quad (3.3)$$

Для разбавленных растворов коэффициент не зависит от φ и равен $\beta \approx (\rho_M - \rho_k)/\rho_k$. Для лабораторных МЖ $\beta \approx 4.4$. Наиболее сложной задачей была оценка разности концентраций $\Delta\varphi$, которая определялась из фазовых диаграмм, описывающих магнитоуправляемый ФП [125], [62]. Расчёт $\Delta\varphi$ подробно описан в предыдущей главе диссертации и статье [222].

Число Рэлея в эксперименте можно варьировать двумя способами: изменяя толщину ячейки Хеле-Шоу ($L = 0.015 \dots 0.18$ мм) и изменяя напряженность внешнего магнитного поля $H = (6 \dots 21)$ кА/м, которое непосредственно

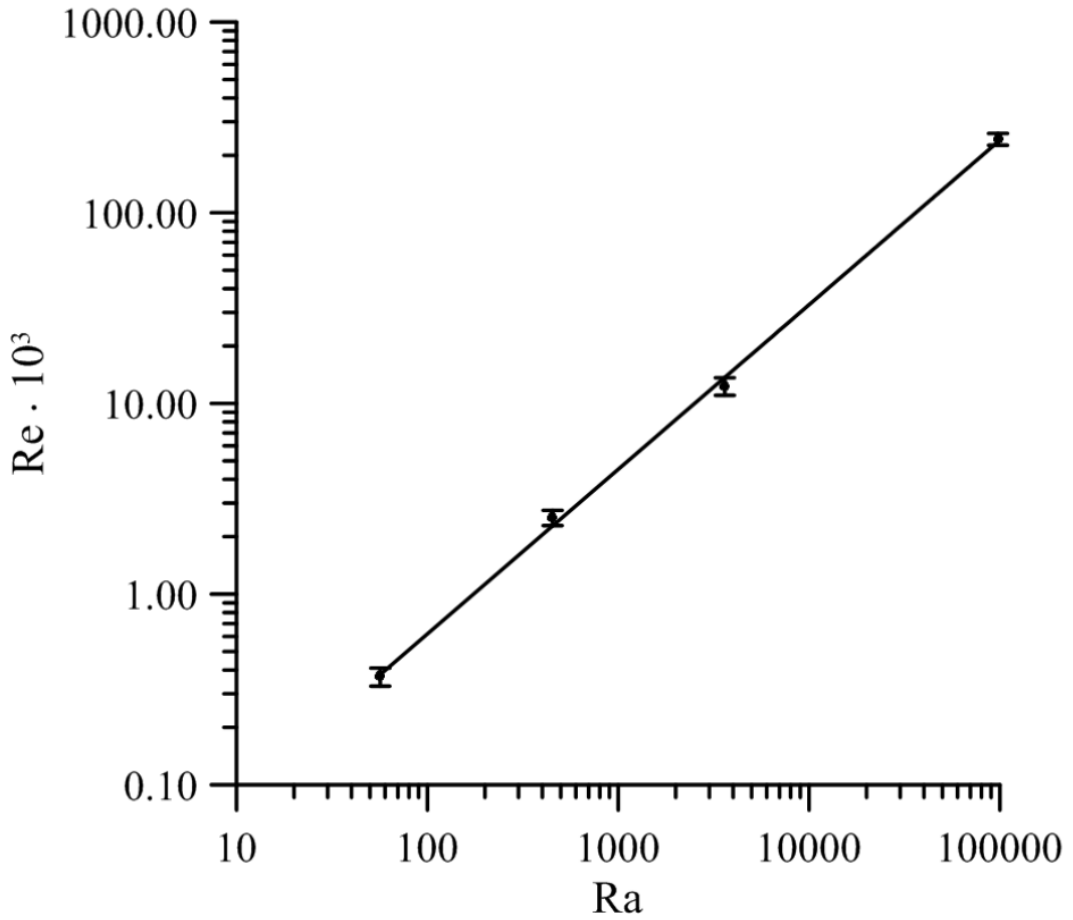


Рисунок 3.4 — Число Рейнольдса (характеристика интенсивности конвекции) как функция числа Рэлея (мера концентрационного расслоения МЖ). Внешнее магнитное поле в каждом опыте одинаковое ($H = 15$ кА/м), а толщина ячейки Хеле-Шоу различна ($L = (0.015 \dots 0.18)$ мм).

влияет на равновесную концентрацию частиц в капельных агрегатах, т.е. на разность концентраций $\Delta\varphi$. Результаты приведены на Рис. 3.4, 3.5. График на Рис. 3.4 охватывает диапазон 3-х порядков числа Рэлея и устанавливает важную взаимосвязь: концентрационное число Рэлея и число Рейнольдса связаны степенным законом

$$Re = 1.16 \times 10^{-5} Ra^{0.86}. \quad (3.4)$$

Обсудим ограничения полученного выражения (3.4). Числовые значения константы и степени экспоненты не являются универсальными: можно ожидать, что эти числа будут меняться при переходе от квази-2D конвекции в ячейке Хеле-Шоу к полноценной 3D-задаче. На Рис. 3.5 аппроксимация экспериментальных точек выполнена с помощью линейной функции, так как результаты относятся к короткому интервалу Ra : разность концентраций $\Delta\varphi$ изменяется в очень узком диапазоне. Степенной закон (3.4) аппроксимирует

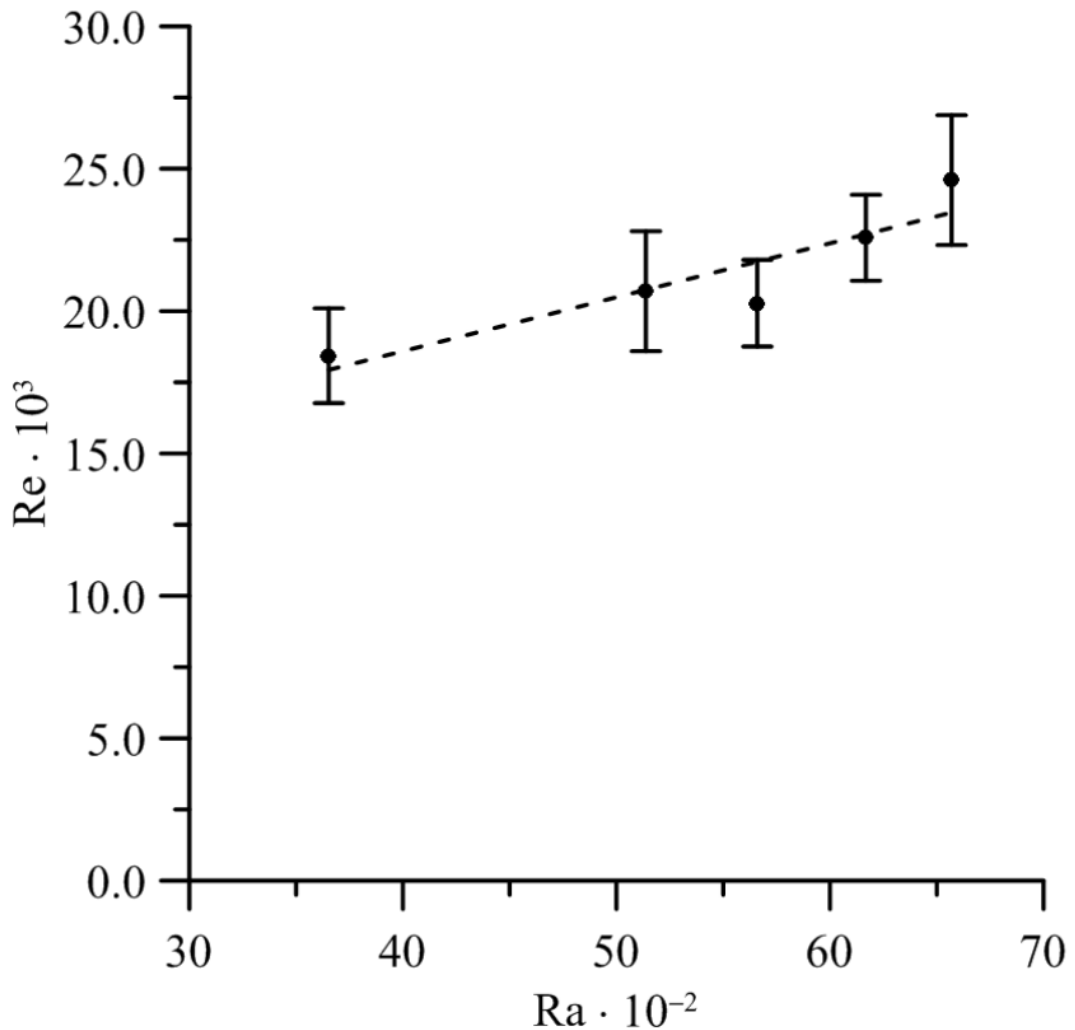


Рисунок 3.5 — Число Рейнольдса (характеристика интенсивности конвективного движения) как функция числа Рэлея (мера концентрационного расслоения МЖ). Толщина ячейки постоянна $L = 0.08$ мм для всех опытов, а напряжённость поля варьировалась в диапазоне $H = (6 \dots 21)$ кА/м.

данные на Рис. 3.5 с погрешностью $\approx 9\%$. Однако это расхождение возникает не из-за неудачного выбора параметров, а из-за невозможности определить характерный градиент концентрации вблизи ядра конденсации с удовлетворительной точностью. Такая точность аппроксимации и довольно большой разброс экспериментальных точек на Рис. 3.5 можно считать естественными ввиду сложной процедуры вычисления $\Delta\varphi$, напрямую зависящей от (субъективного) выбора фазовой диаграммы. Следующий подраздел посвящён численному исследованию того, насколько чувствительна зависимость $Re(Ra)$ к модельным представлениям о фазовой диаграмме, используемой для вычислений $\Delta\varphi$.

3.3 Численное моделирование концентрационной конвекции

Цель этого раздела - получение новой информации о фазовом переходе первого рода в МЖ посредством численного моделирования конвективных потоков, описанных выше в экспериментальном разделе. Одна из научных проблем исследования магнитоуправляемого ФП в МЖ заключается в определённой изолированности лабораторных экспериментов от теоретических и численных работ. Причина обособленности теории от практики объясняется отсутствием простых в осуществлении методик их сравнения. Предлагаемый раздел диссертации восполняет этот пробел.

3.3.1 Задачи моделирования и критерии сравнения с экспериментом

В литературе можно найти несколько вариантов фазовой диаграммы МЖ, предсказания $\Delta\varphi$ которых отличаются в 2 или более раз. Это различие объясняется модельными представлениями о МЖ, в разной степени учитывающими магнитодипольные, Ван-дер-Ваальсовы и стерические межчастичные взаимодействия, а также отличия моделей эффективного поля. Все эти факторы в совокупности приводят к значительно отличающимся фазовым диаграммам МЖ. Эта проблема потребовала сформулировать следующие задачи численного исследования:

1. Выполнить максимально реалистичное численное моделирование эксперимента по концентрационной конвекции в МЖ, описанное в предыдущем разделе. Смысл этого моделирования заключается в самоконтроле и самопроверке. Иными словами, совпадение результатов численного моделирования с данными лабораторных измерений позволяют говорить о правильности понимания явления и корректности его интерпретации. И, наоборот, несовпадение результатов численного моделирования с данными реального эксперимента позволяет сделать вывод о том, что интерпретация наблюдений неправильная и/или недостаточно подробная (не учитывается какой-то важный физический эффект).

2. Численно исследовать концентрационную конвекцию, применяя различные модели МЖ, отличающиеся друг от друга фазовой диаграммой. В частности, были выбраны три зависимости, опубликованные в теоретических и численных работах [62], [126], [128]. Смысл этого моделирования заключается в том, чтобы проверить чувствительность эксперимента к варьированию модельных представлений о магнитоуправляемом ФП. Так, например, если численное моделирование демонстрирует сильное отличие результатов вычислений для разных спинодальных кривых, то это означает, что подобные исследования можно (и нужно) использовать для апробации новых и сравнения существующих теорий.

Тестируемые фазовые диаграммы МЖ по данным работ [62], [126], [128], представлены на Рис. 3.6 в координатах λ и ϕ (гидродинамическая концентрация частиц). Выбор работ [62], [126], [128] можно объяснить следующим

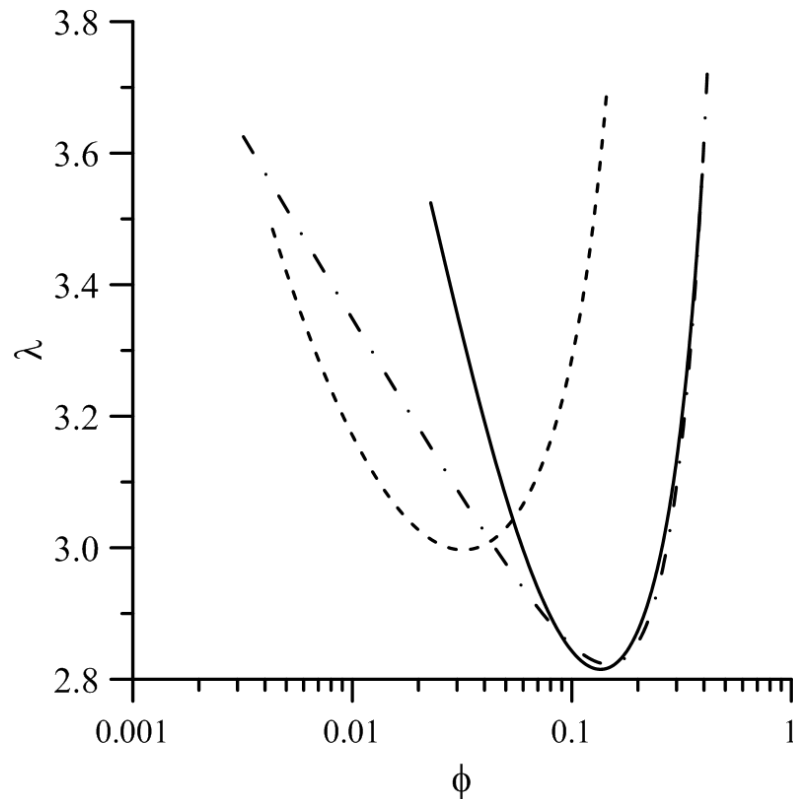


Рисунок 3.6 — Тестируемые фазовые диаграммы МЖ в (λ, ϕ) координатах: штрих-пунктирная линия - [62], штриховая линия - [126], сплошная линия - [128]. Кривые восстановлены графически с помощью свободно распространяемого ПО «Graph2Digit 0.7.1b» и аппроксимированы выражением 2.11.

образом. Во-первых, это не самые ранние работы 1980-х гг. Во-вторых, они качественно отличаются друг от друга модельными представлениями о МЖ.

Бинодальная кривая в [62] была получена аналитически на основе термодинамической теории возмущений. Бинодальная кривая в [126] была вычислена методом Монте-Карло моделирования. Магнитоуправляемый ФП в [128] был исследован для МЖ с микроструктурой (цепочечные агрегаты). В работе [128] отдельно исследуется влияние цепочечных наноскопических агрегатов на равновесные фазовые диаграммы.

Другие работы, в которых исследуется ФП в МЖ, также заслуживают внимания, однако они не были изучены по двум причинам: (а) все цели численного исследования достигались применением первых трёх тестов, и (б) время и вычислительные ресурсы всегда ограничены. С появлением новых научных идей и соответствующей необходимости в будущем можно протестировать другие модельные бинодальные кривые.

Оговорим рутинный, но обязательный вопрос: корректное сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными наблюдениями возможно только в безразмерных координатах. Экспериментальные результаты ранее были представлены в виде зависимостей $Re(Ra)$, поэтому с ними и будем работать дальше.

Очевидно, что единственным экспериментально неизмеримым (неизвестным) параметром задачи является $\Delta\phi$, который может быть вычислен с использованием одной из тестовых моделей [62], [126], [128] (процедура расчета $\Delta\phi$ подробно описана ранее в подразделе 2.3.1). Таким образом, сравнение экспериментальных измерений и данных численного моделирования $Re(Ra)$ должно проводиться в рамках одной модели с одними и теми же значениями $\Delta\phi$. Только в этом случае сравнение будет корректным и можно будет сделать вывод о том, насколько хорошо та или иная модель описывает эксперимент.

3.3.2 Численное моделирование в OpenFOAM

Система гидродинамических уравнений для двух несмешивающихся несжимаемых жидкостей с поверхностным натяжением на межфазной границе, возможностью диффузии коллоидных частиц между фазами и концентрацион-

ной зависимостью плотности, решалась численно:

$$\begin{aligned} \rho_i \left(\frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} + (\vec{v}_i \cdot \nabla) \vec{v}_i \right) &= -\nabla p + \eta_i \Delta \vec{v}_i + \rho_i \vec{g}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \varphi &= D \Delta \varphi, \\ \rho(\varphi) &= (\rho_M - \rho_k) \varphi(x, y, z) + \rho_k, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где индексы $i = 1, 2$ соответствуют «газообразной» и «жидкой» фазам МЖ, соответственно; ρ , ρ_M , ρ_k - плотность исходной (однородной) МЖ, магнетита и керосина соответственно; p - давление. Первое и второе уравнения в системе (3.5) - это уравнения Навье-Стокса и диффузии, а последнее описывает плотность как функцию концентрации магнитной фазы. Модель учитывает градиентную диффузию коллоидных частиц между «жидкой» и «газообразной» фазами, поскольку физически и химически они абсолютно идентичны, а межфазное поверхностное натяжение $\sigma \sim 10^{-7}$ Н/м очень мало (в сравнении, например, с границей раздела сред «керосин - воздух», для которой $\sigma \sim 10^{-2}$ Н/м).

Система уравнений (3.5) решалась численно в пакете «OpenFOAM CFD» [270] с помощью оригинального кода, т.н. «решающей программы», написанного автором диссертации. Решающая программа (solver) - это вычислительный код для ЭВМ, составленный для решения одного класса гидродинамических задач (определённого типа уравнений). Он используется в сочетании с физической моделью, определяющей список физических свойств среды: сжимаемость, теплопроводность, вязкость и так далее. Пакет OpenFOAM обладает модульной компоновкой, и в его состав входит множество решающих программ, написанных под определённые классы задач. Например, решающая программа «nonNewtonianIcoFoam» написана для моделирования ламинарного течения несжимаемой неньютоновской жидкости; код «sonicFoam» предназначен для вычисления турбулентных потоков сжимаемого газа на около и сверхзвуковых скоростях, и т.д. На сегодняшний день (2023 год) в OpenFOAM насчитывается более ста решающих программ (в 2015 г. было в несколько раз меньше). Выбор между ними определяется объектом исследования - в нашем случае расслоившаяся по концентрации МЖ. Ниже обсуждается и аргументируется выбор гидродинамической модели и решающей программы.

Предварительно заметим, что уравнение Навье-Стокса для неоднородной суспензии, у которой вязкость зависит от концентрации частиц $\eta = \eta(\phi)$, имеет

вид [271]

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \vec{v} + 2(\nabla \eta \cdot \nabla) \vec{v} + \nabla \eta \times (\nabla \times \vec{v}) + \rho \vec{g}, \quad (3.6)$$

$$\eta(\phi) = \eta_0 [1 + 0.75\phi/(\gamma_m - \phi)]^2,$$

где η_0 и η - динамическая вязкость жидкости-носителя (керосина) и МЖ. Последняя описывается (в данном случае) модифицированной формулой Чонга-Христиансена [272], [273], где $\gamma_m = 0.605$ - коэффициент случайной плотной упаковки. Модель гидродинамики на основе уравнения (3.6) очень сложна, поэтому вязкости «жидкой» и «газообразной» фаз в зависимости от соответствующей ϕ вычислялись фактически как начальное условие, а потом использовались в виде констант η_1, η_2 в (3.5). Такое упрощение оправдано тем, что в эксперименте конвекция скоротечна и существенного перемешивания фаз за время эксперимента не наблюдается, поэтому можно считать η_i константами и пользоваться системой (3.5).

Первой была опробована одножидкостная модель в приближении Буссинеска, когда «жидкая» и «газообразная» фазы отличались только концентрацией частиц $\varphi(x, y, z)$ (локальной плотностью). Вязкость у обеих фаз задавалась одинаковой и постоянной, равной вязкости жидкости-носителя, а межфазное поверхностное натяжение отсутствовало. Расслоившаяся МЖ рассматривалась как одна сплошная среда с неоднородным распределением концентрации (плотности). Эта модель исследовалась численно с помощью модифицированной решающей программы «isoFOAM» из стандартного пакета OpenFOAM так же, как это было сделано к.ф.-м.н. Я. В. Загуменным [274] для моделирования течений стратифицированных сред: водных растворов соли, атмосферы Земли и т.д. Несмотря на то, что уравнение Навье-Стокса в приближении Буссинеска хорошо описывает лабораторные эксперименты проф. Ю. Д. Чашечкина, оно не подходит для МЖ, расслоившейся в результате ФП из-за: (i) большого значения параметра β (3.2), (ii) больших градиентов концентрации φ , (iii) пренебрежения межфазным поверхностным натяжением σ . В численном моделировании фронт концентрации «жидкой» фазы расплывался слишком быстро, а конвективные струи исчезали в объёме образца, смешиваясь с «газообразной» фазой. Таким образом, после первой неудачной попытки стало ясно, что требуется формулировать задачу в двухжидкостной постановке (3.5), с учётом межфазного поверхностного натяжения.

Вторая (оригинальная) решающая программа был написана на основе существовавшей программы `terFOAM`», предназначенной для моделирования гидродинамики двухфазных сред. Основные изменения, внесённые автором диссертации в код «`interFOAM`»: (i) локальная плотность является не константой, а функцией концентрации φ ; (ii) система гидродинамических уравнений дополнена уравнением диффузии - это позволяет учесть диффузионный поток частиц от «жидкой» к «газообразной» фазе. Реализация этих функциональных зависимостей потребовала внесения большого количества изменений в оригинальный код «`interFOAM`», написанный на языке C++.

С методической точки зрения отметим, что в процессе работы над новой программой пришлось столкнуться с сотнями случаев изменений кода, а удержать в памяти такое число подробностей невозможно. Чтобы преодолеть эти трудности, автор пользовался техникой составления так называемых «карт памяти» (`mind maps`) [275]. Суть этого подхода к организации работы заключается в том, чтобы установить и графически отобразить все взаимосвязи между составными частями задачи. Карта памяти, представленная на Рис. 3.7 даёт представление о том, какой объём работы был проведён с открытым пакетом `OpenFOAM`, чтобы выполнить требуемое численное моделирование.

Проверка корректности работы новой решающей программы выполнялась двумя косвенными способами. Во-первых, новый код тестировался на стандартных гидродинамических задачах, предложенных в пакете поставки `OpenFOAM` (плотность сред объявлялась постоянной, а диффузионный поток приравнивался нулю, чтобы было соответствие с исходным кодом). Совпадение решений подтвердило формальную корректность нового кода. Во-вторых, проверялась независимость получаемого решения от размера сетки расчётной области: варьирование размера сетки в некотором диапазоне (ограниченном имеющимися вычислительными ресурсами) не приводило к существенному ($< 2 \dots 4 \%$) изменению результатов вычислений (профиль скорости течений не менялся).

Опишем постановку задачи (в терминологии `OpenFOAM` - «`case`»), которая решается с помощью программы (`solver`). Задача (`case`) - это формулировка гидродинамической проблемы с конкретной геометрией, начальными и граничными условиями. Геометрия задачи соответствует геометрии измерительной ячейки в лабораторном эксперименте (Рис. 3.8).

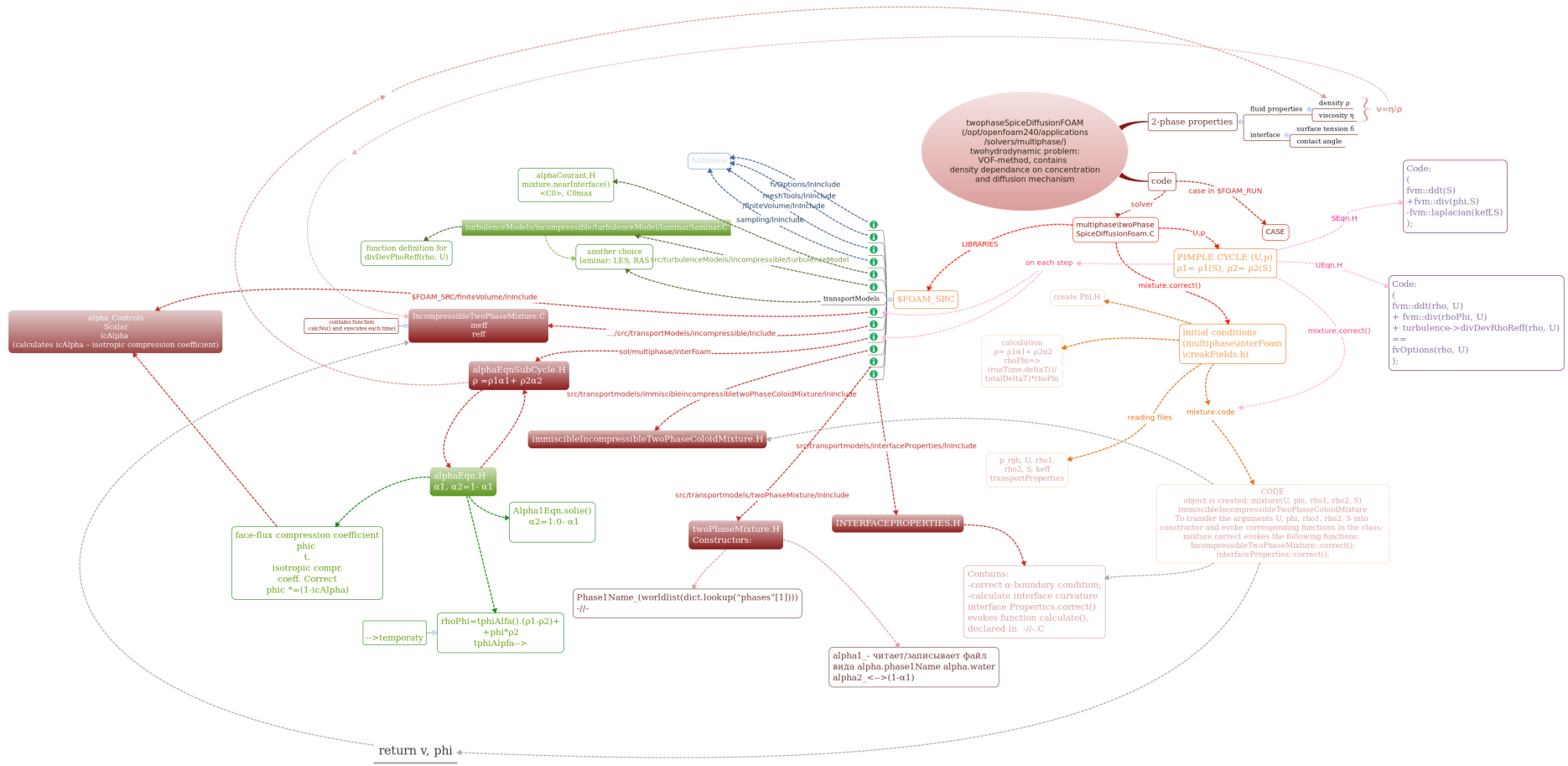


Рисунок 3.7 – Карта памяти (mind map), отображающая основные взаимосвязи различных модулей в новой решаемой программе OpenFOAM.

В силу симметрии задачи расчеты проводились только для одной половины полости относительно центра ядра конденсации, который совпадает с центром системы координат (рис. 3.8 (В)) таким образом, что задняя стенка полости лежит в плоскости ($z = 0$). Ширина полости $x_M = 2$ мм, высота $y_M = 4$ мм, а толщина полости L варьировалась в диапазоне $0.035 \dots 0.18$ мм. Внешние стенки ячейки (передняя, задняя, верхняя, нижняя и правая) и цилиндрическая поверхность ядра конденсации удовлетворяли граничным условиям прилипания и были непроницаемы для МЖ (рис. 3.8 (А)).

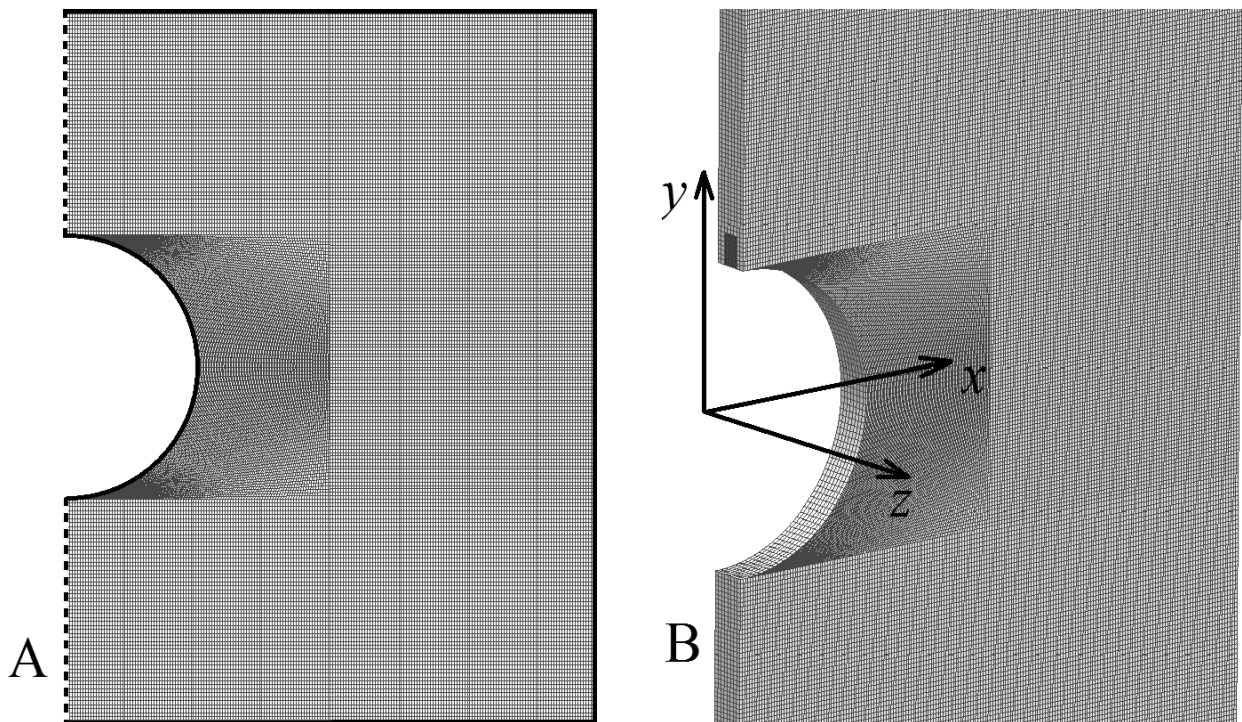


Рисунок 3.8 — Геометрия задачи и расчётная сетка: вид спереди (А) и сбоку (В). Сплошные линии границы области на (А) обозначают непроницаемые стенки с граничными условиями прилипания. Пунктирные линии на (А) обозначают плоскость симметрии (с соответствующими граничными условиями).

Начальные условия задачи описывали расслоившуюся МЖ в состоянии покоя, а профиль концентрации в МЖ напоминал профиль концентрации в лабораторном эксперименте (Рис. 3.9 (А)). Поле концентрации содержит две различные области. Первая область имеет форму прямоугольного бруса, вытянутого горизонтально с координатами $x \in (0 \dots x_M)$, $y \in (r \dots r + 0.1 \text{ мм})$, $z \in (L/4 \dots 3L/4)$. Эта область первоначально (Рис. 3.9 (А)) заполнена «жидкой» фазой с однородной φ_2 концентрацией частиц. Вторая область - пространство полости, заполненное «газообразной» фазой. Неоднородное распределение концентрации «газообразной» фазы рассчитывалось для каждого

случая отдельно, чтобы напоминать профиль концентрации в лабораторном эксперименте (Рис. 3.3 (А)). Концентрация «газообразной» фазы рассчитывалась по полиномиальной функции $\varphi = \varphi(x, y)$, которая хорошо согласуется с лабораторным экспериментальным распределением и удовлетворяет условиям, имитирующим реалистичное распределение отдельных коллоидных частиц вблизи диамагнитного диска, являющегося источником неоднородного магнитного поля

$$\varphi(x \approx R, y \approx 0) \approx 0,$$

$$\varphi(\sqrt{x^2 + y^2} \geq 2R) \approx \varphi_1.$$

Последнее условие показывает, что неоднородность «газообразной» фазы формируется вследствие неоднородности магнитного поля вблизи ядра конденсации, а характерные масштабы возмущений плотности совпадают с соответствующим масштабам неоднородности магнитного поля диполя [222].

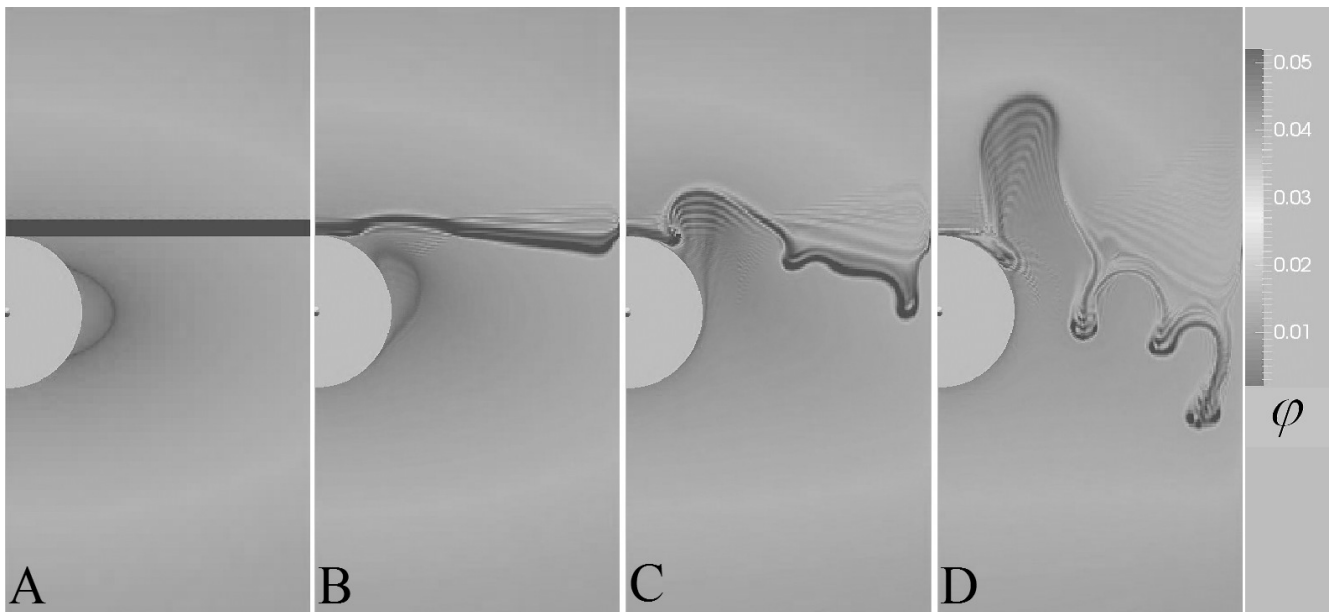


Рисунок 3.9 — Результат моделирования конвективных потоков в МЖ. Толщина ячейки $L = 0.125$ мм, радиус ядра конденсации 0.5 мм. Профили концентрации в средней плоскости $z = L/2$ через 0 с (А), 0.8 с (В), 2.2 с (С), 4.3 с (D) после выключения приложенного магнитного поля. Темная полукруглая полоса ($\varphi \approx 0.002$) на (А) вблизи «экватора» ядра соответствует области, заполненной разбавленным коллоидом, который начинает всплывать после отключения внешнего поля.

Обсудим возможные причины расхождения между численными результатами и экспериментальными наблюдениями. Во-первых, существует разница в

размерах ячейки Хеле-Шоу. В физическом эксперименте ячейка была примерно 8 мм в высоту и 5 мм в ширину с ядром конденсации в центре полости. При численном моделировании полость предполагалась размером 4×4 мм (из-за симметрии задачи реально использовалась только область 4×2 мм). Это означает, что стенки полости (нижняя и верхняя) влияли на конвективные потоки сильнее в моделировании, чем в физическом эксперименте. Этот эффект можно увидеть на видеосъёмке (не показано на Рис. 3.9) - конвективные струи концентрированной жидкости замедляются у дна полости, а разбавленная МЖ всплывает и замедляется у верхней крышки полости. Тем не менее, эффекты стенок не должны существенно влиять на результаты, поскольку скорость струй измерялась только в те моменты, когда их ускорение было небольшим и конвективные потоки двигались вдали от границ полости. Во-вторых, начальный профиль концентрации в эксперименте был более сложным, чем можно было воссоздать при моделировании. Область, заполненная концентрированной «жидкой» фазой, не была прямоугольной. Реальная форма области имеет веретенообразную структуру. Также в моделировании игнорировались отдельные капельные агрегаты вблизи ядра конденсации, которые видны на Рис. 3.3, поскольку они мало влияли на конвекцию в центре ячейки. Тем не менее, указанные упрощения не оказывают существенного влияния на основное конвективное течение, индуцированное неустойчивостью Рэля-Тейлора после отключения внешнего магнитного поля. В-третьих, анализ гидродинамических параметров показывает, что изучаемая задача имеет широкий диапазон масштабов, и сетка в компьютерном моделировании должна удовлетворять двум противоречивым аспектам - масштабному анализу и доступному вычислительному ресурсу. Выполним оценку важных физически обоснованных параметров задачи согласно подходу, предложенному проф. Чашечкиным (например, [276], [277])

$$\begin{aligned}
 \Lambda &= \frac{k_b T}{(\rho_M - \rho_k) g V_p} \approx 0.18 \text{ м}, \\
 \omega &= \sqrt{\frac{g}{\Lambda}} \approx 7.4 \text{ с}^{-1}, \\
 \delta_\omega^\nu &= \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \approx 0.5 \times 10^{-3} \text{ м}, \\
 \delta_\omega^D &= \sqrt{\frac{D}{\omega}} \approx 10^{-6} \text{ м},
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

где Λ - высота барометрического распределения коллоидных частиц [2], V_p - объём коллоидной частицы, ω - частота плавучести, δ_ω^ν и δ_ω^D - масштабы вязкости (Стокса) и диффузии (Фика). Оценки (3.7) являются довольно грубыми, поскольку они даны для МЖ без магнитоуправляемого ФП, а для стратифицированной МЖ можно ожидать меньших значений Λ , δ_ω^ν и δ_ω^D . Что касается доступного вычислительного ресурса, то на практике выяснилось, что разумная длина структурного элемента сетки в OpenFOAM (дуга, ребро и т.д.) составляет около 10^{-5} м. По оценкам (3.7) такая сетка позволяла разрешить все гидродинамические структуры потока, индуцированные гравитацией и вязкостью, но при этом терялась вся информация о тонких гидродинамических структурах, индуцированных диффузионным механизмом. Тем не менее, это обстоятельство не могло существенно повлиять на результаты моделирования из-за большого числа Пекле ($Pe = \nu/D \sim 10^5$), которое демонстрирует доминирование конвективного массопереноса над диффузионным.

Сделаем промежуточный вывод: существуют некоторые факторы, которые могли повлиять на результаты расчётов, но всё же основным источником расхождения между численными и экспериментальными данными является та или иная особенность (λ, ϕ) модельной бинодальной кривой.

Моделирование было выполнено с использованием параллельных вычислений на 48 ядрах компьютерного кластера «Тритон» ИМСС УрО РАН (Пермь, Россия). Полученные кривые $Re(Ra)$ показаны на Рис. 3.10. Доверительные интервалы у каждой точки определены по среднеквадратичному отклонению скорости отдельных конвективных струй, напоминающих «солевые пальцы» в рамках одной модели (Рис. 3.9 (D)). Скорость каждой струи усреднялась по времени так же, как и при обработке экспериментальных измерений. Кривые $Re(Ra)$, полученные численно, определены на более коротком диапазоне чисел Ra , поскольку малые числа Ra соответствуют очень тонким ячейкам Хеле-Шоу ($L < 0.05$ мм) и медленным движениям жидкости, что требует слишком большого расчётного времени. Тем не менее, четырёх точек вполне достаточно для сравнения экспериментальной и расчётной кривых.

Как видно на Рис. 3.10, наилучшее соответствие между лабораторным экспериментом и численным моделированием наблюдается для работ [126] и [128], тогда как работа [62] предсказывает слишком сильное фазовое расслоение и завышенные числа Re . Однако интерпретировать этот факт следует осторожно. Не следует считать доказанным, что работа [126] идеально описывает ФП

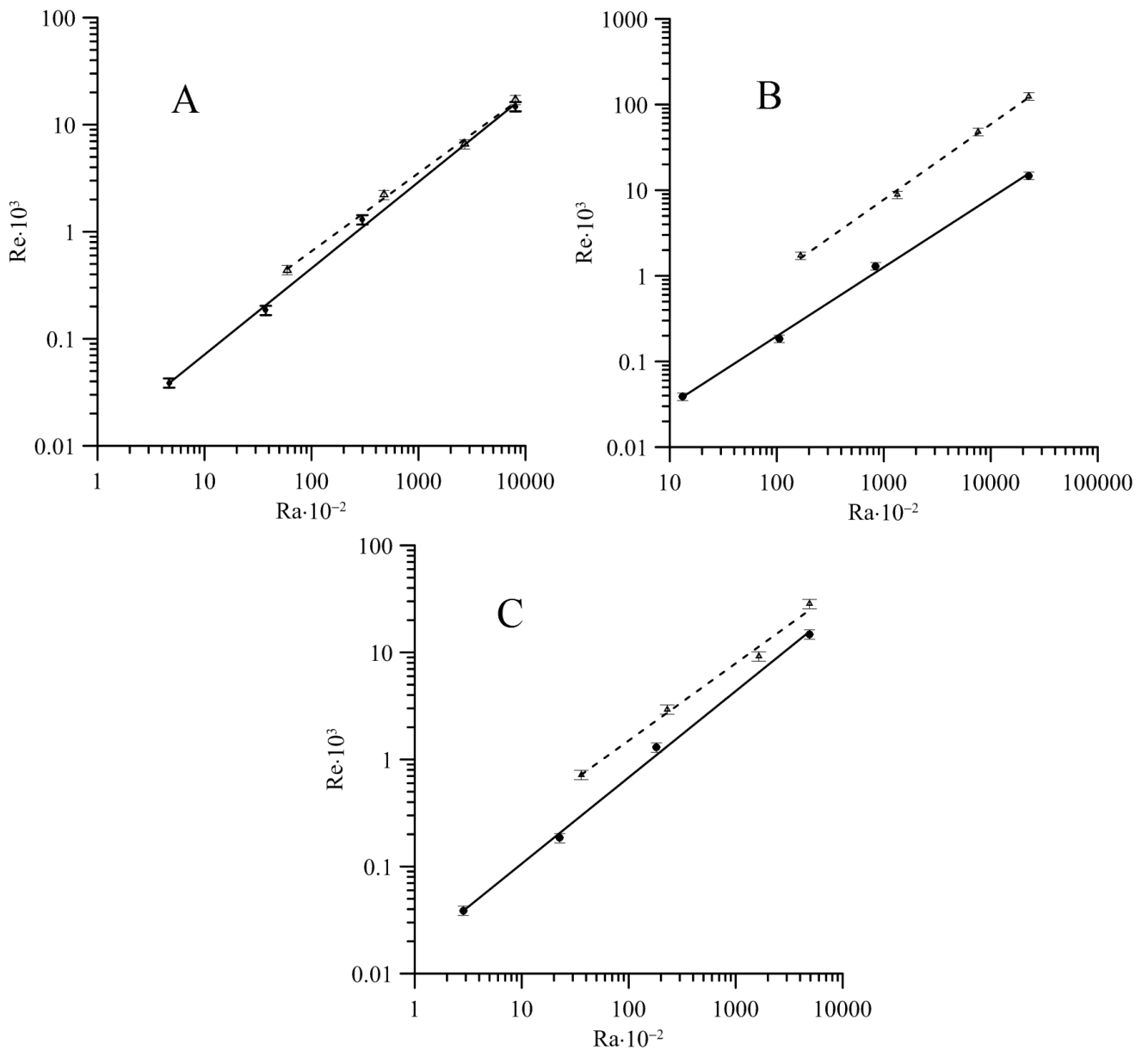


Рисунок 3.10 — Лабораторные измерения и численное моделирование свободной концентрационной конвекции МЖ в рамках теорий [126] - (А), [62] - (В) и [128] - (С). Сплошные линии и круглые точки - лабораторный эксперимент, штриховые линии с треугольными точками - численное моделирование.

в МЖ, - она хорошо описывает некоторые экспериментальные данные, и не более того. В данном случае представляется уместным указать на философское соотношение общего и частного: эксперимент (частное) может опровергнуть несовпадающую теорию (общее), однако при их хорошем совпадении эксперимент (частное) не может считаться неопровержимым доказательством теории (общее).

3.4 Выводы

Обобщая материал главы, можно сформулировать следующие выводы:

1. Экспериментально обнаружена и исследована изотермическая концентрационная конвекция в тонком слое предварительно расслоившейся магнитной жидкости, возникающая после выключения внешнего магнитного поля.

2. Экспериментально установлена степенная зависимость числа Рейнольдса Re от концентрационного числа Рэлея Ra для изотермических течений магнитной жидкости в тонком вертикальном слое.

3. Численно исследована нестационарная концентрационная конвекция магнитной жидкости в рамках двухжидкостной модели несмешивающихся несжимаемых жидкостей с межфазным поверхностным натяжением и диффузионным механизмом массопереноса между фазами.

4. Доказана зависимость интенсивности концентрационной конвекции магнитной жидкости от степени её концентрационного расслоения, описываемого бинодальной кривой магнитоуправляемого фазового перехода. Проведено тестирование известных аналитических и численных моделей магнитоуправляемого фазового перехода путём сравнения расчётных и экспериментальных зависимостей $Re = f(Ra)$.

Глава 4. Физические аспекты магнитоуправляемого фазового перехода первого рода в магнитных жидкостях

Предыдущие главы диссертации посвящены исследованиям, в которых гидростатическая задача трансформировалась в гидродинамическую благодаря магнитоуправляемому фазовому переходу первого рода вида «газ - жидкость». Ниже описываются результаты трёх самостоятельных, но тематически связанных работ по исследованию некоторых аспектов температурно- и магнитоуправляемого ФП в МЖ.

Первый подраздел главы посвящён экспериментальному и численному исследованию температурной зависимости магнитоуправляемого ФП в МЖ. Исследование разрешает ряд противоречий, сложившихся в этой науке из-за несовпадающих между собой экспериментов, выполненных разными исследовательскими группами в 1980-1990-е гг. Результаты получены автором в 2016-2017 гг. и были полностью опубликованы в журнальной статье [278] (Web of Science, Q2).

Второй подраздел главы посвящён экспериментальному и численному исследованию причин обратимого изотермического объединения частиц в наноскопические агрегаты, вызванного добавлением чистой жидкости-носителя, в нулевом магнитном поле. Это явление важно в контексте 2-х вопросов, относящихся к ФП в МЖ:

- Что собой представляют и как появляются зародыши конденсированной фазы (капельных агрегатов) в МЖ?
- Какова причина появления наноразмерных агрегатов при разбавлении МЖ чистым носителем?

Результаты этого подраздела получены автором в 2021-2022 гг. и полностью опубликованы в журнальной статье [279] (Scopus).

Третий подраздел главы посвящён экспериментальному и численному исследованию магнитного отклика МЖ, претерпевающей температурно-управляемый ФП в нулевом ($H = 0$) магнитном поле. Эта работа включает в себя:

1. Экспериментальное исследование квазистатических и динамических магнитных свойств объекта исследования.
2. Разработку и апробацию методики, позволяющей описывать магнитный отклик МЖ с превращениями микроструктуры (в том числе по причине ФП).

Описание реальных магнитных свойств МЖ с микроструктурой осуществляется методом численного обращения экспериментальных кривых.

Результаты последнего подраздела получены в 2019 г. и 2022 г., и полностью опубликованы в журнальной статье [280] (Web of Science, Q1). Вклад автора заключается в постановке задачи и единоличном выполнении экспериментальной части № 1, включая синтез образцов МЖ с требуемыми свойствами. Задача № 2 решалась коллегами из ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» (г. Екатеринбург, Россия) - им принадлежит реализация метода численного обращения (numerical inversion) экспериментальных кривых.

4.1 Температурная зависимость магнитоуправляемого фазового перехода в магнитных жидкостях

Ранние экспериментальные исследования ФП в МЖ (1980-1990-е гг).
 Магнитоуправляемый ФП в МЖ изучался в ряде экспериментальных работ [110], [111], [115], [117], [281], [129], [120], [130], [133], [108], [282]. Эксперименты с ионными МЖ, а также теоретические и численные работы не упоминаются, потому что диссертационное исследование является преимущественно экспериментальным и направлено на разрешение одной конкретной кризисной ситуации, сложившейся науке о «классических» МЖ (стабилизированных ПАВ) с конца 1980-х гг.

После открытия явления ФП в МЖ [110] (1970-е), было предпринято несколько попыток изучить температурную зависимость критического магнитного поля $H_C(T)$, - такого поля, при котором МЖ теряет термодинамическую устойчивость и наблюдается магнитоуправляемый ФП. Типовая экспериментальная установка, использовавшаяся для этих исследований [115], [108], представлена на Рис. 4.1. Установка (Рис. 4.1 (А)) состояла из вертикальной прозрачной ячейки Хеле-Шоу с МЖ, помещенной в однородное магнитное поле, силовые линии которого располагались параллельно плоскости ячейки и перпендикулярно тонкому пучку света (He-Ne лазер). Поле H индуцировало ФП, то есть появление капельных агрегатов в ячейке, что приводило к интенсивному светорассеянию. Температура образца варьировалась в нужном диапазоне.

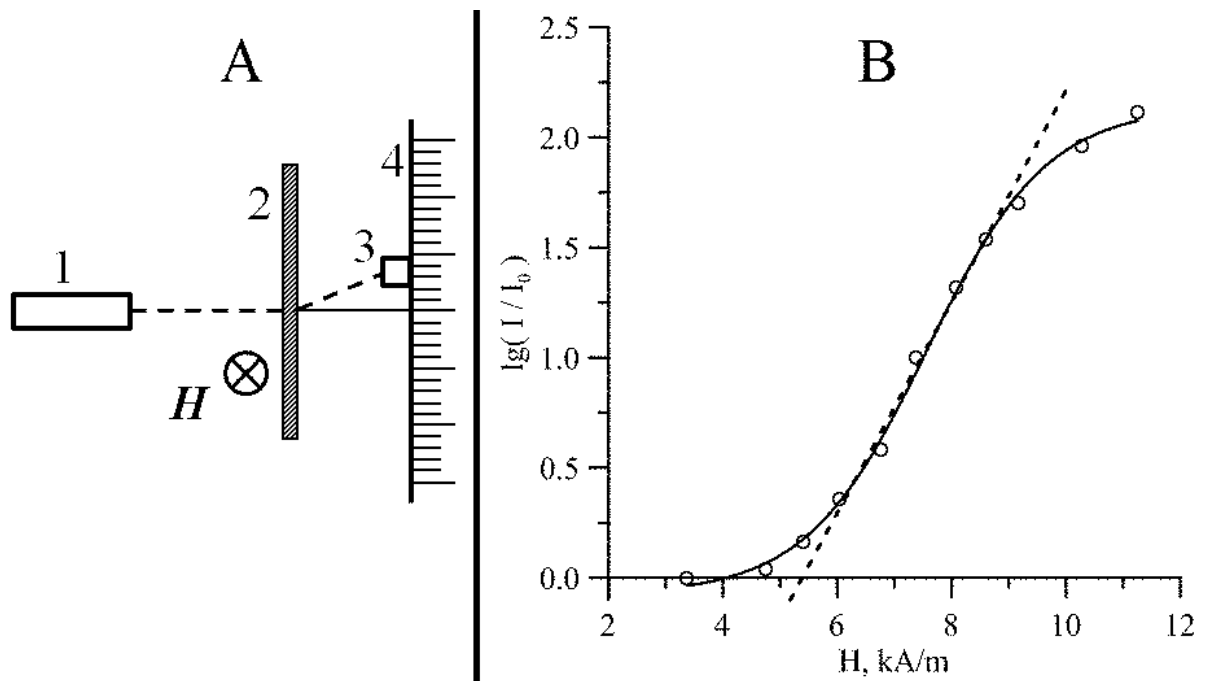


Рисунок 4.1 — Схема экспериментальной установки (А) и типичная зависимость интенсивности рассеянного света от внешнего поля $I(H)$ (восстановлено графически по [115] с помощью «Graph2Digit 0.7.1b»). 1 - источник света; 2 - прозрачная ячейка Хеле-Шоу, заполненная МЖ; 3 - детектор света; 4 - линейка.

Штриховая линия на (В) - касательная к квазилинейному участку.

Интенсивность I рассеянного света зависит от угла рассеяния и измеряется детектором света (фотоумножителем). Типичный экспериментальный график $I(H)$ (восстановленный вручную из [115]) показан на Рис. 4.1 (В). Критическое значение магнитного поля $H_C(T)$ при данной температуре T определяется как точка пересечения оси координат с касательной к квазилинейному участку экспериментальной кривой. Эта экспериментальная методика имеет следующие преимущества: во-первых, она чувствительна к образованию мельчайших зародышей капельных агрегатов, и, во-вторых, она обеспечена строгой теорией, позволяющей рассчитать размер агрегатов.

Эксперименты второго типа были проведены в 1980-1990-х и начале 2000-х гг. [129], [133], [130]. В этих работах образование агрегатов наблюдалось визуально с помощью оптической микроскопии. Такие эксперименты проще и грубее, чем исследования первого типа. Экспериментальные зависимости $H_C(T)$, полученные различными исследовательскими группами, приведены на Рис. 4.2. Очевидно, что результаты экспериментальных измерений разных научных групп совершенно не совпадают: данные отличаются как по диапазонам значений, так и по знаку второй производной. В последней (в хронологическом

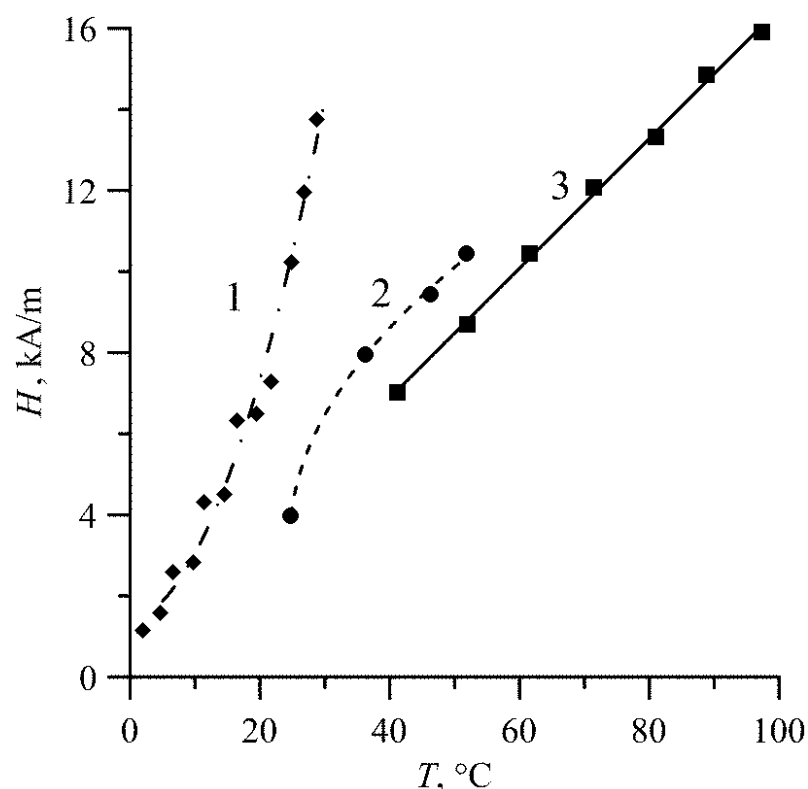


Рисунок 4.2 — Температурная зависимость критического поля $H_C(T)$ по данным [129] - кривая 1, [133] - кривая 2, [108] - кривая 3. Экспериментальные точки восстановлены графически с помощью «Graph2Digit 0.7.1b». Плавные линии - аппроксимационные кривые.

порядке) работе [133] С. Такетоми отметил разительное отличие своих результатов от результатов группы Хиженкова ([129], [120]), но не предложил никакого объяснения этому, и до настоящего времени никаких попыток решить эту проблему не предпринималось. Таким образом, основной мотивацией исследования, описанного в текущем подразделе диссертации, было желание разобраться в этом противоречии путём самостоятельного экспериментального исследования и унификации результатов измерений посредством подходящих безразмерных параметров. По мнению автора, это способствует дальнейшему прогрессу экспериментальных и теоретических исследований.

Экспериментальная установка. Исследование проводилось с помощью оригинальной экспериментальной установки, реализующей модифицированный шпирен-метод. Автор не находит оснований считать данную установку первой и единственной в своем роде, однако в специализированной монографии [283] такой вариант не описан, поэтому поясним её устройство и принцип работы с помощью Рис. 4.3 и 4.4. Сначала опишем работу установки в отсутствие светорассеяния (приложенное поле H слишком мало, чтобы вызвать агрегацию,

либо образец МЖ вовсе отсутствует). Пучок света от источника S (He-Ne лазер или яркая лампа) после узкой круглой диафрагмы D с помощью линзы L_1 расширяется до получения светового пятна диаметром ≈ 5 см, что достаточно для относительно равномерного освещения всей ячейки Хеле-Шоу. После этого конденсор L_2 превращает расходящийся пучок в параллельный, который затем отражается от зеркала M_1 , наклоненного под углом $\pi/4$ рад. Далее пучок отражается от зеркала M_2 , наклоненного под небольшим (подбираемым экспериментально) углом $\beta \approx \pi/30$ рад, так что свет не возвращается обратно в видеокамеру VC «ВИДЕОСКАН-2-285» с чёрно-белой ПЗС-матрицей. Камера подключена к компьютеру, осуществляющему видеозапись (не изображён на схеме). Видеокамера не регистрирует свет, и снятые кадры остаются абсолютно чёрными. Есть также свет, который отражается от полупрозрачного зеркала HM (пунктирные линии на Рис. 4.3), но он распространяется в направлении, противоположном VC , и поглощается черным шелковым экраном (не показан на Рис. 4.3).

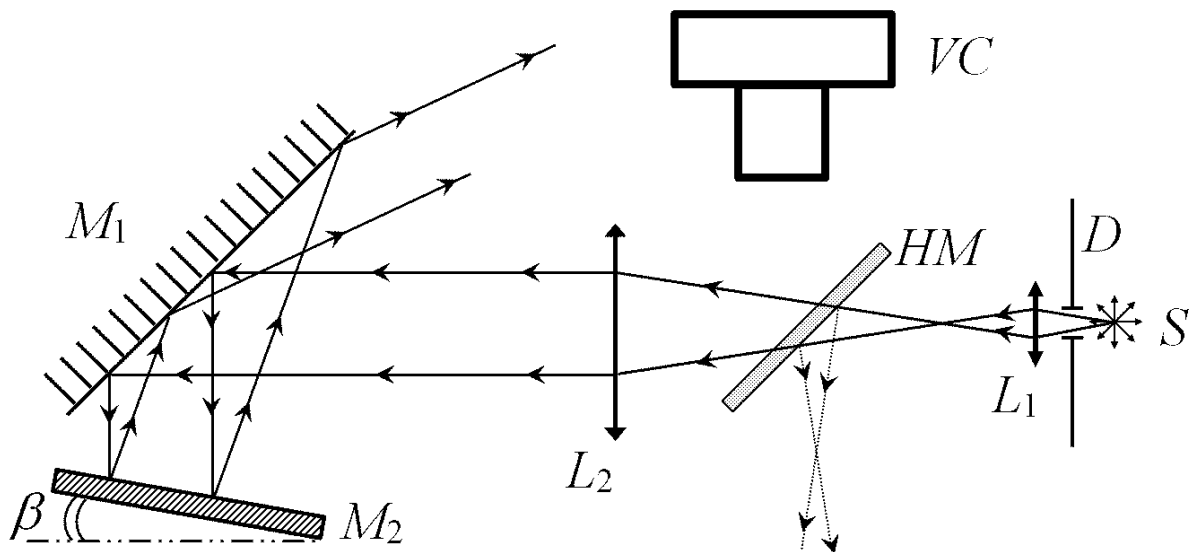


Рисунок 4.3 — Падающий и отраженный свет, распространяющийся по законам геометрической оптики в экспериментальной установке без образца МЖ. S - источник света, D - диафрагма, L_1 - собирающая линза, L_2 - конденсор, HM - полупрозрачное зеркало, M_1 и M_2 - зеркала, VC - видеокамера.

Ситуация меняется, когда простое зеркало M_2 заменяется тестовой ячейкой Хеле-Шоу с МЖ, которая имеет прозрачную (стеклянную) переднюю стенку и теплообменник TP с приклеенным тонким зеркалом M_2 на обратной стенке. Тонкое (1.3 мм толщиной) зеркало M_2 изготовлялось к.ф.-м.н. Луноговым И. В. с помощью вакуумного поста на физическом факультете ПГНИУ

(г. Пермь) путём напыления чистого алюминия на стекло от фотопластинки «Микрат ЛОИ-2», предварительно очищенной от фоточувствительного слоя. Далее алмазным стеклорезом из фотопластинки (размером 9×12 см) вырезался требуемый кусок по размеру испытательной ячейки. Температура теплообмен-

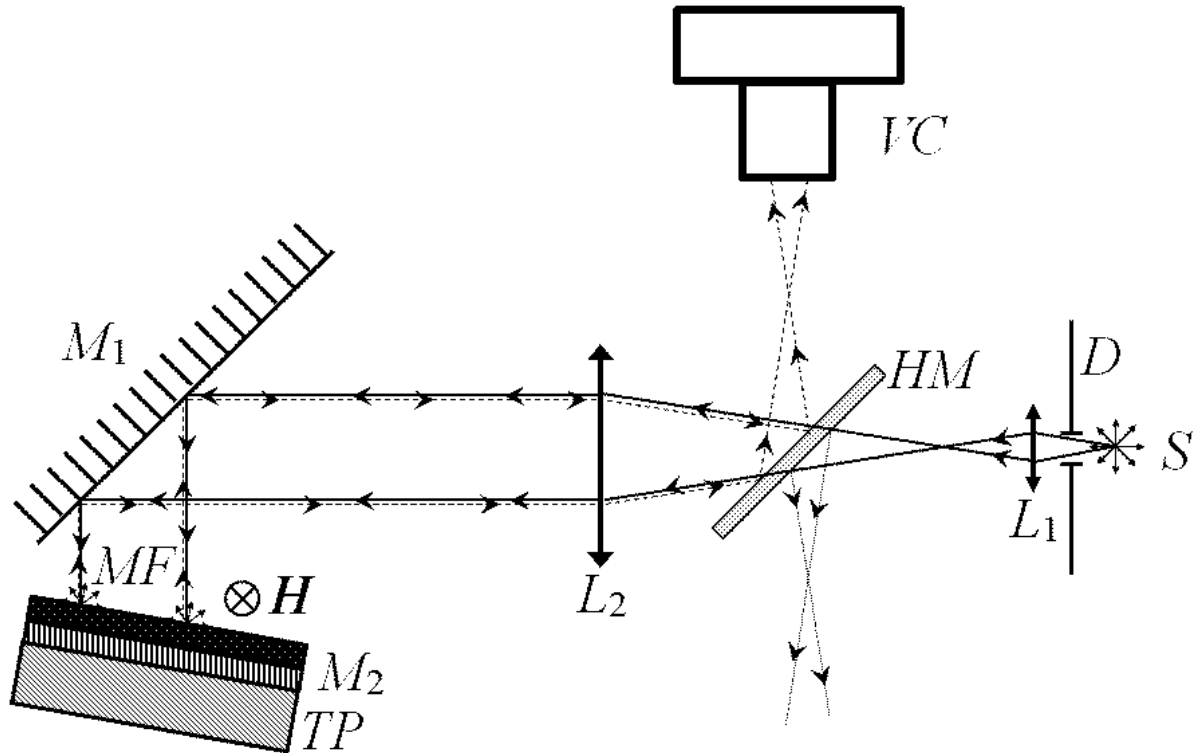


Рисунок 4.4 — Падающий и отраженный свет в экспериментальной установке с образцом МЖ, претерпевающим магнитоуправляемый ФП. *TP* - латунный теплообменник, *H* - внешнее однородное магнитное поле, *MF* - тонкий слой МЖ. Остальные компоненты установки те же, что и на Рис. 4.3.

ника контролировалась термостатом MLW УН (ГДР). Температура слоя МЖ измерялась двумя медь-константановыми термопарами: холодный спай первой термопары помещался в сосуд Дьюара с тающим льдом, а горячий спай располагался во фрезерованной канавке внутри ячейки Хеле-Шоу. Оба спая второй термопары помещались в канавках ячейки, расположенных как можно дальше друг от друга. Таким образом, первая термопара измеряла температуру МЖ, а вторая - неоднородность температуры в образце. Для пайки термопар использовались медные и константановые провода диаметром 0.1 мм в эмалевой изоляции, длина спая не превышала 0.5 мм, все провода и спай помещались в изолирующий кембрик. Коэффициент термо-ЭДС измерялся в калибровочном эксперименте по поверенному ртутному термометру. Так как коэффициент термо-ЭДС зависит от температуры, в результате калибровочных тестов была

подтверждена аппроксимационная формула

$$U_T = 0.13 + 38.6t_c + 4.2 \cdot 10^{-2}t_c^2,$$

где температура t_c выражена в градусах Цельсия, а U_T - в микровольтах. Это выражение хорошо выполняется в диапазоне t_c от минус 20 до плюс 60 С. Общая погрешность измерений температуры самодельной термпарой не превышала 0.2 С.

После сборки и заправки жидкостью, измерительная ячейка помещалась внутрь катушек Гельмгольца (на Рис. 4.4 не показаны), которые генерируют однородное магнитное поле H , вызывающее ФП. Капельные агрегаты рассеивают падающий свет под разными углами, поэтому часть света (пунктирные линии на Рис. 4.4) возвращалась обратно к полупрозрачному зеркалу HM , а камера VC осуществляла фоторегистрацию части светового потока, рассеянного на капельных агрегатах (см. Рис. 4.5). Так как экспозиция кадров была неизменна (механическая диафрагма объектива и время выдержки камеры настраивались и фиксировались вручную), то просветление кадров было прямо пропорционально количеству света, попавшего в камеру. Компьютерная программа ImageJ позволяла получить статистические показатели пиксельных значений на снятых кадрах, то есть измерять (пропорционально масштабному коэффициенту) интенсивность рассеянного света I . Таким образом, магнитная конденсация «жидкой» фазы надёжно регистрировалась на видеозаписи.

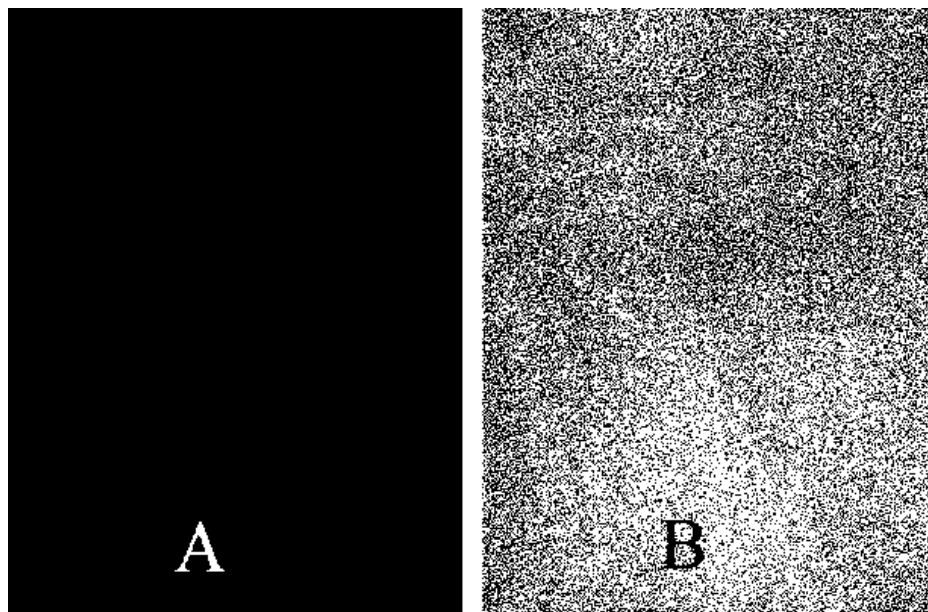


Рисунок 4.5 — Наблюдение магнитоуправляемого ФП в тонком слое МЖ. Два кадра, снятые камерой в нулевом (А) и надкритичном $H \gg H_c(T)$ (В) поле.

Таблица 2 — Физические свойства образцов МЖ: φ - объёмная доля магнетита; M_S - намагниченность насыщения; $\langle x_m \rangle$, $\langle m \rangle$ и $\langle m^2 \rangle$ - средний диаметр магнитного ядра, средний магнитный момент и средний квадрат магнитного момента частиц, соответственно; α и x_0 - параметры Г-распределения.

№	φ	M_S , кА/м	$\langle m \rangle \cdot 10^{19}$, Ам ²	$\langle m^2 \rangle \cdot 10^{37}$, А ² м ⁴	α	x_0 , нм	$\langle x_m \rangle$, нм
1	0.0214	4.95	1.56	2.59	0.75	3.56	9.4
2	0.0144	3.05	1.56	1.09	2.75	1.73	8.1
3	0.0222	6.64	4.95	3.98	15.1	0.73	11.8
4	0.0170	4.50	3.74	4.85	3.75	2.00	9.5

Экспериментальные измерения. Для тестовых опытов использовались разбавленные образцы МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин» с объёмной долей магнетита $\varphi \approx 0.02$. Первый образец МЖ с рекордно широким распределением $f(x)$ (см. Таблицу 2) был изготовлен к.х.н. Арефьевым И. М. («Проблемная научно-исследовательская лаборатория прикладной феррогидродинамики», г. Иваново, Россия) в 2015 г. Второй образец МЖ был синтезирован в ИТХ УрО РАН (г. Пермь, Россия) химиком Лысенко С. Н. в 2000-х. Образцы МЖ № 3, 4 получены из общего исходного образца (путём его разделения на фракции), синтезированного в АО «НИПИгазпереработка» (г. Краснодар, Россия) в 1980-х. Магнитогранулометрический анализ всех образцов выполнен автором по стандартной экспериментальной методике [28], результаты даны в Таблице 2.

Все образцы испытывались на установке (Рис. 4.4). Каждый образец в ячейке Хеле-Шоу нагревался термостатом до фиксированной температуры. Магнитное поле H прикладывалось после стабилизации температуры. Напряженность поля дискретно увеличивалась каждые 5...10 минут, начиная с нулевого значения. Этот интервал времени превышает время релаксации системы [115], [284], поэтому все измерения проводились для образцов в состоянии динамического равновесия. Каждой тройке значений T_i , H_i и угла β соответствует определённое значение интенсивности I рассеянного света, поэтому очевидно, что существует некоторая однозначная функция $I = I(T_i, H_i, \beta)$.

Типичная функция $I = I(T_i, H)$ является монотонной, с характерным плато насыщения, как показано на Рис. 4.6 (а). Эта кривая отражает все стадии

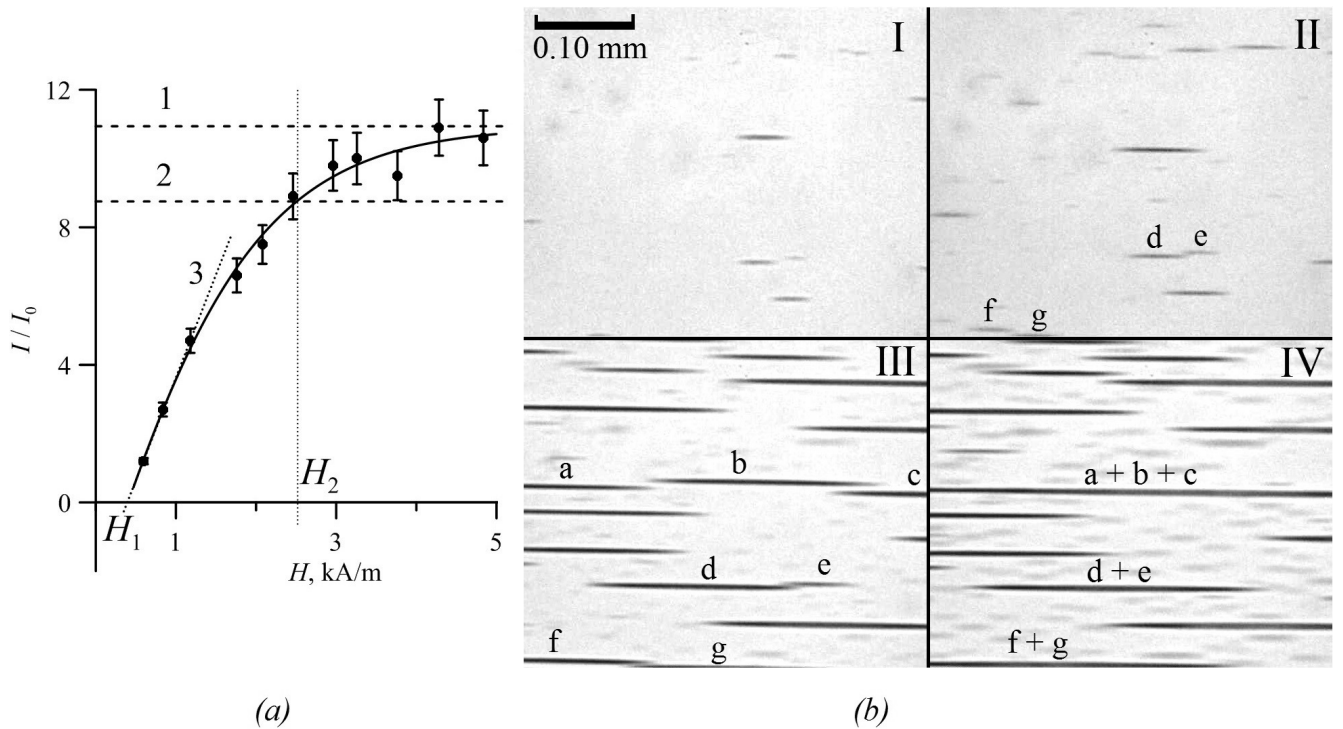


Рисунок 4.6 — Интенсивность рассеянного света I в зависимости от приложенного поля H для образца № 1 при $T_i = 47.5$ °C (a); визуальное наблюдение (b) образца при $T_i = 39.5$ °C и приложенном поле $H = 1.3$ кА/м (I), 1.8 кА/м (II), 3.1 кА/м (III), 3.9 кА/м (IV). Буквами а, b, с, d, e, f, g обозначены объединяющиеся (коалесцирующие) агрегаты. Горизонтальные штриховые линии 1, 2 на (a) соответствуют значениям насыщения I_{max} и $0.8I_{max}$, пунктирная линия 3 - касательная к квазилинейной части кривой. Напряженности магнитного поля H_1 , H_2 соответствуют кривым «вапору» и «ликвидуса», соответственно.

ФП. Согласно Рис. 4.6 (a), первые агрегаты в образце № 1 появляются, когда критическое поле $H_1 \approx 0.35$ кА/м, - на этой стадии агрегаты слишком малы и невидимы в оптический микроскоп, поэтому соответствующей фотографии на Рис. 4.6 (b) нет. Затем капельные агрегаты увеличиваются как в размерах, так и в количестве (квазилинейное увеличение интенсивности I на Рис. 4.6 (a)), - сравните I, II и III на Рис. 4.6 (b). Этот процесс продолжается до насыщения системы (H близко к значению H_2 на Рис. 4.6 (a)), когда все коллоидные частицы способные к агрегации при заданных T_i и H_i переходят в состав капель «жидкой» фазы. Это насыщение соответствует фрагменту III на Рис. 4.6 (b). Следует отметить, что после H_2 кривая $I(T_i, H)$ демонстрирует небольшой рост, соответствующий объединению отдельных капельных агрегатов в более крупные капли (сравните фрагменты III и IV на Рис. 4.6 (b)). Важно отметить, что после того как приложенное поле увеличивается и преодолевает значение H_2 , рост

агрегатов происходит в основном за счет их объединения, так что суммарная объёмная доля агрегированных коллоидных частиц в «жидкой» фазе остаётся неизменной. Эта трансформация микроструктуры (объединение агрегатов) является неотъемлемой частью процесса ФП, поскольку она позволяет еще больше снизить свободную (поверхностную) энергию капель. Капельные агрегаты - это макроскопическими объектами, и их коалесценция зависит от макроскопических параметров: намагниченности агрегата, его формы, гидродинамических сил вязкого трения и т.д. Однако мы не будем обсуждать это явление, так как оно не имеет прямого отношения к работе.

Подытожим одновременные качественные наблюдения ФП в МЖ с помощью оптического микроскопа (Рис. 4.6 (b)) и количественные опыты по светорассеянию (Рис. 4.6 (a)): магнитное поле H_1 соответствует началу ФП, но H_2 не соответствует концу ФП. Это поле определяет такое термодинамическое состояние МЖ, когда его дальнейшее увеличение ($H > H_2$) не изменяет соотношение между объемными долями «газообразной» и «жидкой» фаз.

Реальные МЖ демонстрируют поведение, свойственное многокомпонентным растворам и сплавам. Фазовые диаграммы таких веществ содержат области состояний, когда две фазы (например, жидкая и твердая) сосуществуют в широком диапазоне физических параметров: температур плавления, давления и т.д. (например, [285]). Все реальные МЖ полидисперсны, что означает их магнитную «многокомпонентность», и аномально широкий (7 порядков) спектр времён магнитной релаксации МЖ [286] является прямым тому подтверждением. Поэтому для МЖ не существует единого критического поля $H_C(T_i)$, а вместо этого существует диапазон значений $[H_1, H_2]$, когда «газообразная» и «жидкая» фазы сосуществуют в различном долевым соотношении. Пользуясь оправданной аналогией, кривую $H_1(T_i)$ (когда образуются первые агрегаты) можно назвать кривой вапорус (varogus), а кривую $H_2(T_i)$ - кривой ликвидус (liquidus) (см. Рис. 4.7, 4.8). Кривая ликвидуса соответствует насыщению полидисперсной системы, поскольку дальнейшее увеличение магнитного поля H (фрагмент III на Рис. 4.7) не изменяет соотношения между объемными долями «жидкой» и «газообразной» фазами.

Этот процесс можно продемонстрировать с помощью схематичной фазовой диаграммы в координатах (λ, ϕ) на Рис. 4.8. При малых магнитных полях ФП в МЖ не происходит и все частицы находятся в «газообразной» фазе (кривая 1 на Рис. 4.8, область I на Рис. 4.7). Если поле достаточно сильное (кривая

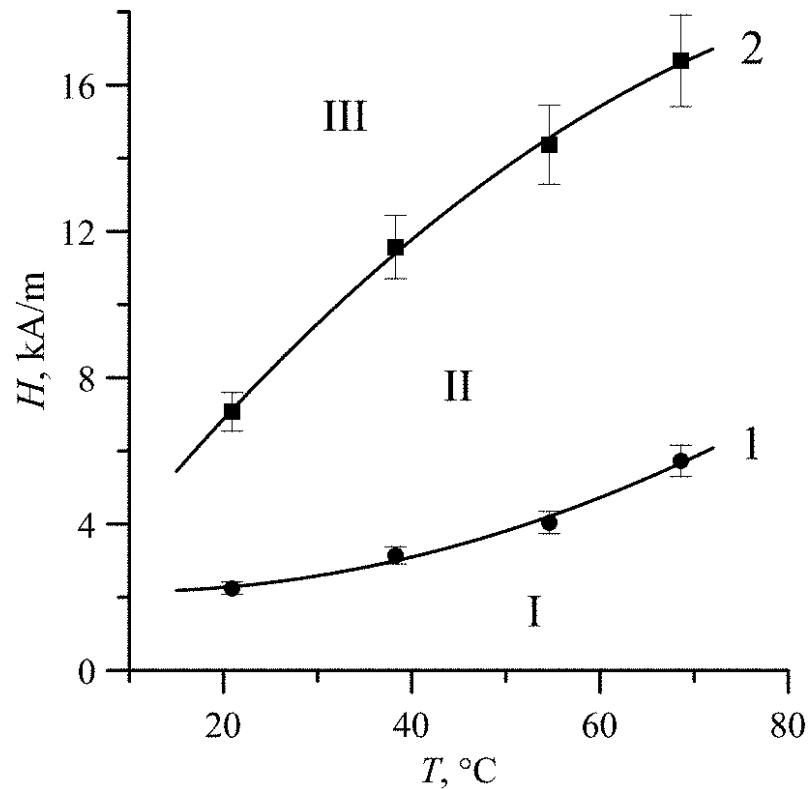


Рисунок 4.7 — Кривые ваворуса $H_1(T)$ - 1 и ликвидуса $H_2(T)$ - 2 для образца МЖ № 3. В области I есть только «газовая» фаза; в области II «газовая» и «жидкая» фазы сосуществуют и рост поля H вызывает увеличение объёмной доли «жидкой» фазы; область III аналогична области II, но объёмная доля «жидкой» фазы нечувствительна к увеличению H .

2 на Рис. 4.8), то происходит ФП, причём увеличение приложенного поля от H_1 до H_2 приводит к понижению бинадальной кривой (кривая 2 переходит в кривую 3 на Рис. 4.8), что в свою очередь приводит к изменению соотношения между «жидкой» k_{II} и «газообразной» k_I фазами:

$$\frac{k_{II}^{H_2}}{k_I^{H_2}} > \frac{k_{II}^{H_1}}{k_I^{H_1}}.$$

Влияние напряженности поля H на отношение k_{II}/k_I на Рис. 4.8 соответствует области II на Рис. 4.7. Однако этот индуцированный полем ФП системы прекращается при некотором критическом магнитном поле H_2 , когда отношение k_{II}/k_I становится нечувствительным к увеличению поля H , например, образец № 3 при $T \approx 55$ °C демонстрирует критическую напряженность поля $H_2 \approx 14$ кА/м (см. Рис. 4.7). Таким образом, область III над кривой ликвидуса на Рис. 4.7 описывает предельно стратифицированную по концентрации МЖ.

Опишем процедуру обработки экспериментальных измерений $I(H)$ для расчета кривых ликвидуса и ваворуса. В случае кривой ваворуса напряжен-

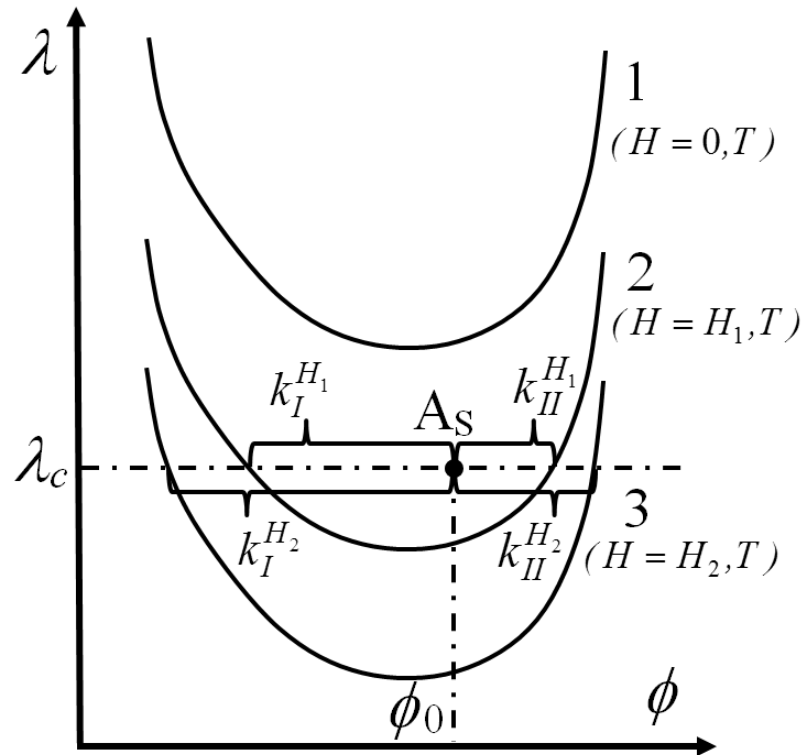


Рисунок 4.8 — Схематическое изображение бинадальной кривой МЖ в нулевом поле (кривая 1), в ненулевом поле H_1 (кривая 2) и поле $H_2 > H_1$ (кривая 3). Точка A_S соответствует состоянию тестового образца МЖ: ϕ_0 - гидродинамическая концентрация, λ_c - параметр диполь-дипольного взаимодействия. Величины k_I , k_{II} равны долям «газовой» и «жидкой» фаз, соответственно.

ность поля $H_1(T_i)$ определяется как точка пересечения координатной оси с касательной к квазилинейному участку кривой $I(T_i, H)$. Ситуация с кривой ликвидуса сложнее, поскольку для её расчета необходимо было предложить некоторую формальную математическую процедуру, которая должна была учитывать тот факт, что поле H_2 соответствует последней стадии агрегации отдельных частиц в капельные агрегаты до объединения (коалесценции) последних. Как обсуждалось ранее (см. Рис. 4.6 (a), (b)), функция $I(H)$ демонстрирует явное насыщение, но плато насыщения заканчивается растущим «хвостом». Плато и «хвост» соответствуют двум различным процессам: процессу объединения отдельных частиц и процессу объединения капельных агрегатов. Последний процесс в настоящем исследовании игнорируется, и по этой причине мы отбрасываем «хвост» функции $I(H)$ и пользуемся асимптотическим значением I_{max} , которое заведомо недостижимо в эксперименте (предотвратить коалесценцию агрегатов невозможно). Единственной разумной возможностью получить кривую ликвидуса $H_2(T)$ является использование формальной математической

процедуры, часто используемой в радиоэлектронике [287] для оценки времени нарастания импульсного сигнала, согласно которой

$$H_2 = H(0.8I_{max}),$$

как показано на Рис. 4.6 (а). Эта процедура надёжна, так как она значительно уменьшает неопределенность искомого значения $H_2(T_i)$ по сравнению, например, со значениями $H(0.9I_{max})$ или $H(I_{max})$. Все численные расчеты в настоящей работе проводились в соответствии с аппроксимационной кривой (сплошная линия на Рис. 4.6 (а)), которая может быть формально описана следующим выражением

$$\left. \frac{I(T,H)}{I_0} \right|_{T=T_i} = \frac{A_i}{B_i + \exp(-C_i(H - D_i))} + E_i, \quad (4.1)$$

где A_i , B_i , C_i , D_i и E_i - подгоночные параметры, определенные для каждого T_i в соответствии с критерием минимальной среднеквадратичной невязки. Эти параметры не имеют физического смысла, просто функция (4.1) удобна для вычислений.

В предшествовавших экспериментальных работах учитывалась только кривая вадоруса $H_1(T)$, хотя нет никаких причин предпочитать этой кривой какую-либо другую произвольную кривую из области II на Рис. 4.7. Более того, приведём два аргумента в пользу кривой ликвидуса. Во-первых, кривая вадоруса не характеризует концентрационную стратификацию МЖ, поскольку она соответствует только началу процесса ФП, и в сущности полезна для большинства прикладных конвективных задач тепло- и массопереноса. Во-вторых, все коммерчески успешные технические устройства, использующие МЖ, построены так, чтобы использовать сильные магнитные поля $H \gg H_2(T_i)$, когда термодинамическое состояние МЖ описывается некоторой точкой в области III на Рис. 4.7. Поэтому далее мы будем обсуждать только кривые ликвидуса, которые были измерены для всех исследованных образцов (см. Рис. 4.9). Последний образец № 5 на самом деле является более концентрированным образцом № 2 ($\varphi = 0.0234$ вместо 0.0144). Он был использован в тестовых целях для проверки влияния концентрации φ на кривую ликвидуса.

Анализ экспериментальных данных. Проанализируем данные, представленные на Рис. 4.9 и в Таблице 2. Основные выводы: (i) концентрационное расслоение сильно зависит от свойств конкретного образца МЖ, но (ii) средние гранулометрические параметры образцов не коррелируют со значениями

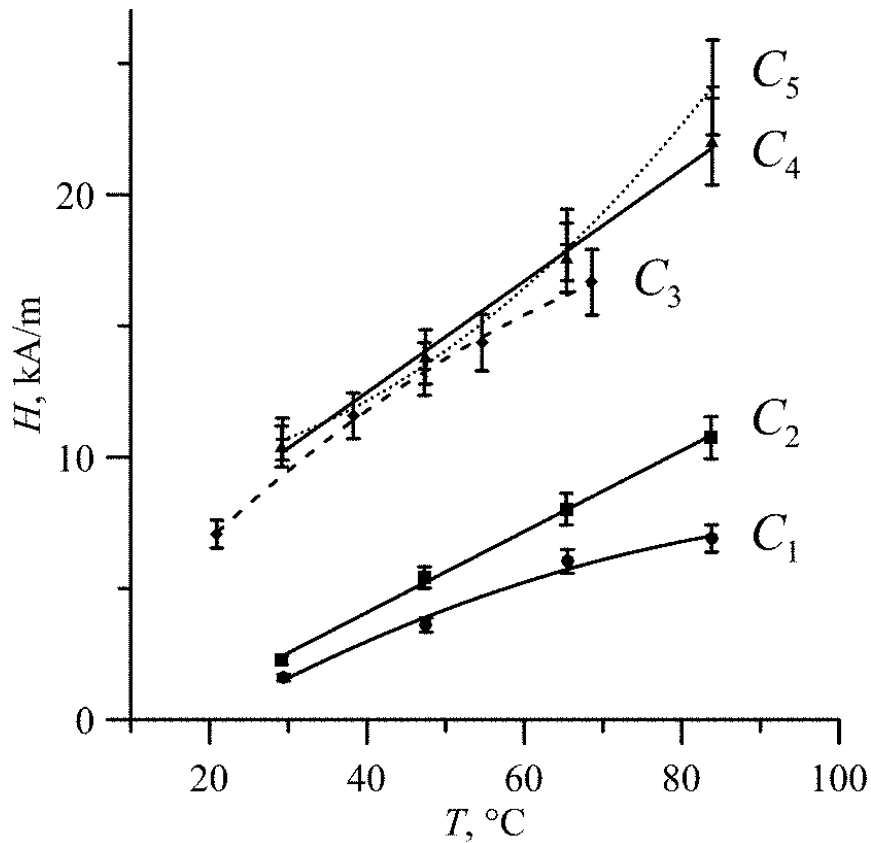


Рисунок 4.9 — Кривые ликвидуса для образца № 1 - C_1 , обр. № 4 - C_2 , обр. № 3 - C_3 , обр. № 2 - C_4 . Кривая C_5 соответствует концентрированному образцу № 2.

критического магнитного поля (кривые ликвидуса). Действительно, кривые C_1 и C_2 расположены очень близко друг к другу, но средние магнитные моменты $\langle m \rangle$ соответствующих образцов (№ 1, 4) отличаются в 2.4 раза. Такая же ситуация и с близко расположенными кривыми C_3 и C_4 , так как отношение средних магнитных моментов для соответствующих образцов № 2, 3 равно 3.17. С другой стороны, образцы № 1, 2 имеют одинаковый средний магнитный момент $\langle m \rangle = 1.56 \cdot 10^{-19}$ Ам², но соответствующие кривые ликвидуса отличаются на порядок! Таким образом, повсеместно используемый безразмерный параметр Ланжевена ξ и параметр магнитодипольного взаимодействия λ [2]

$$\xi = \frac{\mu_0 \langle m \rangle H}{k_b T}, \quad \lambda = \frac{\mu_0 \langle m \rangle^2}{4\pi k_b T d_h^3} \quad (4.2)$$

не подходят для описания эксперимента по ФП в МЖ. Неудачный выбор параметров (4.2) можно показать с помощью графика в координатах (ξ, λ^{-1}) , который демонстрирует практически такое же несоответствие экспериментальных данных, как и на Рис. 4.9. Это означает, что универсальные параметры (4.2), которые хорошо подходят для описания магнитных свойств разбавленных

МЖ, абсолютно не годятся для описания ФП первого рода в этих же разбавленных жидкостях. И даже использование в (4.2) магнитных моментов более высокого порядка N вместо $\langle m \rangle$

$$\langle m^N \rangle^{\frac{1}{N}}, N = 2, 3, \dots,$$

чтобы увеличить роль (вклад) крупных частиц, описываемых функцией распределения $f(x)$, не улучшает ситуацию: по прежнему невозможно объединить все экспериментальные кривые ликвидуса (или вапоруса) в одну универсальную зависимость.

Второстепенный вывод, который можно сделать по кривым C_4 и C_5 на Рис. 4.9, заключается в том, что концентрационная зависимость кривых ликвидуса довольно слабая. Кривые соответствуют двум образцам с одинаковыми гранулометрическими параметрами, и кривые практически совпадают (доверительные интервалы экспериментальных точек существенно перекрываются), несмотря на разницу в объемной концентрации φ в 1.6 раз. Этот факт доказывает, что разница между всеми кривыми C_1 - C_5 не может быть объяснена разной концентрацией φ в образцах. Этот результат, правда, нельзя считать новым, так как ранее в [115] было показано, что для МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин» критическое магнитное поле H_1 уменьшается всего лишь в 1.5 раза при увеличении концентрации φ на 2 порядка. Экспериментальные измерения $H_1(\varphi)$ [115], имеющие характер справочных, могут быть интерполированы функцией

$$H_1(\varphi) [\text{кАм}^{-1}] = 0.507 \lg^2(\varphi) + 1.22 \lg(\varphi) + 5.02. \quad (4.3)$$

Теперь, когда все экспериментальные наблюдения описаны, предложим новые универсальные безразмерные параметры, напоминающие (4.2), которые несли бы информацию о фазовом расслоении МЖ, то есть были бы способны объединить всё многообразие экспериментальных данных в одну универсальную кривую. Новые параметры были предложены автором, основываясь на работах [115], [117], [119], в которых было показано, что капельные агрегаты обладают совершенно иным дисперсным составом, нежели исходный образец и «газообразная» фаза. Причина объясняется тем, что агрегируют в основном самые крупные частицы с магнитными моментами $m_a \gg \langle m \rangle$. Следовательно, новые универсальные параметры должны определяться не всем дисперсным составом МЖ, а только гранулометрическими параметрами «жидкой» фазы.

Другими словами, важны только те частицы, которые способны участвовать в магнитной конденсации, а все остальные частицы коллоида следует игнорировать.

Следуя методике [117], будем моделировать функции распределения частиц по размерам «жидкой» $f_a(x, \Theta)$ и «газообразной» $f(x, \Theta)$ фаз путем введения нового множителя $\exp\left[-\Theta\left(\frac{x}{x_0}\right)^\gamma\right]$ в исходную функцию распределения

$$f(x, \Theta) = f(x) \exp\left[-\Theta\left(\frac{x}{x_0}\right)^\gamma\right] = \frac{x^\alpha \exp\left[-\frac{x}{x_0} - \Theta\left(\frac{x}{x_0}\right)^\gamma\right]}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha+1)}, \quad (4.4)$$

$$f_a(x, \Theta) = f(x, 0) - f(x, \Theta),$$

где функция $\Theta = \Theta(T)$ определяет количество агрегированных частиц и поэтому является функцией температуры. Параметр γ не зависит от температуры, он определяет магнитный момент агрегированных частиц при $\Theta(T) \rightarrow 0$ (при высоких температурах). Физический замысел использования экспоненты в (4.4) заключается в перераспределении крупных частиц ($x_a > \langle x \rangle$, $m_a \gg \langle m \rangle$) между функциями распределения в «газообразной» и «жидкой» фазах: крупные частицы появляются в «жидкой» фазе, а все остальные остаются в «газообразной». Явный вид функции $\Theta(T)$ определяется численно в соответствии с условием постоянства параметра диполь-дипольного взаимодействия $\langle \lambda_a^* \rangle$ внутри капельных агрегатов [117], [119]. Это физическое условие следует понимать следующим образом: магнитоуправляемый ФП в МЖ - это пороговый процесс, который имеет место только в том случае, если параметр взаимодействия λ превышает некоторое критическое значение $\langle \lambda_a^* \rangle \approx 3$ [122], [125]. Согласно (4.2) и (4.4), λ может быть рассчитана по функции распределения. Двойное интегрирование в (4.5) учитывает все диполь-дипольные взаимодействия между двумя частицами с диаметрами магнитного ядра x_1 и x_2 , соответственно

$$\langle \lambda_a^* \rangle = \frac{\mu_0 \pi M_s^2}{18 k_b T_k} \times \frac{\int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{x_1^{\alpha+3} x_2^{\alpha+3} \exp\left(-\frac{x_1+x_2}{x_0}\right) (1 - \exp(-\Theta(T)\left(\frac{x_1}{x_0}\right)^\gamma)) (1 - \exp(-\Theta(T)\left(\frac{x_2}{x_0}\right)^\gamma))}{(x_1+x_2+4\vartheta)^3} dx_1 dx_2}{\left[\int_0^{+\infty} x^\alpha \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right) (1 - \exp(-\Theta(T)\left(\frac{x}{x_0}\right)^\gamma)) dx \right]^2}, \quad (4.5)$$

где $M_s = 480$ кА/м - намагниченность насыщения магнетита, $\vartheta = \delta + l$ - толщина немагнитной оболочки, $\langle \lambda_a^* \rangle = 3.0$ и $\gamma = 8.5$ - экспериментально определенные

константы [117], [119] для МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин». Численное решение уравнения (4.5) позволяет рассчитать значение $\Theta(T_i)$ для каждой заданной температуры T_i . Рис. 4.10 демонстрирует типичную монотонно убывающую функцию $\Theta(T)$, хотя весовой коэффициент у $\Theta(T)$ для всех образцов разный, например, для образца № 1 составляет 10^{-6} , для образца № 2 - $\Theta(T) \sim 10^{-9}$, для образца № 3 - $\Theta(T) \sim 10^{-13}$ и для образца № 4 - $\Theta(T) \sim 10^{-8}$. Неудивительно, что существует сильная корреляция между весовым коэффи-

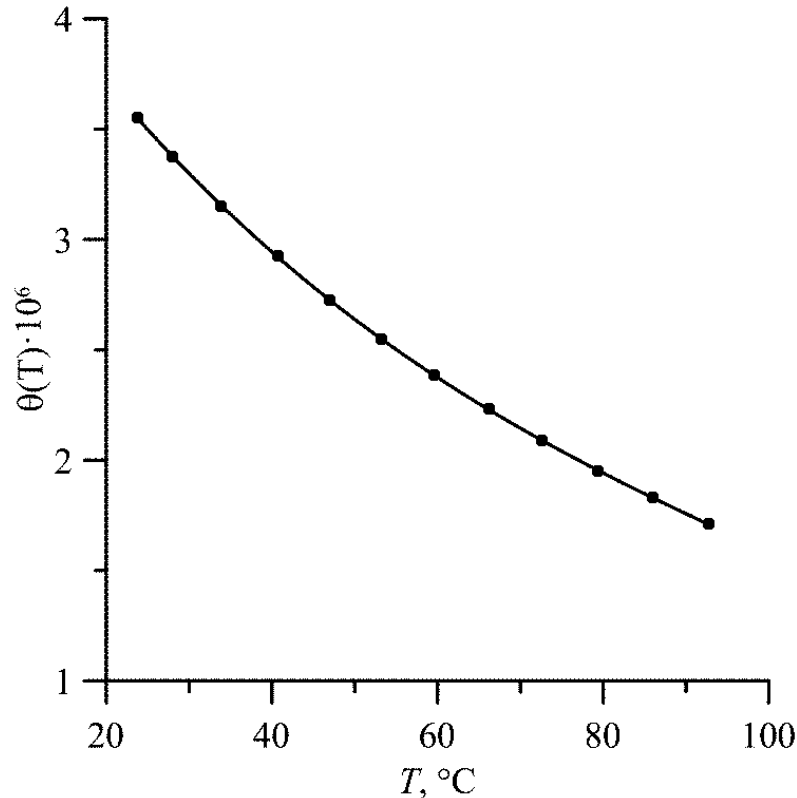


Рисунок 4.10 — Функция $\Theta(T)$ для образца № 1. Точки рассчитаны для соответствующих значений температуры T_k , сплошная линия - полиномиальная аппроксимация.

циентом $\Theta(T)$ и шириной исходной функции $f(x)$

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha + 1}},$$

поскольку чем уже функция распределения $f(x)$ исходного образца МЖ, тем меньше весовой коэффициент у $\Theta(T)$. Все функции распределения частиц по размерам $f(x, \Theta)$, $f_a(x, \Theta)$ для всех образцов и для всех температур, использованных в эксперименте, были рассчитаны согласно (4.4)-(4.5). Увеличение температуры T уменьшает объёмную долю P_a крупных частиц, способных к

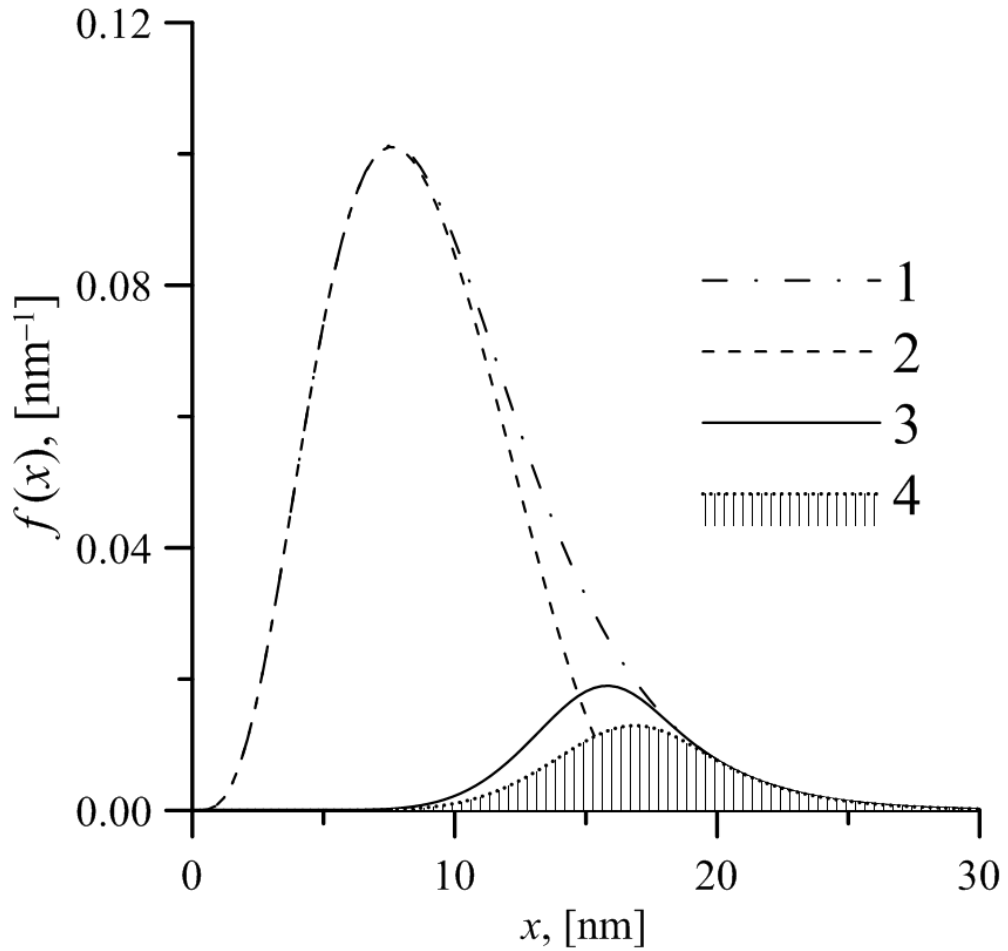


Рисунок 4.11 — Функции распределения частиц по размерам (образец № 4) для исходного коллоида $f(x)$ (кривая 1), «газообразной» $f(x, \Theta)$ (кривая 2) и «жидкой» $f_a(x, \Theta)$ фаз (кривая 3) при температуре $T = 24$ С. Кривая 4 соответствует «жидкой» фазе при температуре $T = 85$ С.

агрегированию

$$P_a(T) = \int_0^{+\infty} f_a(x, \Theta(T)) dx,$$

поскольку площадь под соответствующей кривой $f_a(x, \Theta)$ уменьшается (см. Рис. 4.11). Явный вид функции f_a для каждого образца позволил применить метод перебора (brute force method) для нахождения наилучшего безразмерного параметра, который может унифицировать (объединить) все экспериментальные измерения. Наиболее удачной (Рис. 4.12) оказалась следующая комбинация параметров

$$\begin{aligned} \xi_a^* &= \frac{\mu_0 H}{k_b T_k} \{P_a \sigma_a \sqrt{\langle m_a^2 \rangle}\}^{\frac{1}{2}}, \\ \sigma_a &= \langle m_a \rangle \sqrt{\frac{\langle m_a^2 \rangle}{\langle m_a \rangle^2} - 1}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

где σ_a - среднеквадратичное отклонение магнитного момента $\langle m_a \rangle$ в капельном агрегате. Параметр ξ_a^* можно трактовать как модифицированный параметр Ланжевена для капельных агрегатов. Предложенный модифицированный па-

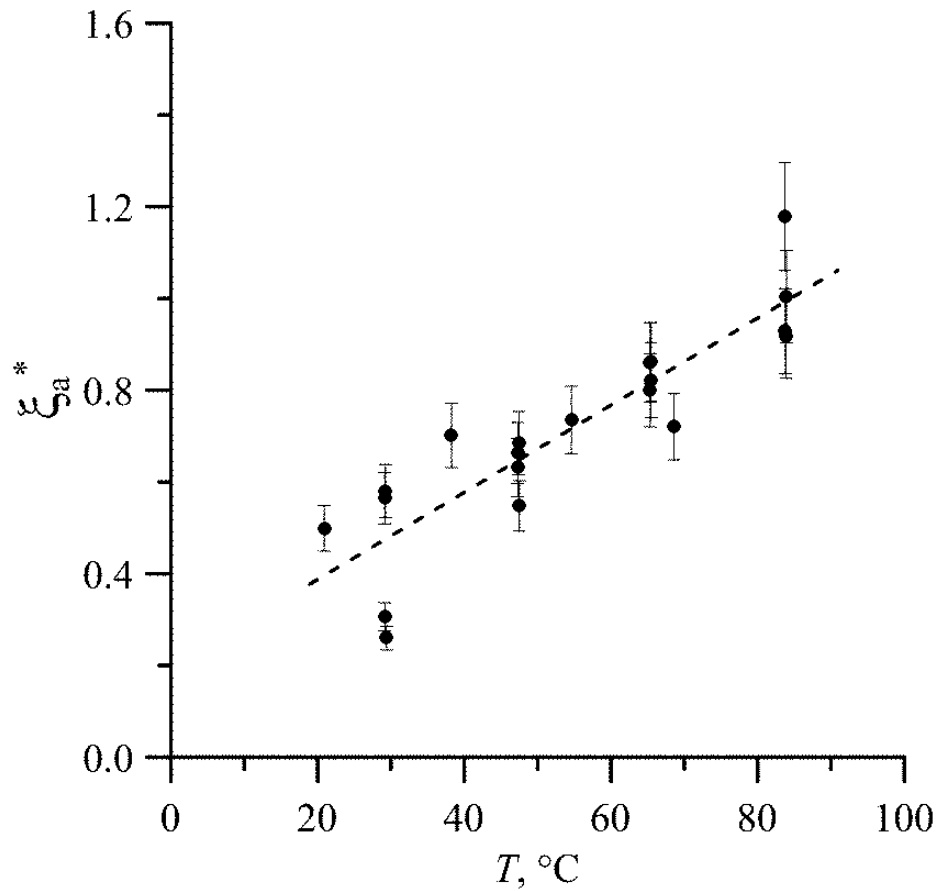


Рисунок 4.12 — Универсальная экспериментальная кривая ликвидуса для 5 МЖ различного дисперсного состава (ξ_a^* - новый модифицированный параметр Ланжевена для капельных агрегатов).

раметр Ланжевена позволяет расположить кривые ликвидуса различных МЖ почти на одной прямой линии, несмотря на то, что исходные кривые ликвидуса отличались на порядок в координатах (H, T) . Хотя предложенный параметр ξ_a^* является всего лишь разумной и удачной комбинацией, определенной методом перебора без твёрдого теоретического обоснования, он, тем не менее, имеет смысл, поскольку помогает проводить численные оценки в задачах конвективного тепло- и массопереноса.

4.2 Образование наноразмерных агрегатов в МЖ при их разбавлении чистым носителем в нулевом магнитном поле

До этого раздела диссертации ФП в МЖ рассматривался как процесс агрегации (объединения) отдельных коллоидных частиц под действием внешнего магнитного поля. Однако инициировать процесс агрегации можно и другими способами, например, добавлением полярной жидкости (коагулянта) в магнитный коллоид с неполярной жидкостью-носителем [288], - такой метод часто применяется для его замены. Однако в качестве коагулянта может использоваться и неполярная жидкость, если её диэлектрическая проницаемость сильно отличается от исходного носителя [289]. Причина агрегирования объясняется тем, что Ван-дер-Ваальсово притяжение [70] между коллоидными частицами возрастает пропорционально разности диэлектрических проницаемостей частиц и окружающей жидкости-носителя. Однако в последнее время опубликованы результаты экспериментов [290] и теоретических исследований [290], которые опровергают эти представления. Современная научная полемика в передовых научных журналах подчёркивает важность и актуальность диссертационного исследования.

Помимо макроскопического агрегирования (образования капельных агрегатов), в МЖ наблюдаются микроструктурные процессы объединения частиц в цепочечные и квазисферические наноразмерные агрегаты, содержащие от нескольких единиц до нескольких десятков частиц. Формирование цепочек объясняется диполь-дипольным взаимодействием частиц, а причина образования квазисферических агрегатов (глобул) на сегодняшний день не имеет объяснения. При этом в литературе выделяется серия экспериментальных работ, посвящённых исследованию: (а) дисперсии (температурной зависимости) начальной магнитной восприимчивости [154] МЖ, (б) динамического рассеяния света [44], [291] в МЖ, (в) магнитофореза и градиентной диффузии коллоидных частиц [97], [265] в МЖ. Авторы перечисленных работ независимо друг от друга пришли к единому выводу: экспериментальные измерения можно объяснить только в рамках 2-х фракционной модели. Эта модель описывает дисперсный состав суммой двух фракций: 1-я фракция состоит из одиночных частиц с $x_s \approx 10$ нм, а 2-я фракция образуется квазисферическими агрегатами ≈ 100 нм, появление которых объясняется гипотезой о дефектах защитных оболочек, со-

гласно которой «дефектные» частицы слипаются в квазисферический агрегат, экранирующий все дефекты оболочек внутри своей структуры. Это предположение часто критикуется, потому что крупные глобулы подвержены ускоренной седиментации в гравитационном и магнитном полях.

Объяснение сложившегося противоречия было предложено в работе [45], посвящённой исследованию функции распределения частиц по размерам в экспериментах с динамическим рассеянием света. В [45] показано, что квазисферические агрегаты ($10^2 \dots 10^3$ нм в диаметре) образуются сразу после разбавления исходного коллоида чистым носителем (керосином), однако спустя 2...4 дня вновь образовавшиеся агрегаты пептизируются (распадаются на отдельные частицы). Другими словами, формирование наноскопических агрегатов является динамическим, обратимым процессом. Это явление хорошо известно экспериментаторам: в лаборатории стараются разбавлять концентрированные коллоиды 1...2 % раствором ПАВ в носителе, - это предотвращает негативные последствия разбавления чистым носителем. Полезные свойства избытка ПАВ известны с 1980-х гг. [292], однако и к началу 1990-х гг. «механизм влияния избытка ПАВ на устойчивость МЖ (оставался) не вполне ясен» ([170], с. 21). В 1990-2000-е гг. было установлено, что МЖ стабильна только в определённом диапазоне избыточных концентраций ПАВ. Высокие концентрации (более 10...15 %), наоборот, вредят стабилизации: ПАВ становится коагулянтом [289], что приводит к слипанию частиц в квазитвёрдые агрегаты с собственным ненулевым магнитным моментом [293], [294].

Предположение о причинах агрегирования частиц при разбавлении МЖ чистым носителем. В самом общем виде предположение можно сформулировать следующим образом: агрегирование происходит потому, что защитная оболочка (будь то слой молекул ПАВ, либо двойной электрический слой (ДЭС)) перестаёт выполнять свои функции. Поэтому прежде чем сформулировать основную гипотезу, опишем детально объект исследования - поверхность магнетитовых частиц, синтезированных методом химического осаждения [131], [295], с прикрепленными молекулами ПАВ, образующими мономолекулярный слой (полная ясность и конкретика в вопросах технологии синтеза частиц очень важна для понимания работы).

Формула магнетита FeOFe_2O_3 , а его элементарная ячейка содержит 8 таких молекул: 32 аниона O^{2-} , 8 катионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях и по 8 катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрических позициях [32]. Эти катионы за

счёт ферромагнитного так называемого «дважды обменного» взаимодействия (double exchange) [296], [297] обмениваются электронами, что объясняет полупроводниковые свойства магнетита. Эта информация важна для численного моделирования кристалла, потому что точное расположение Fe^{2+} в магнетите априори неизвестно, и нет никакой возможности и необходимости это определить. Более того, атомы на поверхности частицы участвуют в окислительно-восстановительных реакциях [298], что изменяет соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ от 1 : 2 до 1 : 1.5 [94]. Сразу после осаждения поверхность частиц покрыта группами ОН, что, к слову, используется в синтезе частиц с ДЭС [94], [95]. Вывод: поверхность частицы до стабилизации можно формально изображать совокупностью анионов кислорода и катионов железа (без указания их степени окисления) с гидроксильными группами (Рис. 4.13 (А)).

Следующая технологическая операция при приготовлении МЖ - хемосорбция молекул ПАВ [25], [26], [93] на поверхность магнетита. Выбор ПАВ является ключевым решением при производстве МЖ и часто является коммерческой тайной. В нашем случае используется олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

В сущности, основная гипотеза заключается в том, что предполагается существование двух способов хемосорбции олеиновой кислоты. Первый способ заключается в присоединении ПАВ посредством ковалентной связи. При этом от гидроксильной группы (которая к этому моменту находилась на поверхности магнетита) отсоединяется катион H^+ , а от карбоксильной группы отсоединяется анион OH^- , которые образуют молекулу H_2O . Энергия ковалентной связи $E_C \sim 150 \dots 400$ кДж/моль [107] велика в сравнении со средней энергией теплового движения молекул при комнатной температуре ($T = 300$ К)

$$\langle E_T \rangle = \frac{3}{2} k_b T N_A \approx 4 \text{ кДж/моль},$$

где N_A - число Авогадро, а остальные обозначения стандартные. Вторым (гипотетическим) вариантом является то, что не все ОН группы удаляются с магнетита и ПАВ присоединяется посредством водородной связи (Н-связи), энергия которой $E_H \sim 8 \dots 40$ кДж/моль [107] ($E_H \ll E_C$). Следующая теоретическая оценка показывает, что в коллоиде существует значительная доля dw молекул с энергией теплового движения ϵ , превышающей энергию Н-связи ϵ^* . Частично предвосхищая результаты численного моделирования, вычислим dw

для значения $\varepsilon^* = 10$ кДж/моль (что соответствует $E_H = 4k_bT$)

$$dw = \int_{\varepsilon^*}^{+\infty} F(\varepsilon)d\varepsilon \approx 0.046, \quad (4.7)$$

$$F(\varepsilon) = \frac{2\sqrt{\varepsilon/k_bT}}{\sqrt{\pi}k_bT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_bT}\right),$$

где $F(\varepsilon)$ - функция распределения Максвелла, справедливая для всех структурных элементов коллоида, включая молекулы ПАВ и жидкости-носителя [1], [4] (см. Рис. 4.13 (В)). Повторяя расчёт (4.7) для значений $\varepsilon = 15$ кДж/моль и 20 кДж/моль, вычислим монотонное снижение доли молекул dw до значений 0.74 % и 0.11 %, соответственно.

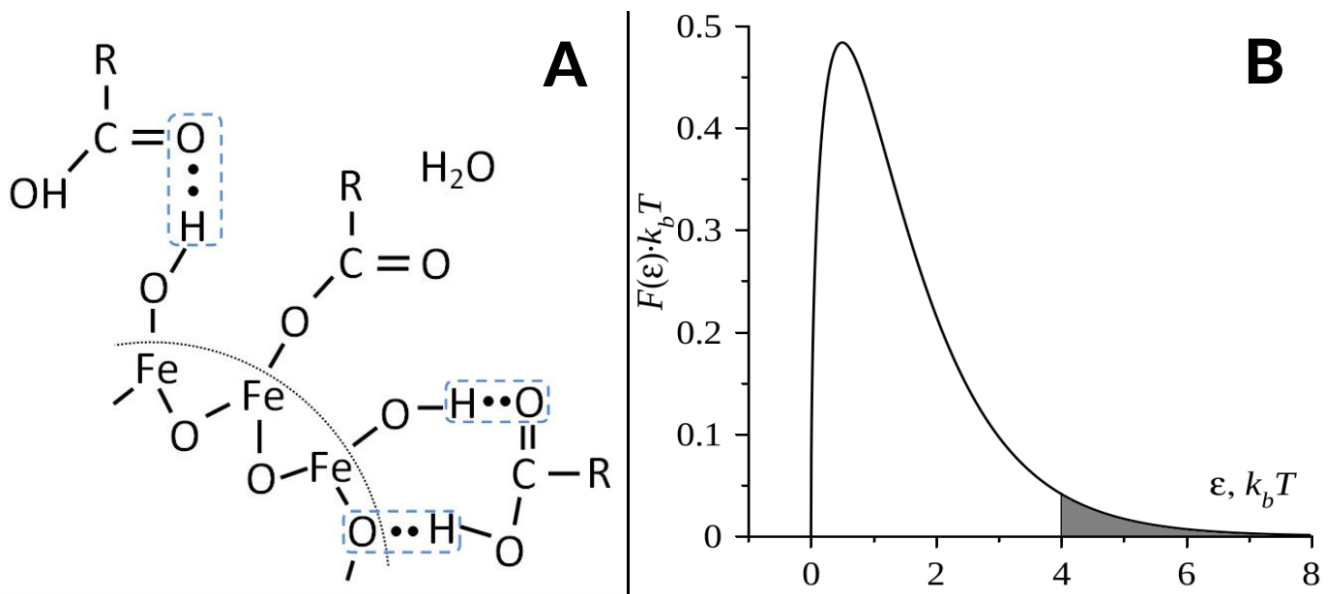


Рисунок 4.13 — Слева (А): схематическое представление физической и химической сорбции олеиновой кислоты на поверхности магнетита (пунктирная линия). Справа (В): функция распределения Максвелла $F(\varepsilon)$ по кинетической энергии ε структурных элементов коллоида (в единицах k_bT). Площадь серой области равна доле молекул dw с энергией, превышающей $4k_bT$.

Оценка (4.7) показывает, что в МЖ существует термодинамическое равновесие между закреплёнными на частицах посредством Н-связи и свободными молекулами ПАВ. Это термодинамическое равновесие нарушается, когда коллоид разбавляется чистым носителем (керосином). К такому же выводу пришли авторы [299], изучавшие коллоидную устойчивость МЖ вида «кобальт в толуоле» (ПАВ неизвестен). Вакантные места на поверхности частиц можно

трактовать как дефекты оболочек, способствующие появлению квазисферических агрегатов. Такие объединения частиц не являются жёсткими и могут распадаться под действием теплового движения [45].

Предваряя результаты исследования, отметим, что аналогичное предположение/гипотеза о возможности физической сорбции олеиновой кислоты на поверхности окислов Fe (в том числе магнетита и олеата железа) высказывалось ещё в 1980-х гг. специалистами в области спектроскопии. Так, в [189] упоминаются тезисы доклада [300], в котором сообщалось, что при определённых условиях (каких - не конкретизировалось) происходит хемосорбция ПАВ на окислах железа, что подтверждается изменениями ИК-спектра: заметно уменьшается интенсивность линии поглощения с длиной волны 1710 см^{-1} (эта частота характерна для карбонила $\text{C}=\text{O}$), но при этом появляются новые полосы поглощения, характерные для иона карбоксильной группы. В 2000-х метод ИК-спектроскопии стал стандартной методикой для исследования химической связи между ПАВ и наночастицами. В [301] была обнаружена очень прочная связь между олеиновой кислотой и кобальтовыми наночастицами: оба атома O в молекуле кислоты, присоединяются к атомам кобальта Co – O ковалентной связью. В [302] высказывается мнение, что поверхностные эффекты нежелательно изучать на полидисперсных частицах. Поэтому в [302] монодисперсные частицы магнетита были синтезированы методом высокотемпературного термического разложения ацетилацетоната железа (III), и в дальнейшем покрыты олеиновой кислотой. Спектр таких МЖ показал, что молекулы ПАВ прикрепляются к частицам как физической, так и химической связью. Однако стоит подчеркнуть, что метод (и даже конкретная технология) синтеза МЖ играет в таких исследованиях первостепенную роль, поэтому «транслировать» результаты [302] (и других подобных работ) на другие МЖ нельзя.

Отдельно требуется подробно обсудить вопрос о возможности существования двойного слоя (bilayer) олеиновой кислоты на поверхности магнетитовой частицы. В литературе (например, [303]) иногда встречается мнение, что в классических МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин» молекулы ПАВ покрывают частицы магнетита в два слоя. Суть утверждения состоит в том, что первый мономолекулярный слой закрепляется полярной группой на магнетите (хемосорбция) с неполярными «хвостами», направленными наружу частицы, а второй слой молекул присоединяется неполярными «хвостами» к неполярным «хвостам» первого слоя (физическая сорбция) так, что поляр-

ные группы ориентированы наружу (в керосин). И действительно, существуют экспериментальные работы [304], [305], в которых такие двойные слои удавалось специально создать. При этом использовалась оригинальная технология синтеза МЖ (имеющая мало общего с типовой), и, что самое важное, авторы преследовали цель - пептизацию частиц в полярных несущих средах. Так, авторам [305] удалось лишь качественно подтвердить способность пептизации своих *bilayer*-частиц в полярных носителях: в кислотном ($\text{pH} = 5$) и щелочном ($\text{pH} = 12$). Об исследовании коллоидной стабильности этих «экзотических» МЖ авторами [304], [305], по понятным причинам, не сообщается. Вообще, использование двойного слоя ПАВ - это обычный, хорошо известный способ приготовления МЖ на основе воды (например, [1], [131]). Если носитель полярный (вода, электролит), то частицы, покрытые мономолекулярным слоем олеиновой кислоты, не пептизируются из-за того, что в среду (воду) обращены неполярные группы олеиновой кислоты. Однако использование двойного слоя ПАВ вида «олеиновая кислота - додецилсульфат натрия» позволяет решить проблему пептизации в полярном носителе. Двойной слой олеиновой кислоты - это, конечно, «специфический», частный случай и неудачный пример того, как правильно синтезировать МЖ на полярных основах. В МЖ, которые исследовались в диссертации, двойных слоёв не могло быть по следующим причинам:

- Керосин - это неполярная среда, в которой пептизируются только те частицы, которые стабилизированы ПАВ с неполярными «хвостами». Частицы с двойным слоем олеиновой кислоты не могут пептизироваться из-за полярных групп COOH , обращённых к неполярным молекулам керосина. Иными словами, это противоречит практическому правилу химии: «Подобное растворяется в подобном».
- В свободном состоянии молекулы олеиновой кислоты формируют мицеллы, состоящие из нескольких молекул ПАВ. Это мешает образованию второго слоя ПАВ.
- На сегодняшний день монослой ПАВ в классической МЖ на керосине подтверждён многочисленными реологическими измерениями. Будем рассуждать от противного: если бы слой ПАВ был бы двойным, то вязкость, измеренная в эксперименте, всегда имела бы систематически заниженное значение по отношению к расчётному. Так, для магнетитовой частицы с диаметром $x_s = 10$ нм настоящий гидродинамический диаметр $d_h \approx 14$ нм, а при (гипотетическом) двойном слое ПАВ он был бы ≈ 18 нм. Так как вязкость

определяется гидродинамической концентрацией частиц ($\phi \sim d_h^3$), ошибка в вычислениях ϕ превышала бы 100 %, т.к. $(18/14)^3 > 2$. Естественно, такого расхождения между теорией и лабораторными реологическими измерениями никогда не наблюдалось [131], [153]. Это подтверждает правильность классических представлений о строении коллоидных частиц в МЖ.

Численное моделирование химической и физической сорбции ПАВ на магнетитовой наночастице. Несмотря на выдающийся прогресс последних 30 лет в вычислительной квантовой химии [306], [307], [308], прямое численное моделирование кристаллика магнетита ($x_s \sim 10$ нм), покрытого мономолекулярным слоем олеиновой кислоты, на сегодняшний день практически невозможно. Существующие методы, пригодные для вычисления энергии химической связи (метод Хартри-Фока, метод функционала плотности, метод Мюллера-Плессе) позволяют исследовать атомно-молекулярные системы, размер которых не может существенно превышать 100 «тяжёлых» атомов (любых атомов, кроме H). В исследовании многоатомных органических соединений помогают полуэмпирические методы, однако разработчики вычислительных пакетов категорически не рекомендуют применять их к соединениям переходных металлов [307], [308] ввиду плохой точности. Как правило, сложность теоретической модели и доступность вычислительных ресурсов (времени) требуют компромиссного подхода. Численное моделирование оказывается результативным, когда от рассматриваемой системы заимствуются только существенные для конкретного исследования характеристики, а всё несущественное игнорируется. В предлагаемой работе перед численным моделированием было поставлено два вопроса: — Возможно ли присоединение ПАВ к магнетиту двумя видами связи? — Чему (приблизительно) равна энергия химической связи в обоих случаях?

Учитывая перечисленные ограничения, моделирование выполнялось с помощью программ квантовой химии Avogadro, GAMESS и Spartan не для элементарной ячейки магнетита и олеиновой кислоты, а для более простых соединений: молекул Fe_3O_4 и CH_3COOH . Выбор уксусной кислоты требует пояснения, так как на практике она *не* применяется для стабилизации частиц магнетита. Молекула CH_3COOH короткая (0.2 нм вместо требуемых 1...2 нм) и не содержит изгиба - важного для молекул ПАВ свойства, имеющегося у олеиновой кислоты [1]. Однако при этом у молекул уксусной и олеиновой кислот есть общие черты. Во-первых, обе молекулы имеют одинаковую компоновку из двух характерных частей: полярная группа (головка) и неполярная часть (хвост).

Во-вторых, полярная группа у них одна и та же - карбоксильная, то есть молекулы имеют общий вид R-COОН. Так как ПАВ прикрепляется к магнетиту полярной группой, то конкретная структура неполярного хвоста имеет второстепенное значение. Как видно, общие черты у молекул уксусной и олеиновой кислот существеннее их отличий в контексте тех вопросов, которые ставились перед численным моделированием.

Таким образом, исследовалось прикрепление CH_3COOH к молекуле Fe_3O_4 двумя способами: водородной или ковалентной связью. Согласно рекомендациям разработчиков программ [307], [308] расчёт выполнялся в два этапа: сначала полуэмпирическим (приближенным) методом вычислялась равновесная геометрия молекулы - начальное приближение, на основании которого в дальнейшем выполнялся более точный расчёт самосогласованного поля молекулы в рамках метода функционала плотности. Сразу воспользоваться вторым методом затруднительно из-за ошибок сходимости вычислений самосогласованного поля.

Равновесная геометрия рассчитывалась для основного (не возбуждённого) состояния в рамках стандартной полуэмпирической модели «PM3» [309], базирующейся на аппроксимации решения Хартри-Фока с известными эмпирическими параметрами, которые значительно упрощают вычисления. После отыскания равновесной геометрии молекулы Fe_3O_4 пространственное расположение атомов фиксировалось («frozen»), подобно тому как атомы в кристаллической решётке занимают фиксированное положение, чтобы при добавлении любых новых элементов, например, ОН группы, не менялась исходная конфигурация и, соответственно, энергия «кристалла» Fe_3O_4 .

Выбор теоретической модели для вычислений определяется методом и набором базисных функций. В качестве вычислительного метода использовался метод функционала плотности с обозначением «EDF2» и набор базисных Гауссовых функций «6-31G*», позволяющий описывать гибридизацию атомных орбиталей. Этот набор использует 6 Гауссовых (G) функций для описания внутренних электронных орбиталей (Gaussian type orbital, GTO), а для внешних (валентных) электронов радиальное распределение вероятности описывается двойным дзета-потенциалом (два слагаемых которого описываются 3 и 1 GTO, соответственно) [310]. Параметру «SCF» (self-consistent field - самосогласованное/эффективное поле) присваивалось значение «UNRESTRICTED», что позволяло вычислять самосогласованное поле молекул с неспаренными электронами (мультиплетность больше 1). В рамках модели функционала плотности

вычислительные пакеты позволяют находить термодинамические величины с погрешностью, не превышающей типичную экспериментальную погрешность (≈ 6 кДж/моль) [310]. Результаты численного моделирования приведены на Рис. 4.14, 4.15. На Рис. 4.14 показана модель электронейтральной молеку-

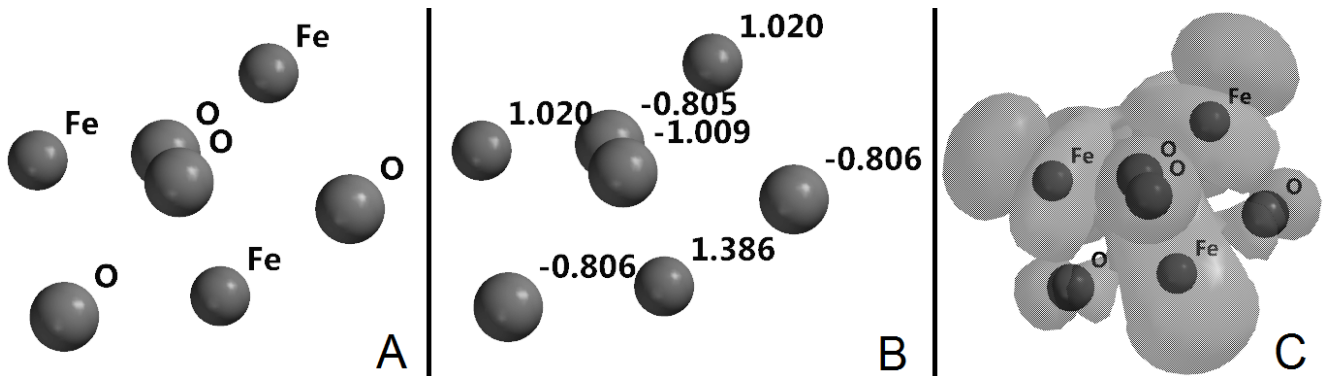
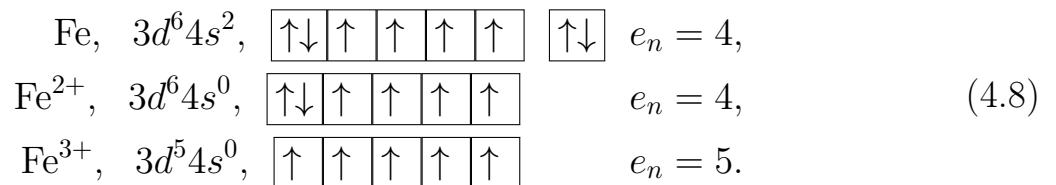


Рисунок 4.14 — Пространственное расположение атомов в электронейтральной молекуле Fe₃O₄ (A), распределение заряда (B) и НОМО - верхняя занятая молекулярная орбиталь (C).

лы Fe₃O₄. Число неспаренных электронов определяется конфигурацией $3d$ - и $4s$ -электронных оболочек атома Fe и катионов Fe²⁺, Fe³⁺, которые записываются в соответствии с правилом Хунда



Следовательно, для молекулы Fe₃O₄ число неспаренных электронов равно $e_n = 2 \cdot 5 + 1 \cdot 4 = 14$. Пространственное расположение атомов показано на Рис. 4.14 (A), при этом химические связи между ионами не показаны чертами в явном виде, так как ионная связь не является направленной. При этом Рис. 4.14 (B), на котором названия элементов заменены величинами их электростатических зарядов (в единицах элементарного заряда, равного $+1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл), показывает, что это не просто совокупность отдельных нейтральных атомов, а молекула. Дополнительно на Рис. 4.14 (C) показано облако вероятности нахождения электрона на верхней занятой молекулярной орбитали (highest occupied molecular orbital, НОМО), которое охватывает все атомы, что говорит о принадлежности электрона молекуле, а не отдельно взятому атому.

На Рис. 4.15 (A, B) показано два варианта связи молекулы уксусной кислоты CH₃COOH и Fe₃O₄. В первом случае вычислялась связь между нейтральной

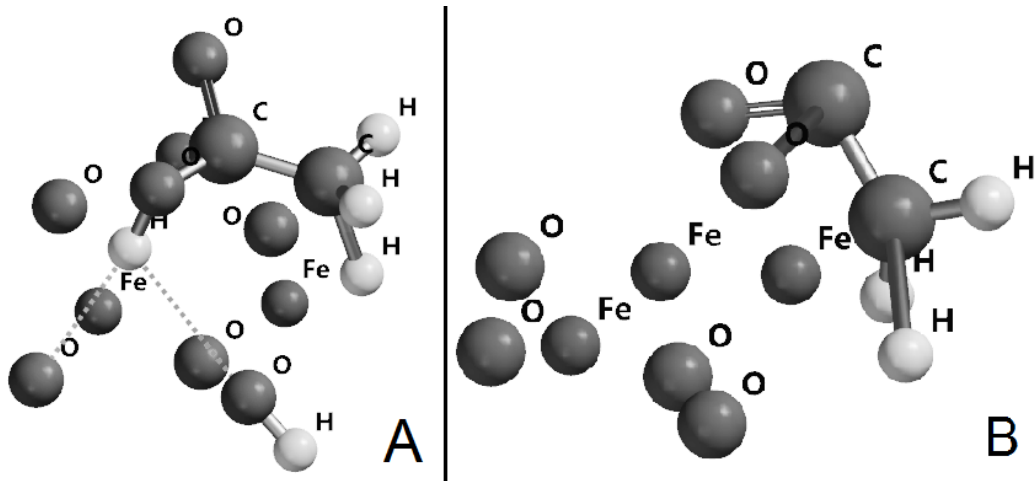


Рисунок 4.15 — Соединение Fe_3O_4 с гидроксильной группой и молекулой уксусной кислоты посредством (А) водородной связи, обозначенной пунктиром; и (В) ковалентной связи после образования молекулы воды (не показана).

молекулой CH_3COOH ($e_n = 0$) и нейтральным соединением Fe_3O_4 с OH группой ($e_n = 13$). Результатом вычислений является конфигурация системы с Н-связью (показана штриховыми линиями на Рис. 4.15 (А)). Отметим, что обозначенная Н-связь никак не задавалась в исходном конфигурационном файле системы, - она была обнаружена в ходе численного моделирования. Это подтверждает правильность высказанного предположения о возможности подобного соединения в реальном коллоиде.

Здесь интересно отметить, что возможность существования системы с Н-связью также имеет косвенное экспериментальное обоснование в работе [311]. Так, при исследовании электрокинетических явлений в МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин» [311] было обнаружено, что примерно 10^{-3} коллоидных частиц имеют электрический заряд, причём знак заряда отрицательный. В контексте предлагаемой работы этот результат можно трактовать следующим образом. В процессе химического осаждения магнетитовых наночастиц они покрываются гидроксильными группами и выпадают в осадок, который требуется промыть дистиллированной водой, чтобы удалить остатки раствора солей и избытка щёлочи. Однако на практике хорошо известно, что при промывке осадка надо контролировать рН раствора, потому что пептизация осадка идёт только в щелочной среде. Если переусердствовать и промыть осадок (более двух раз) до образования нейтрального рН, пептизация будет крайне затруднительной, а готовый коллоид будет нестабильным. Сказанное можно интерпретировать следующим образом: в щелочной среде часть групп OH , по-

крывающих магнетитовую частицу, отдают ион H^+ в окружающий раствор. Если при этом добавить в раствор ПАВ, то его молекулы прикрепятся Н-связью, а заряд частицы останется отрицательным. Такая вольная компиляция и трактовка экспериментальных работ [94], [311] является лишь предположением, однако если эти совпадения неслучайны, то их обобщение позволяет сформулировать непротиворечивую физико-химическую картину явления.

Далее, аналогично было выполнено моделирование соединения катиона $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ с анионом $[\text{Fe}_3\text{O}_5]^-$. Равновесная конфигурация системы показана на Рис. 4.15 (В), из которой видно, что исходные молекулы теперь связаны ковалентной связью, и атом кислорода, к которому прикрепляется ПАВ, принципиально неотличим от других атомов кислорода в молекуле Fe_3O_4 . Помимо вычислений, проиллюстрированных на Рис. 4.15 (А,В), также по отдельности было выполнено моделирование молекул H_2O и CH_3COOH в основном состоянии. Конечная цель моделирования заключалась в вычислении энергии связи E_b (b - bond), которая определялась через разность полной энергии продуктов (p - product) реакции E_p и полной энергии исходных реагентов (r - reactants) E_r

$$E_b = E_p - E_r = E_{p1} + E_{p2} + \dots - E_{r1} - E_{r2} - \dots \quad (4.9)$$

Под полной энергией E молекулы в вычислительных пакетах понимается энергия гипотетической реакции, в результате которой из совокупности отдельных (изолированных) ядер и электронов образуется молекула. Полная энергия молекулы отрицательна всегда ($E < 0$), а энергия реакции (4.9) может быть отрицательной (экзотермическая реакция), либо положительной (эндотермическая реакция). В нашем случае энергия связи была всегда отрицательна $E_b < 0$, что говорит о том, что образование соединений, показанных на Рис. 4.14, 4.15 является энергетически выгодным.

В соответствии с (4.9) было получено следующее оценочное значение для энергии ковалентной связи $E_C = 220$ кДж/моль. Энергия Н-связи для системы, изображённой на Рис. 4.15 (А), равна $E_H = 10$ кДж/моль. Если же система состоит из нейтральной молекулы CH_3COOH и аниона $[\text{Fe}_3\text{O}_5]^-$ (такой вариант описан выше), то энергия Н-связи возрастает до $E_H = 25$ кДж/моль.

Краткий итог численного моделирования заключается в том, что качественно показана возможность появления как ковалентной, так и водородной связи при хемосорбции карбоновых кислот на поверхности магнетитовых ча-

стиц. Вычисленные значения для энергий ковалентной и водородной связи не противоречат справочным данным [107].

Экспериментальное исследование соотношения молекул ПАВ с химической и физической сорбцией. Центральное предположение исследования проверялось экспериментально. С помощью гравиметрического метода исследовалась массовая доля оболочек ПАВ в сухих осадках коллоидных частиц, извлечённых из 4-х различных образцов МЖ. Первый образец MF1 вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин» был изготовлен в АО «НИПИгазпереработка» (г. Краснодар, Россия) в 1980-х гг. Второй образец MF2 вида «магнетит - олеиновая кислота - трансформаторное масло» был изготовлен в «Проблемной научно-исследовательской лаборатории прикладной феррогидродинамики» (Ивановский Государственный Энергетический Университет им. В.И. Ленина, г. Иваново, Россия) в 2007 году. Третий и четвертый образцы MF3, MF4 вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин» были синтезированы лично автором диссертации в лаборатории «Динамики дисперсных систем» (ИМСС УрО РАН, г. Пермь, Россия) в 2019 году. При этом образец MF4 получался из MF3 после его длительного прогрева (при $T = 100$ C) на водяной бане при интенсивном перемешивании. Роль и влияние этого технологического процесса на свойства МЖ подробно обсуждаются ниже. Все исследованные образцы обнаруживали хорошую коллоидную стабильность в других лабораторных исследованиях, не давали осадка из коллоидных частиц на стенках контейнеров под действием внешнего магнитного поля и в его отсутствие, в этих образцах не наблюдалось квазитвёрдых намагниченных агрегатов [293].

Информация о дисперсном составе образцов была получена с помощью стандартного магнитогранулометрического анализа [28]. Так как анализ основан на модельном представлении о Γ -распределении в качестве $f(x)$, то двух значений x_0 и α достаточно для вычисления гранулометрических параметров МЖ по формуле

$$\langle x^n \rangle = x_0^n (\alpha + 1)(\alpha + 2) \dots (\alpha + n). \quad (4.10)$$

Например, средний диаметр частиц $\langle x \rangle = x_0(\alpha + 1)$, а средняя площадь поверхности частицы $\langle S \rangle = \pi x_0^2 (\alpha + 1)(\alpha + 2)$. Судя по данным в Таблице 3, все образцы являются типичными МЖ, пригодными для промышленного применения, с почти одинаковыми значениями среднего диаметра $\langle x \rangle$ частиц. Основное отличие

образцов заключается в ширине распределения $f(x)$, которое зависит от параметров x_0 и α , влияющих на среднюю площадь поверхности одной коллоидной частицы, что определяет относительный вклад молекул ПАВ в её массу.

Таблица 3 — Параметры образцов МЖ. Относительные изменения масс $\Delta m/m_0$ определены гравиметрическим методом. Параметры Г-распределения частиц по размерам (x_0, α) , средний диаметр $\langle x \rangle$ и средняя площадь $\langle S \rangle$ частиц.

MF	$\Delta m/m_0$, % (I)	$\Delta m/m_0$, % (II)	$1 - (II)/(I)$, %	x_0 , нм	α	$\langle x \rangle$, нм	$\langle S \rangle/\pi$, нм ²
MF1	17.2 ± 0.5	16.0 ± 0.2	7.0	0.60	13.7	8.2	83
MF2	15.1 ± 0.1	14.7 ± 0.3	2.6	1.15	6.17	8.2	77
MF3	15.7 ± 0.2	7.9 ± 0.1	49.7	1.01	7.4	8.5	80
MF4	15.9 ± 0.2	15.7 ± 0.6	1.3	1.01	7.4	8.5	80

Каждый из 4-х образцов МЖ исследовался согласно протоколу, представляющему собой следующую последовательность действий (некоторые из них показаны на фотоколлаже Рис. 4.16):

1. Приготовление первого контрольного образца (I) - осадка коллоидных частиц (~ 6 мл), полученного из исходного образца МЖ с помощью обратимой флокуляции [288], вызванной избытком изопропилового спирта при комнатной $T \approx 20$ С. При этом предполагается, что к осаждённым магнетитовым частицам молекулы ПАВ остаются прикрепленными посредством обеих (ковалентной и водородной) связей. Свободные молекулы ПАВ, изначально пребывавшие в жидкости-носителе, удаляются (сливаются) вместе с носителем и спиртом.

2. Приготовление второго контрольного образца (II) из половины (~ 3 мл) первого образца (I). Образец (II) дополнительно кипятится в ацетоне при $T = 100$ С в течение 30 минут. Для этой цели использовался самодельный сосуд высокого давления, так как давление насыщенных паров ацетона при 100 С равняется примерно 3.7 атм. После этого осадок дополнительно промывался чистым ацетоном, чтобы удалить свободные молекулы олеиновой кислоты. При этом предполагается, что на магнетитовых частицах остаются только те молекулы ПАВ, которые прикреплены ковалентной связью, а молекулы олеиновой кислоты с Н-связью удаляются. Этот процесс показан на Рис. 4.16 (3).

3. Высушивание полученных осадков частиц в 4...6 фарфоровых тиглях, в муфельной печи с приоткрытой дверцей при температуре около 50...60 С в

течение 5...8 часов с целью удаления остатков несущей и промывочной жидкостей. После охлаждения образцов в эксикаторе измерялась исходная масса сухого осадка ($m_0 \approx 1.5$ г) на аналитических весах ВЛА-200г-М. Сушка прекращалась после того как значение m_0 совпадало с измерением, полученным на предыдущем цикле сушки. Фото с высушенным порошком коллоидных частиц показано на Рис. 4.16 (1).

4. Прокаливание высушенных образцов в закрытых тиглях на огне газовой горелки в течение 20 минут с целью сжигания олеиновой кислоты. Процесс показан на Рис. 4.16 (2). После этого каждый тигель с прокалённым магнетитовым порошком остужался в эксикаторе и взвешивался на аналитических весах. Прокаливание повторялось (3...4 раза) до тех пор, пока вес тиглей с порошком не переставал меняться.

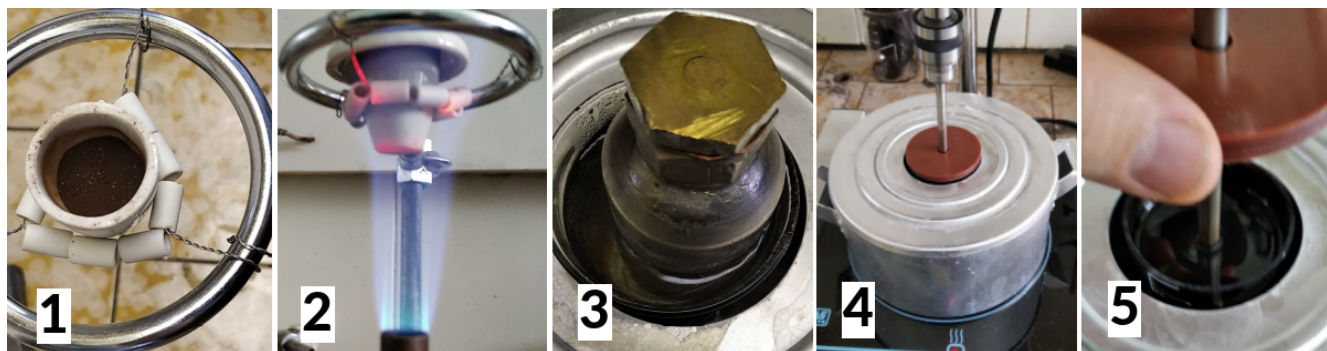


Рисунок 4.16 — Фотографии эксперимента: (1) - тигель № 2 с высушенным порошком коллоидных частиц; (2) - сжигание олеиновой кислоты путём прокалывания закрытого тигля (1); (3) - кипячение коллоидных частиц в самодельном сосуде высокого давления; (4), (5) - механическое перемешивание МЖ при длительном прогреве на водяной бане ($T = 100$ С).

Гравиметрический метод позволяет определить относительное уменьшение массы (I) и (II) контрольных образцов порошка $\Delta m/m_0$ для каждого из четырёх исследованных МЖ. Как видно из Таблицы 3, уменьшение массы за счёт сжигания органических молекул ПАВ составляет около 15-17 %, что хорошо согласуется с известными данными [170] для магнетитовых МЖ на углеводородных основах. Сравнение результатов для (I) и (II) серии образцов позволяет оценить доли молекул ПАВ, присоединённых ковалентной и водородной связями, соответственно. Полученные результаты (см. Таблицу 3) для образцов MF1, MF2 и MF4 свидетельствуют о том, что в МЖ присутствует значительная (несколько процентов) доля молекул ПАВ, адсорбированных

посредством слабой Н-связи, способной разорваться в результате теплового движения молекул.

Отдельного обсуждения заслуживает аномально высокое значение $\Delta m/m_0 \approx 50 \%$, которое продемонстрировал «сырой» образец МЖ МФ3, приготовленный по технологии, описанной в [131]. Автор диссертации использовал этот метод, потому что именно этой технологии синтеза МЖ он обучался у химика-технолога БНТУ (г. Минск, РБ) Сулоевой Л. В. во время стажировки в 2017 г. Этот образец содержал большое количество молекул ПАВ, закреплённых посредством слабой Н-связи, потому что он не подвергался необходимой технологической процедуре прогрева. В монографиях, посвящённых свойствам и синтезу МЖ [1], [131] самый ответственный этап приготовления МЖ - этап пептизации коллоидного магнетита в присутствии органического растворителя и ПАВ, - рекомендуется проводить при подогреве. При этом в [1] не указывается конкретное значение температуры подогрева, а в [131] четко указывается (очевидно, заниженная) температура $60 \dots 70 \text{ C}$, при которой необходимо производить пептизацию. В лаконичной статье [26] проф. Е.Е. Бибики указывает на принципиальную необходимость прогрева МЖ на финальной стадии приготовления до $90 \dots 110 \text{ C}$ при постоянном перемешивании. К аналогичному выводу (необходимость прогрева МЖ до 90 C) приходят авторы патента [295]. Отметим, что и в [295], и в [26] цель прогрева МЖ объясняется необходимостью удаления остатков жидкости-носителя, в которой приготавливался раствор солей железа (в [295] и в нашем случае - воды, а в [26] - толуола). В контексте предлагаемой работы прогрев МЖ обретает иной смысловой акцент: это помогает закрепить ПАВ на поверхности частиц посредством прочной ковалентной связи, а удаление остатков растворителя (воды) оказывается полезным «побочным» следствием прогрева. Принимая во внимание сказанное, образец МФ3 прогревался при постоянном перемешивании на водяной бане ($T = 100 \text{ C}$) в течение 4 часов (с периодическим, раз в час, добавлением чистого керосина взамен испарившегося). Процесс показан на Рис. 4.16 (4, 5). Влияние времени прогрева МЖ на её качество не исследовалось. Интервал в 4 часа был выбран заведомо избыточным, однако позволил получить хороший результат: как видно (см. Таблицу 3), прогрев позволил значительно улучшить показатели «сырой» МЖ МФ3 до показателей образца МФ2.

Обсудим полученные результаты в контексте магнитоуправляемого ФП, которому посвящены предыдущие главы диссертации. Согласно общим пред-

ставлениям [245], [312] важную роль в процессе любого ФП играют зародыши - иницирующие структурные образования, с роста которых начинается появление (конденсация) макроскопических объёмов новой фазы. Теория нуклеации МЖ была разработана проф., д.ф.-м.н. Ивановым А. О. [124], в которой по аналогии с теорией академика Зельдовича Я. Б. [245] получены выражения для минимальной работы образования зародыша в окрестности критической точки, выражение для частоты нуклеации, критический радиус зародыша и т.д. Приведём ниже несколько выводов, имеющих отношение к результатам, полученным в этой главе:

- Частота нуклеации прямо пропорциональна неизвестной константе, которую принципиально невозможно определить через макроскопические термодинамические параметры системы [312].
- Частота нуклеации зависит от T , интенсивности межчастичного притяжения и начальной концентрации дисперсной фазы, т.е. от вполне определённых физико-химических параметров процесса.
- Зародышем «жидкой» фазы могут быть наноскопические агрегаты, состоящие из небольшого числа i^* частиц. Например, оценки в [124] предсказывают $i^* = 30$ частиц при напряжённости поля $H = 5.1$ кА/м и $i^* = 14$ частиц для $H = 5.5$ кА/м.
- В МЖ (как в газах) нуклеация пропорциональна пересыщению $\Delta = (\varphi_{II} - \varphi_I)/\varphi_I$, однако в отличие от последних, в МЖ получить высокие значения Δ невозможно, поэтому конденсация наночастиц в МЖ протекает медленнее, чем фазовое расслоение молекулярных систем.

Интерпретируем эти выводы в контексте предлагаемого диссертационного исследования.

Во-первых, действительно, частота нуклеации напрямую зависит не от макроскопических параметров системы, а фактически от предыстории МЖ, иначе говоря, от технологии химического синтеза, которой выше уделено много внимания, ибо даже умозрительно каждый нюанс этого процесса влияет на конечный результат. На практике же важны и другие, менее очевидные сущности, например, класс чистоты реактивов, тип применяемой воды: водопроводная (Сулоева Л. В. из БНТУ, г. Минск, РБ), дистиллированная (Арефьев И. М. из ИГЭУ, г. Иваново, РФ), деионизированная [305]; температурные режимы синтеза и т.д. В зависимости от технологии производства получают образцы МЖ, обнаруживающие разную склонность к ФП.

Во-вторых, в нестабильных МЖ легче вызвать фазовое расслоение. Под «нестабильными» понимаются те МЖ, у которых ПАВ слабо закреплён на поверхности частиц. Это напрямую совпадает с предсказаниями теории [124]: в таких МЖ много квазисферических агрегатов, состоящих из нескольких десятков частиц [45], которые в свою очередь и являются идеальными зародышами конденсированной фазы. Так, ранее обсуждался образец MF3, исследованный до процедуры прогрева (до закрепления ПАВ на частице), - он обнаруживал повышенную склонность к ФП даже в отсутствии внешнего поля $H = 0$. Понижение температуры ниже критического значения вызывало в нём формирование капельных агрегатов. Подобные образцы МЖ обсуждаются ниже.

4.3 Эволюция микроструктуры МЖ при фазовом переходе первого рода в нулевом магнитном поле

В этом разделе описан лабораторный эксперимент с МЖ, претерпевающими ФП вида «газ - жидкость», в результате которого происходит внутреннее структурирование коллоида: наночастицы образуют наноскопические и капельные агрегаты [313]. Опыты проводились со стандартными МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин». Автор диссертации использовал МЖ, синтезированные собственноручно в лаборатории «Динамики дисперсных систем» в Институте механики сплошных сред (г. Пермь, Россия) в 2018 году по стандартному методу химического осаждения [131].

Опишем подробно алгоритм синтеза МЖ, демонстрирующих температурно-управляемый ФП в нулевом поле, так как это может понадобиться для воспроизведения результатов. Коллоидный магнетит (≈ 100 г) осаждался из водного раствора солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (325 г растворялось в 550 мл воды) и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (150 г в 300 мл воды), взятых при комнатной температуре, под действием избытка щелочи (600 мл 25 % NH_4OH). Наночастицы магнетита отделяли от раствора методом декантации и дважды промывали дистиллированной водой, поддерживая щелочную среду с показателем $\text{pH} \geq 9$. Затем водную суспензию магнетита (500 мл) нагревали до 70 С и смешивали с заранее подготовленным раствором 30 мл олеиновой кислоты в 30 мл керосина. Образовавшаяся паста (стабилизированного) магнетита декантировалась

и промывалась ацетоном (200 мл) для удаления остатков воды. Затем пасту пептизировали в 50 мл керосина при интенсивном перемешивании при температуре 60...70 С в течение 3 ч. Последняя стадия технологического процесса была изменена с целью получения образцов МЖ, наиболее подходящих для исследования температурно-индуцированного ФП в нулевом магнитном поле:

1. Синтезированные образцы не прогревались до 100 С на заключительной стадии процесса подготовки. Важность этого техпроцесса подробно обсуждалась в предыдущем подразделе диссертации. Это позволило получить исходный образец МЖ, который для удобства далее называется «**initial**» (начальный). Этот образец демонстрировал коллоидную стабильность в гравитационном (без седиментации в течение 1.5 лет) и магнитном полях, и успешно проходил качественные тесты [314] (аналог бумажной хроматографии). При этом у таких образцов было легче наблюдать обратимый ФП, индуцированный температурой или магнитным полем, чем в тех образцах, которые проходили процедуру прогрева во время синтеза.

2. Исходный образец МЖ «initial» помещался (см. Рис. 4.17) в центрифугу с 20 пробирками на 40 ч (ускорение 300 g). Перед центрифугированием образец «initial» ($\varphi \approx 0.1$) разбавлялся жидкостью-носителем (керосином) до $\varphi \approx 0.02$, чтобы уменьшить стерические взаимодействия и увеличить концентрационное расслоение. Вообще, центрифугирование является стандартной процедурой, используемой для очистки вновь синтезированных МЖ (например, в [131] рекомендуется применять 6000 g в течение 1 ч). Осаждение частиц проводилось для того, чтобы отделить и удалить фракцию мелких частиц ($x < \langle x \rangle$), которые почти не участвуют в фазовых превращениях. После центрифугирования осадок на дне пробирок отделялся механически от верхней МЖ, которая была свободна от крупной фракции одиночных частиц и наноразмерных агрегатов - зародышей «жидкой» фазы.

3. Выделенный осадок (в отличие от отделённого образца) был обогащён крупными частицами и наноразмерными агрегатами, которые представляют собой основное «вещество» капельных агрегатов [117]. После этого осадок вновь пептизировался и подвергался воздействию сильного градиентного поля постоянного магнита ($\nabla H \sim 10^6$ А/м²) для дополнительной магнитной сепарации с использованием магнитоуправляемого ФП (см. Рис. 4.17). Последнее действие позволило получить два образца, которые далее называются «**centrifuged**» (центрифугированный, содержащий «газообразную» фазу) и

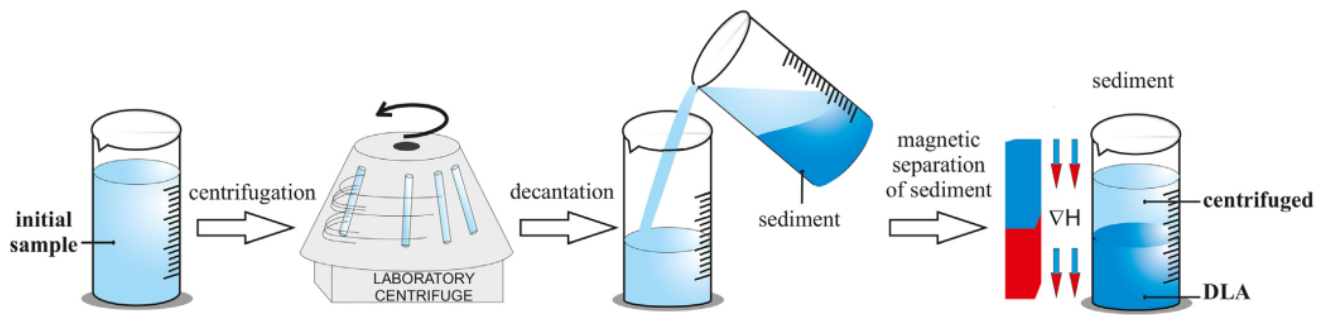


Рисунок 4.17 — Схема, поясняющая алгоритм приготовления образцов.

«DLA» (содержащий бóльшую часть «жидкой» фазы, т.е. все капельные агрегаты). Комбинирование механического центрифугирования и магнитного осаждения образца «initial» напоминает процедуру обогащения руды: это помогает сконцентрировать основную часть крупных частиц и наноскопических агрегатов внутри образца «DLA». Поэтому он демонстрирует замечательную термодинамическую неустойчивость и претерпевает обратимый ФП в нулевом магнитном поле при температуре, близкой к комнатной.

Эскиз процесса подготовки образцов представлен на Рис. 4.17. Все три образца МЖ были исследованы на двух экспериментальных установках, предназначенных для измерения кривой намагничивания $M(H)$ при комнатной температуре $T \approx 23$ С и динамической начальной восприимчивости $\chi_0(\nu, T)$ в диапазоне температур $T = -20 \dots +70$ С. Обе установки были изготовлены, юстированы и апробированы в лаборатории «Динамики дисперсных систем» ИМСС УрО РАН. Первая установка (созданная и описанная в [315], [316] д.ф.-м.н. Лебедевым А. В. и проф., д.ф.-м.н. Пшеничниковым А. Ф.) позволяет измерять кривую $M(H)$ методом дифференциальной прогонки с погрешностью ≤ 2 %.

Вторая экспериментальная установка для измерения начальной динамической восприимчивости МЖ показана на Рис. 4.18. Установка была модернизирована автором диссертации по модульному принципу (устаревшее оборудование заменено новым). Основной измерительный прибор - аналоговый селективный микровольтметр Unipan был заменён на «LA» - двухканальный селективный цифровой микровольтметр с синхронным усилением (lock-in amplifier) «Anfatec Instruments AG» модели «eLockIn 203». Аппаратура температурной стабилизации: элементы Пельтье с охлаждением водопроводной водой под управлением контроллера «Термодат», - заменена на жидкостный термостат «Thermex Cryo-VT-12-1». При этом измерительная ячейка установки - термоста-

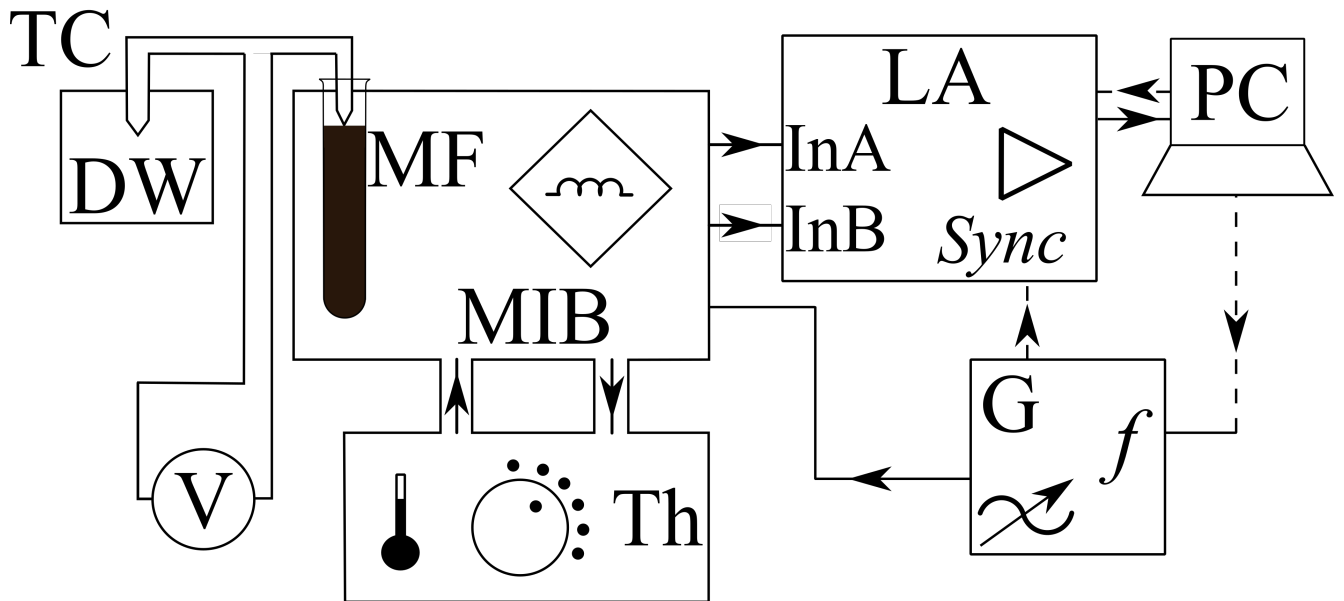


Рисунок 4.18 — Схема установки для измерения $\chi_0(\nu, T)$: MF - образец МЖ; MIB - мост взаимной индуктивности; Th - термостат; G - генератор; LA - селективный микровольтметр с синхронным усилением; PC - компьютер; TC - термопара; DW - сосуд Дьюара; V - Щ-300. Штриховые и сплошные линии связи модулей - управляющий и сигнальный кабели, соответственно.

тированный мост взаимной индуктивности «MIB» [317], [67] - был предложен, разработан и создан в виде рабочего прототипа не автором диссертации, а проф., д.ф.-м.н. Пшеничниковым А. Ф. ещё в 1980-е гг. [318]. Конкретный экземпляр моста «MIB», на котором проводились измерения автором диссертации, был изготовлен д.ф.-м.н. Лебедевым А. В. в 1990-е гг. Устройство «MIB», как следует из названия, - это мостовая измерительная схема, предназначенная для определения действительной и мнимой частей динамической восприимчивости

$$\chi_0(\nu) = \chi'_0(\nu) + i\chi''_0(\nu), \quad i = \sqrt{-1} \quad (4.11)$$

в диапазоне частот от 1 Гц до 200 кГц, с погрешностью измерения менее 3 %. Температура образца T контролировалась и стабилизировалась с помощью термостата в диапазоне от -20 С до $+65$ С. Температура образца T измерялась медь-константановой термопарой «ТС». Холодный спай термопары был помещен в сосуд Дьюара (термос) с тающим льдом «DW». Медные и константановые провода (диаметром 0.1 мм) и спай (длиной менее 0.5 мм) помещались в защитный кембрик. Термо-ЭДС измерялась с помощью микровольтметра «V» марки «Щ-300». Общая погрешность измерения температуры образца МЖ не превышала 0.5 К. Мост «MIB» подключался к генератору сигналов «G» «GW

Instek» «AGF 72005» и к двухканальному цифровому микровольтметру с синхронным усилением «ЛА», который был синхронизирован с генератором «G». Генератор «G» был источником синусоидальной волны с переменной частотой ν от 1 Гц до 250 кГц. Амплитуда гармонического сигнала генератора менялась от 0.01 В (при $\nu \sim 10^5$ Гц) до 10 В (при $\nu \sim 1$ Гц), чтобы получить надежно измеряемый сигнал во всем диапазоне частот. Наибольшее значение амплитуды синусоиды соответствовало амплитуде $h_0 \approx 400$ А/м напряженности зондирующего магнитного поля h_0 , что удовлетворяло критериям линейной намагниченности $\xi(h_0) \ll 1$. Измеренные значения сигналов с «ЛА» передавались на компьютер «РС» и обрабатывались для расчета начального значения восприимчивости $\chi_0(\nu)$ при заданной температуре T .

Кратко прокомментируем обе экспериментальные установки, которые были спроектированы, созданы и испытаны в ИМСС УрО РАН. Основная причина использования самодельных установок заключается в том, что стандартное оборудование не всегда удовлетворяет специфическим требованиям МЖ (например, [319]). В работах [67], [317] содержится вся конструкторская информация, необходимая для точного воспроизведения обеих установок: принципы работы, схемы, основные уравнения, технические параметры (размеры, материалы, марки проводов, примеры расчетов) и т.д. В целом, обе установки основаны на мосте взаимной индуктивности - электрической мостовой схеме, используемой вместо обычного моста переменного тока. Главной технической особенностью этой схемы является то, что коэффициент взаимной индуктивности этой схемы не зависит от омического сопротивления проволочных катушек, что повышает точность измерений динамической восприимчивости, особенно на низких ($\nu \leq 10$ Гц) и инфранизких (до 0.05 Гц) частотах. Это особенно важно для измерений, равновесной намагниченности и динамической восприимчивости МЖ с большим временем релаксации, выполненных автором диссертации и представленных ниже.

Описание метода численного обращения экспериментальных данных. Метод численного обращения (numerical inversion) применяется давно для решения самых разных задач [320], [321], в том числе и для вычисления функций распределения магнитных наночастиц [322]. Ниже описывается сам метод и результат его применения к экспериментальным данным автора диссертации. Вычислительные программы численного обращения экспериментальных данных были созданы коллегами из Уральского Федерального Университета (г. Екатерин-

бург, РФ) д.ф.-м.н. Елфимовой Е. А., к.ф.-м.н. Соловьёвой А. Ю. и к.ф.-м.н. Зверевым В. С. Стоит отметить, что этот подход уже использовался ранее для решения полностью аналогичной задачи [323]. С его помощью исследовалась микроструктура 10 образцов МЖ, которые были получены путем разбавления общего для всех начального образца МЖ. Проведенный анализ [323] подтвердил, что все 10 «дочерних» образцов имели одинаковую функцию распределения магнитного момента, которая состояла из двух пиков и указывала на наличие агрегированных частиц в образцах.

В основе метода лежит идея о том, что магнитный отклик МЖ - это интегральная характеристика, представляющая собой суперпозицию откликов всех структурных элементов коллоида (частиц, агрегатов) на внешнее магнитное воздействие. Поэтому экспериментальные данные - кривые намагниченности и/или восприимчивости $D(y)$ могут быть выражены в общем виде с помощью непрерывной функции распределения $p(z)$ по некоторой переменной z (самый известный частный случай - функция распределения $f(x)$ по диаметрам магнитного ядра x)

$$D(y) = c \int_0^{\infty} p(z)g(z,y)dz, \quad \int_0^{\infty} p(z)dz = 1, \quad (4.12)$$

где c - весовой коэффициент, $g(z,y)$ - модельная функция. Чтобы отыскать неизвестную функцию $p(z)$ по измеренным экспериментальным данным можно воспользоваться методом численного обращения. Для каждой экспериментальной точки y_j ($j = 1, \dots, K$) можно выполнить дискретизацию интеграла (4.12) следующим образом

$$D(y_j) = c \sum_{i=1}^N p(z_i)g(z_i,y_j)\Delta z_i. \quad (4.13)$$

Для определения неизвестных коэффициентов $p(z_i)$ необходимо минимизировать функционал

$$\frac{1}{2\delta^2} \|\mathbf{A}P(z) - D(y)\|^2, \quad (4.14)$$

где \mathbf{A} - матрица размера $N \times K$ с коэффициентами $A_{i,j} = g(z_i, y_j)$, $P(z)$ - N -мерный вектор с компонентами $P(z_i) = cp(z_i)\Delta z_i$, δ - стандартное отклонение экспериментальных данных. С математической точки зрения, минимизация функционала (4.14) является некорректно поставленной задачей.

Причина, конечно, заключается в существовании экспериментальной погрешности измерений, из-за которой решение задачи не единственно (через точки с доверительными интервалами можно провести множество расчётных кривых). Для преодоления этой трудности необходимо применить неотрицательное ограничение $P(z_i) > 0$ и регуляризацию Тихонова [324], [325], [326], чтобы минимизировать функционал [322]

$$\frac{1}{2\delta^2} \|\mathbf{A}P(z) - D(y)\|^2 + \alpha \|\mathbf{L}P(z)\|^2, \quad P(z_i) > 0, \quad (4.15)$$

где \mathbf{L} - матрица регуляризации размера $N \times N$, α - параметр регуляризации, чье значение уточнялось методом Байесовского анализа [327], [328]. Подробности вычислений можно найти в [322]. Выполняя регуляризованное численное обращение экспериментальной зависимости $M(H)$, можно определить функцию распределения магнитного момента $p_V(m)$

$$M(H) = M_S \int_0^{\infty} p_V(m) L(m, H) dm, \quad (4.16)$$

где (в обозначениях (4.12)) $D(y) \equiv M(H)$ и $c \equiv M_S$. Для $g(z_i, y_j) \equiv L(m_i, H_j)$ запишем

$$M(H_j) = M_S \sum_{i=1}^N p_V(m_i) L(m_i, H_j) \Delta m_i. \quad (4.17)$$

Дополнительная проверка возможностей (применимости) метода численного обращения была проведена на известных, опубликованных ранее экспериментальных измерениях для трёх «модельных» МЖ без агрегатов с $M_S = 5.0, 11.2$ и 25.3 кА/м [31]. Эти образцы были приготовлены путем разбавления одной исходной концентрированной МЖ и имели одинаковый гранулометрический состав, но разную концентрацию феррочастиц. В [31] эти образцы были подробно изучены стандартным магнитогранулометрическим анализом с использованием различных теоретических моделей [28], [106], [62], [286], [329]. В данном исследовании коллеги из УрФУ использовали метод регуляризованного численного обращения для его апробации на этих «модельных» образцах. Вычисленные функции распределения магнитного момента $p_V(m) \Delta m$ показаны черными линиями на Рис. 4.19.

Новый результат, полученный численным обращением, интересно сравнить с данными, полученными с помощью стандартного магнитогранулометрического анализа (МГА), выполненного в рамках двух теоретических моделей:

современной модели эффективного поля (4.19) и простой модели Ланжевена (4.18):

$$M_L = n \int_0^{\infty} m(x)L(\xi)f(x)dx, \quad (4.18)$$

$$M = n \int_0^{\infty} m(x)L(\xi_e)f(x)dx. \quad (4.19)$$

Функции распределения частиц по размерам $f(x)$, полученные с помощью стандартного МГА, были преобразованы в функции распределения магнитного момента $p_V(m)\Delta m$, как подробно описано в [323]. Результаты, полученные в рамках (4.19) и (4.18), представлены на Рис. 4.19 красной штриховой и синей пунктирной линиями, соответственно. На Рис. 4.20 показано, что экспериментальные данные идеально совпадают с кривыми намагничивания, восстановленными по функциям распределения магнитных моментов из Рис. 4.19. Отметим, что для слабо концентрированного образца с $M_S = 5.0$ кА/м (Рис. 4.19(а)) все три распределения достаточно близки друг к другу. При увеличении концентрации частиц максимум красной кривой (построенной по улучшенной модели (4.19) с учетом диполь-дипольных межчастичных взаимодействий) не меняет своего положения, в то время как максимумы двух других кривых распределения смещаются вправо. Этот эффект возникает потому, что в моделях (4.18) и (4.16) игнорируются межчастичные взаимодействия. Было установлено, что при низкой концентрации частиц простые теоретические модели могут обеспечить надежное описание свойств МЖ, в то время как при высокой концентрации частиц они могут быть использованы только для качественной оценки этих свойств. Учёт межчастичных диполь-дипольных взаимодействий, безусловно, сделал бы метод регуляризованного численного обращения более надежным, но в этом случае расчеты становятся чрезвычайно сложными из-за потери линейности в задаче минимизации функционала (4.15).

В дискретной форме (4.22) записывается как

$$\chi_0(\nu_j) = \chi_L \sum_{l=1}^N p(\tau_l) \frac{1}{1 + i2\pi\tau_l\nu_j} \Delta\tau_l. \quad (4.20)$$

В этом случае удобно рассмотреть $N \times 2K$ матрицу с $A_{l,j} = \mathbf{Re} [1/(1 + i2\pi\tau_l\nu_j)]$ для $j = 1, \dots, K$ и $A_{l,j} = \mathbf{Im} [1/(1 + i2\pi\tau_l\nu_j)]$ для $j = K + 1, \dots, 2K$, так что

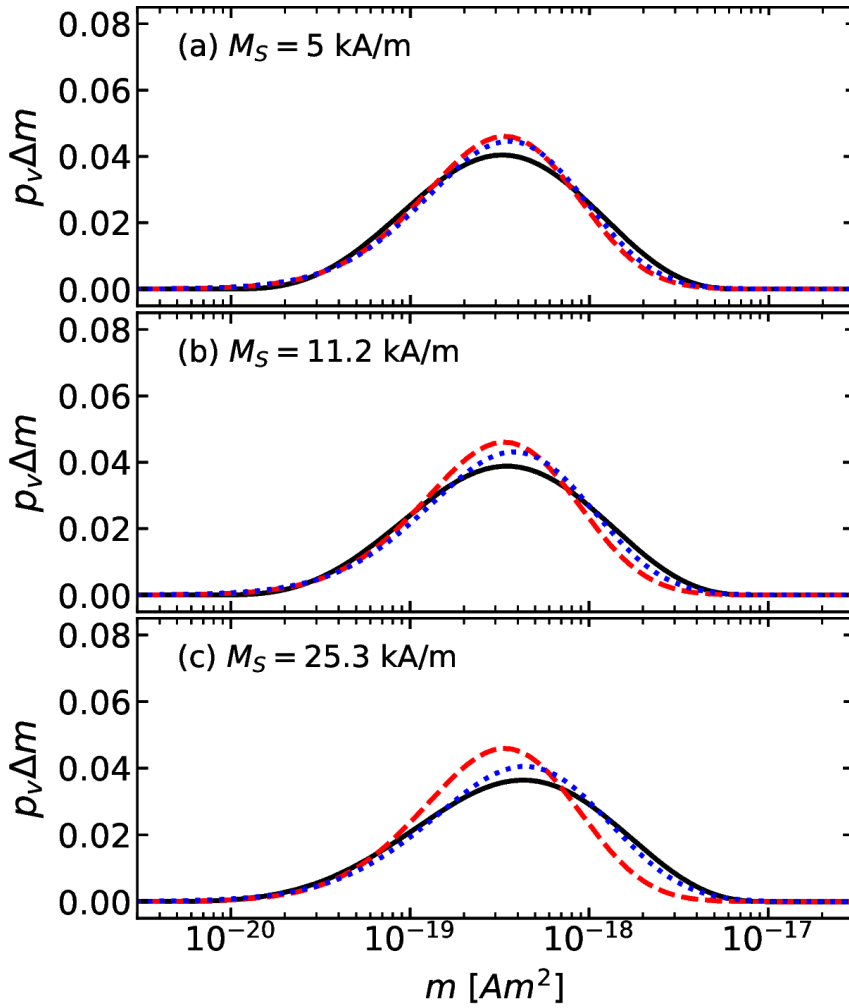


Рисунок 4.19 — Апробация метода численного обращения на данных [31]. Функции распределения магнитных моментов для МЖ с различной M_S , вычисленные с помощью: численного обращения экспериментальных кривых $M(H)$ (чёрная сплошная линия); стандартного МГА (4.19) (красная штриховая линия) и по Ланжевону (4.18) (синяя пунктирная линия).

экспериментально измеренные действительные и мнимые части динамической восприимчивости могут использоваться по-отдельности:

$$D(y) \equiv [\chi'_0(\nu_1), \dots, \chi'_0(\nu_K), \chi''_0(\nu_1), \dots, \chi''_0(\nu_K)]^t. \quad (4.21)$$

Число фракций частиц N различно для функций распределения магнитного момента и временной релаксации. Оно пропорционально диапазону аргумента (20 точек на один порядок величины). Так, число фракций равно $N = 100$ для аргумента $m \in (1 \times 10^{-21}, 1 \times 10^{-16}) \text{ Ам}^2$, и $N = 280$ для аргумента $\tau \in (1 \times 10^{-13}, 1 \times 10^1) \text{ с}$. Для частотно-зависимых измерений восприимчивости $\chi_0(\nu)$

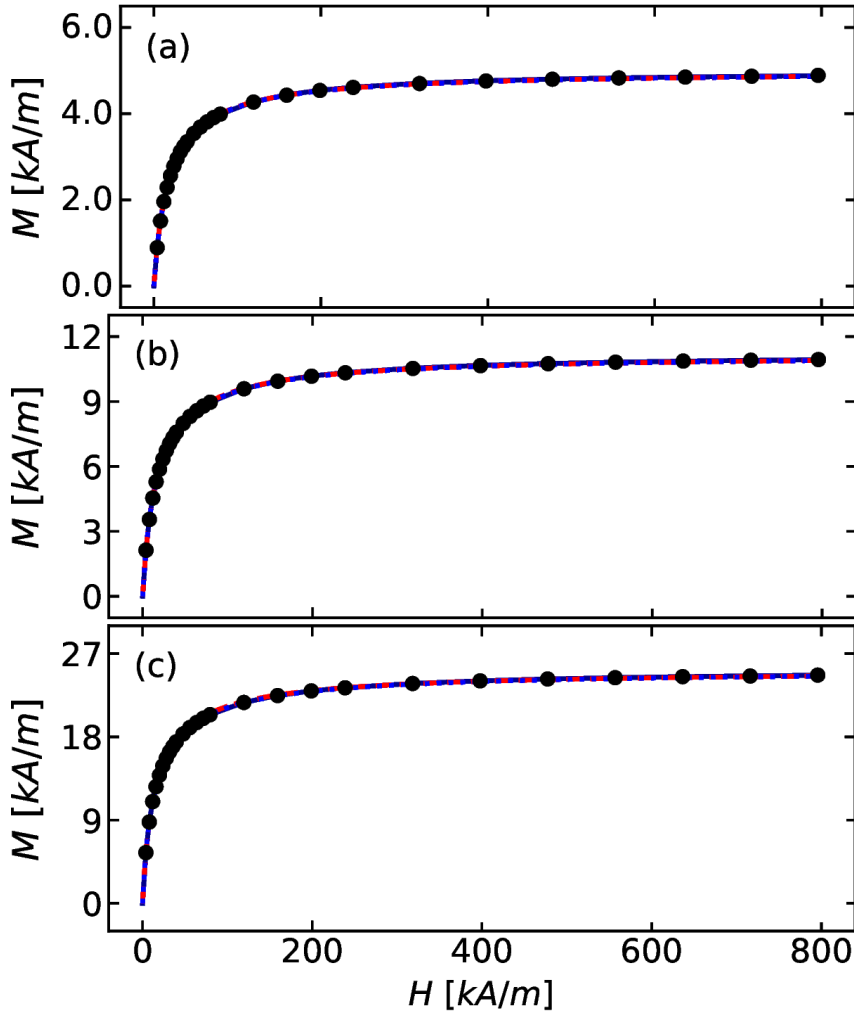


Рисунок 4.20 — Кривые $M(H)$ для МЖ с (а) $M_S = 5.0$ кА/м, (б) $M_S = 11.2$ кА/м и (с) $M_S = 25.3$ кА/м, вычисленные по функции распределения магнитных моментов, полученной: методом регуляризованного численного обращения, с помощью модельных представлений (4.19) и (4.18): все линии совпадают. Точки - лабораторный эксперимент [31].

функция распределения времени релаксации $p(\tau)$ может быть записана в виде

$$\chi_0(\nu) = \chi_L \int_0^{\infty} p(\tau) \frac{1}{1 + i2\pi\tau\nu} d\tau. \quad (4.22)$$

Анализ экспериментальных данных методом регуляризованного численного обращения.

Функция распределения магнитных моментов. Для определения функций распределения магнитных моментов «исходного», «центрифугированного» и «DLA» образцов была проведено регуляризованное численное обращение квазистатической кривой намагничивания, измеренной при температуре $T = 23$ С. Результаты приведены на Рис. 4.21 и 4.22. Серые сливающиеся линии на

Рис. 4.21 показывают распределения магнитных моментов, определенные для 200 различных параметров регуляризации $\alpha \in (10^2, 10^6)$; синяя линия - медианное значение решений. Наиболее широкое распределение магнитных моментов $m \in (1 \times 10^{-20}, 1 \times 10^{-17}) \text{ Ам}^2$ (см. Рис. 4.21 (а)) наблюдается в «исходном» образце. Малые значения магнитных моментов $m \sim 1 \times 10^{-20} \text{ Ам}^2$ соответствуют мелким одиночным частицам с диаметром магнитного ядра $d \sim 4 \text{ нм}$. На этапе центрифугирования эти частицы были отделены, поэтому они не присутствовали в «центрифугированном» и «DLA» образцах. Это хорошо видно на Рис. 4.21 (b) и (c), где распределение магнитных моментов в «центрифугированном» и «DLA» образцах начинается с $m \sim 4 \times 10^{-20} \text{ Ам}^2$. Во время магнитной сепарации «исходного» образца крупные зародыши (ядра конденсации) и агрегаты частиц (с высоким значением магнитного момента $m \sim 1 \times 10^{-17} \text{ Ам}^2$) концентрируются в образце «DLA» (Рис. 4.21 (c)). В результате распределение магнитного момента «центрифугированного» образца ограничивается значением $m < 5 \times 10^{-18} \text{ Ам}^2$ (Рис. 4.21 (b)). Таким образом, распределения магнитных моментов, вычисленные методом регуляризованного численного обращения для «центрифугированного» и «DLA» образцов, соответствуют процедуре их подготовки (Рис. 4.17) и исходному составу МЖ. На Рис. 4.22 показаны экспериментально измеренные кривые намагниченности в сравнении с расчётными кривыми, полученными по медианным распределениям магнитных моментов «исходного», «центрифугированного» и «DLA» образцов. Наблюдается полное соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами.

Кривые распределения магнитного момента для «исходного» (Рис. 4.21 (а)) и «DLA» (Рис. 4.21 (c)) образцов, полученные методом регуляризованного численного обращения, имеют нестандартную форму и содержат локальные экстремумы. Логично связать эти экстремумы с наличием агрегатов частиц. С одной стороны, магнитные моменты отдельных частиц, собранных в агрегаты, не идентифицируются функцией распределения, но, с другой стороны, агрегаты имеют собственный магнитный момент и начинают проявляться в различных областях функции распределения, образуя в ней нетипичные стохастические локальные минимумы и максимумы. Таким образом, из-за неопределенности того, что именно, отдельная частица или агрегат, вносит вклад в функцию распределения магнитных моментов, анализ кривой статической намагниченности не может дать надежных данных о распределении частиц по размерам. Более того, использование стандартной методики МГА с

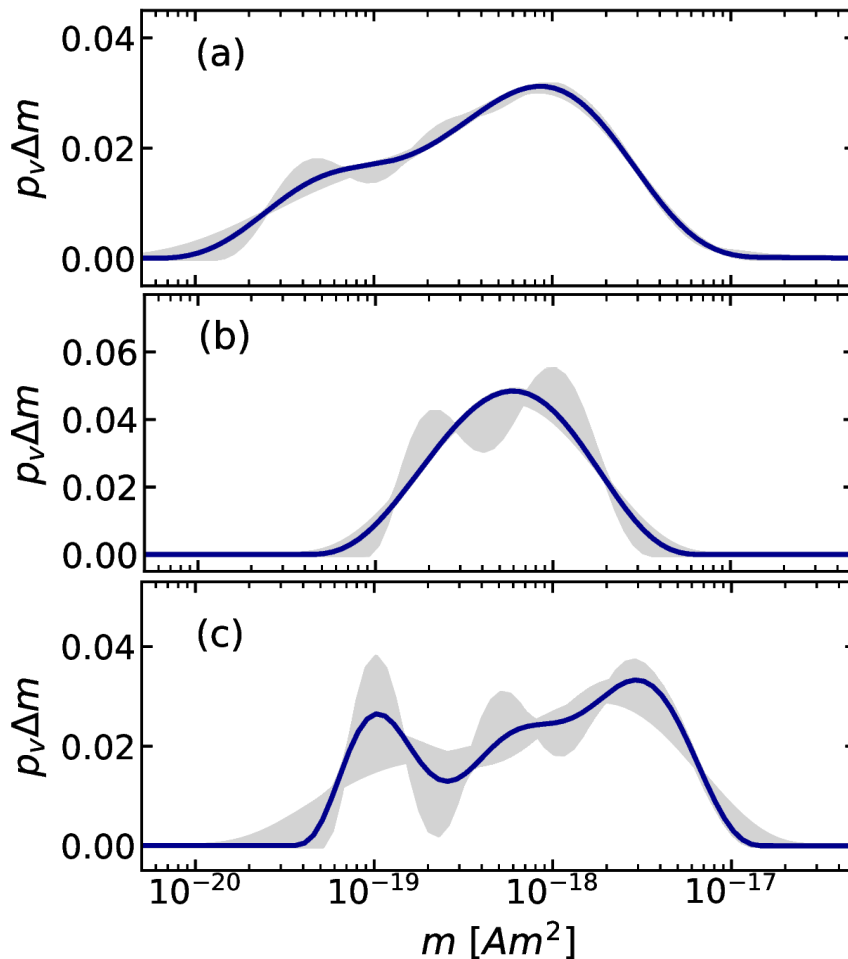


Рисунок 4.21 — Функции распределения магнитных моментов для (а) «исходного», (b) «центрифугированного» и (c) «DLA» образцов, вычисленные методом регуляризованного численного обращения кривых намагничивания $M(H)$, измеренных при $T \approx 23$ С. Серые области образованы множеством сливающихся кривых, вычисленных для различных значений регуляризованного параметра $\alpha \in (10^2, 10^6)$. Синие кривые - медианы.

заданной формой функции распределения исключает возможность обнаружения особенностей микроструктуры МЖ, связанных с образованием агрегатов частиц. Однако дополнительная информация о микроструктуре образцов может быть получена из измерений динамической восприимчивости.

Функция распределения времён релаксации. Для понимания и описания микроструктуры исследованных образцов МЖ было выполнено регуляризованное численное обращение экспериментальных кривых начальной динамической восприимчивости $\chi_0(\nu, T)$ «центрифугированного» и «DLA» образцов. Измерения были получены в широком диапазоне температур $T = (-17.8 \dots + 61.8)$ С. Действительная и мнимая части динамической восприимчивости образца «DLA» приведены на Рис. 4.23. Особенность этих измерений заключается

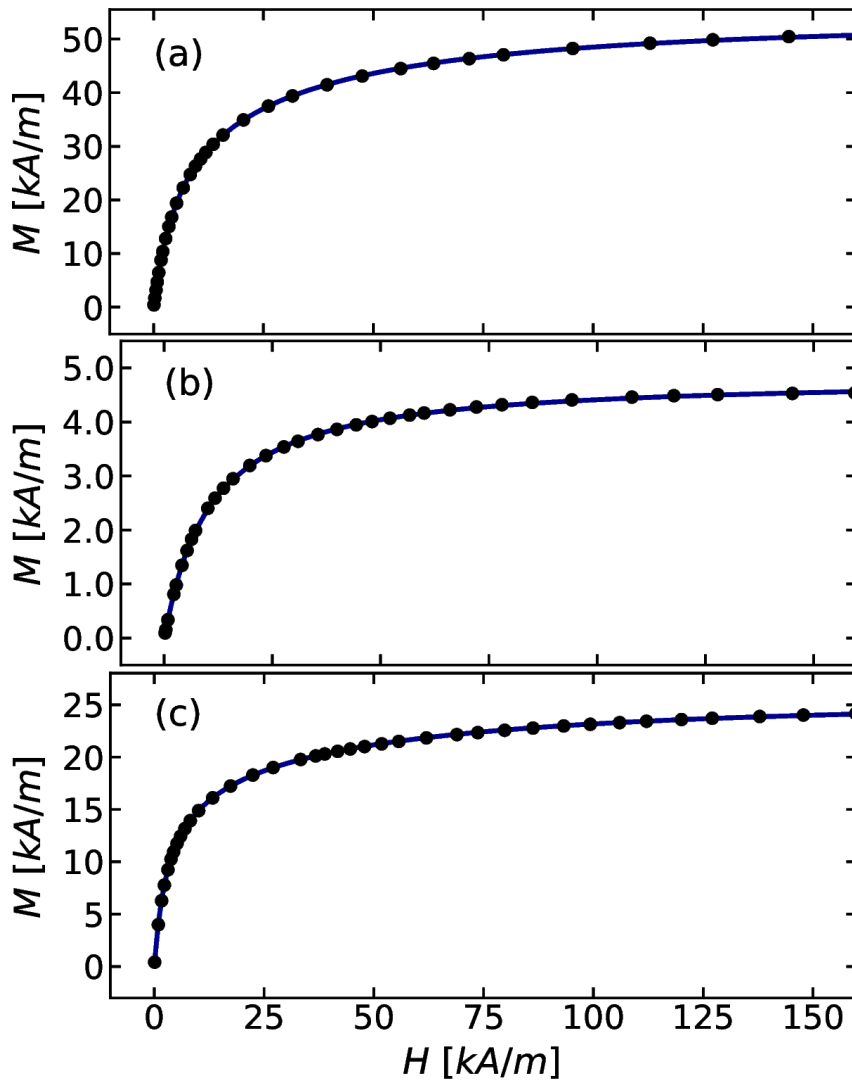


Рисунок 4.22 — Кривые $M(H)$ для (a) «исходного», (b) «центрифугированного» и (c) «DLA» образцов, измеренных при $T \approx 23$ С. Сплошные линии - кривые $M(H)$, вычисленные по функциям распределения магнитных моментов, изображённых на Рис. 4.21. Точки - эксперимент.

в следующем: при высоких температурах мнимая часть восприимчивости резко уменьшается, а ее максимум значительно смещается вправо, в область высоких частот. Такое поведение указывает на изменения в микроструктуре образца, которые могут развиваться по следующему сценарию. При температуре $T \leq 23.6$ С в образце «DLA» образуются агрегаты, природа которых связана с межчастичными диполь-дипольными взаимодействиями. Эти агрегаты вносят большой вклад в действительную и мнимую части динамической восприимчивости. При температуре $T \geq 36.4$ С тепловая энергия частиц превышает межчастичное диполь-дипольное взаимодействие, поэтому агрегаты разрушаются. Для пары контактирующих идентичных частиц Зеемановская энергия равна тепловой энергии $k_B T$ (для значения 36.4 С), если у них $x_m \approx 11$ нм.

Из-за высокой тепловой энергии система слабо реагирует на внешнее поле, о чем свидетельствует резкое уменьшение значений действительной и мнимой динамических частей восприимчивости (Рис. 4.23 а). Сдвиг вправо мнимой части восприимчивости (Рис. 4.23 б) при повышении температуры указывает на уменьшение времени релаксации в системе. Это также связано с распадом агрегатов, поскольку характерные времена релаксации отдельных частиц меньше, чем агрегатов. Эти выводы подтверждаются распределениями времен релаксации в образце «DLA», представленными на Рис. 4.24. Распределения были получены численным обращением экспериментально измеренных кривых динамической восприимчивости. Следует отметить, что для каждой T численное обращение было выполнено для 200 различных значений регуляризованного параметра $\alpha \in (10^6, 10^8)$. Кривые на Рис. 4.24 усреднены по всем значениям α . Действительная и мнимая части динамической восприимчивости, восстановленные из средних распределений времени релаксации, показаны сплошными линиями на Рис. 4.23. Рисунок демонстрирует очень хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами.

На Рис. 4.24 видно, что при $T \leq 23.6$ С, функция распределения существенно не меняется: два максимума наблюдаются в областях $\sim 10^{-7}$ с и $\sim 10^{-3}$ с. Однако с ростом температуры поведение существенно меняется: максимум в области $\sim 10^{-3}$ с смещается влево, достигая значения $\sim 10^{-5}$ с, а третий локальный максимум появляется в области $\sim 10^{-1}$ с. При повышении температуры агрегаты в образце «DLA» разрушаются, частицы, высвобожденные из агрегатов, «появляются» в других областях функции распределения: увеличивается количество одиночных неелевских (Néel) и броуновских (Brownian) частиц, характерное время релаксации которых составляет $\sim 10^{-7}$ с и $\sim 10^{-5}$ с, соответственно. Для того чтобы оценить размеры неелевских и броуновских одиночных частиц в образце «DLA», была проанализирована функция распределения времени релаксации магнитного момента при температуре $T = 61.8$ С. Для простоты было предположено, что распределение размеров неелевских и броуновских одиночных частиц в образце «DLA» может быть описано логарифмически нормальным распределением $f(x)$:

$$f(x) = \frac{1}{xs\sqrt{2\pi}} \exp \left[-(\ln x/\epsilon)^2 / 2s^2 \right], \quad (4.23)$$

где средний диаметр частиц определялся по формуле $\langle x \rangle = \epsilon \exp(s^2/2)$. Параметры s и ϵ были определены путем подбора, так что времена релаксации

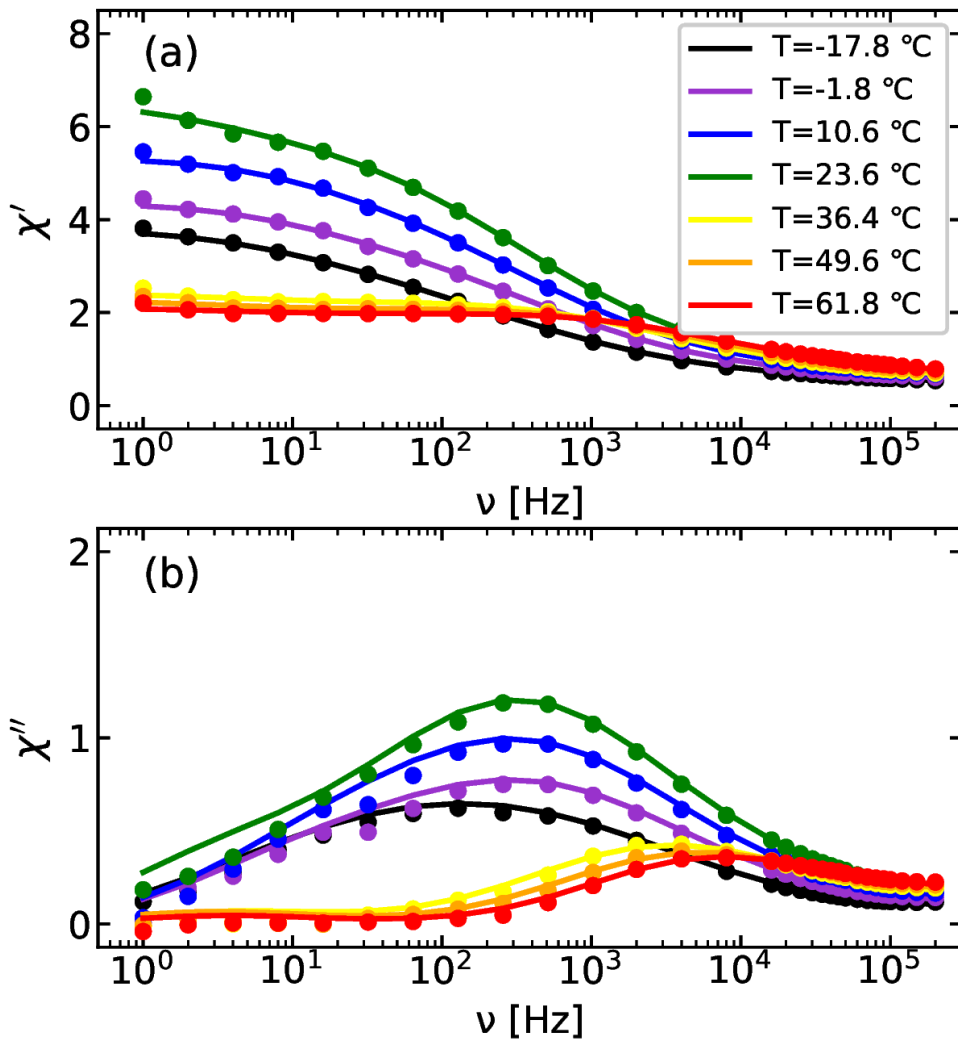


Рисунок 4.23 — Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) части динамической восприимчивости образца «DLA» при различных значениях T . Точки - эксперимент, сплошные линии - теоретические значения восприимчивости, восстановленные по данным о временах релаксации Рис. 4.24.

неелевских частиц τ_n и броуновских частиц τ_b соответствовали результатам регуляризованного численного обращения. Зависимость времени релаксации от размера неелевской и броуновской одиночной частицы x рассчитывалась по следующим формулам:

$$\tau_n(x) = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a \pi x^3}{6k_b T}\right), \quad \tau_b(x) = \frac{\pi \eta (x + 2l)^3}{2k_b T}, \quad (4.24)$$

где $\tau_0 = 10^{-9}$ с - характерное время перехода между двумя направлениями магнитного момента частицы под действием тепловых флуктуаций [330], $K_a = 12$ кДж/м³ - константа анизотропии для магнетита, $l = 2$ нм - толщина немагнитного слоя частицы и ПАВ, $\eta = 0.83$ мПа·с - вязкость керосина при $T \approx 60$ С. На Рис. 4.25 представлено сравнение вычисленных распреде-

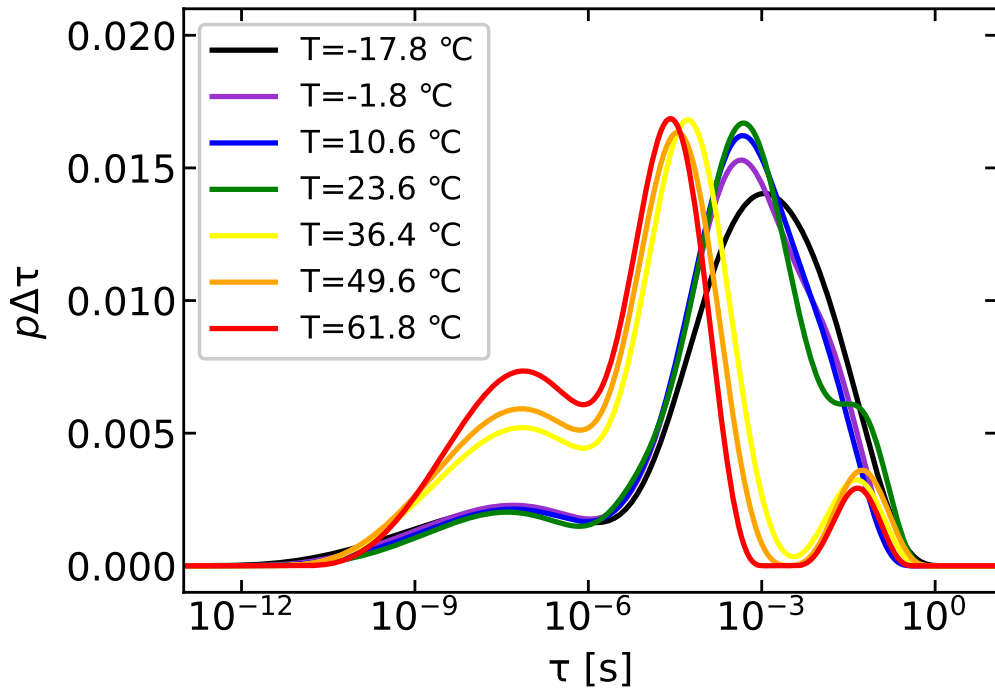


Рисунок 4.24 — Функции распределения времен релаксации для образца «DLA» при различных значениях T , вычисленные методом численного обращения экспериментальных кривых $\chi_0(\nu, T)$. Для каждой кривой процедура выполнялась при 200 различных значениях регуляризационного параметра $\alpha \in (10^6, 10^8)$; сплошные кривые - результат осреднения для всех значений α .

лений времён релаксации для неелевских и броуновских одиночных частиц (серые области) с распределениями временной релаксации в образце «DLA» при $T = 61.8$ C (красная линия). Средний диаметр неелевских и броуновских одиночных частиц составляет $\langle x_n \rangle = 16$ нм и $\langle x_b \rangle = 59$ нм, соответственно. Область от $\sim 10^{-10}$ с до $\sim 10^{-9}$ с (Рис. 4.25), которая не покрывается распределением неелевских одиночных частиц, демонстрирует отклик магнитного момента частиц внутри агрегатов. Известно, что время релаксации магнитного момента агрегированных частиц меньше, чем у одиночных частиц. Это было показано с помощью компьютерного моделирования в работе [331], в которой изучалось влияние образования агрегатов на динамическую восприимчивость магнитных частиц. Было установлено, что релаксационные процессы, происходящие внутри агрегатов, характеризуются очень малым временем релаксации.

В отличие от образца «DLA», экспериментально измеренная динамическая восприимчивость «центрифугированного» образца не обнаруживает примечательных особенностей. С увеличением температуры динамическая восприимчивость «центрифугированного» образца монотонно уменьшается, как показано на Рис. 4.26. Такое поведение характерно для МЖ без агрегатов.

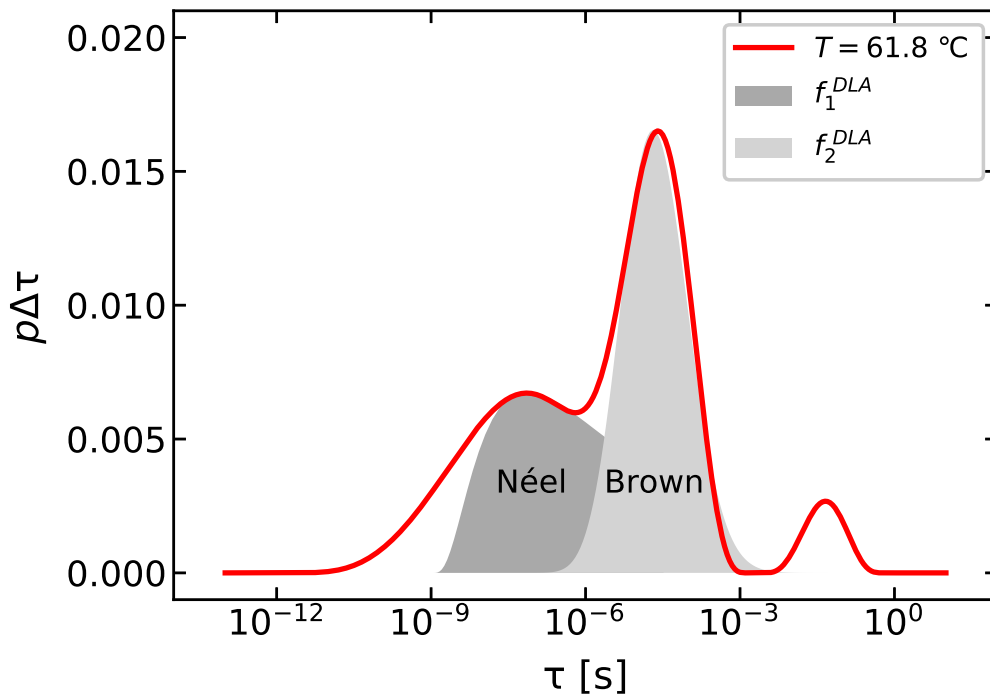


Рисунок 4.25 — Функция распределения времён релаксации для образца «DLA» при $T = 61.8$ С. Первый и второй максимумы аппроксимированы логнормальным распределением для неелевских и броуновских частиц с параметрами f_1^{DLA} ($\epsilon = 15.7$ нм, $s = 0.26$) и f_2^{DLA} ($\epsilon = 51$ нм, $s = 0.55$), соответственно.

Результаты численного обращения экспериментальных кривых для «центрифугированного» образца приведены на Рис. 4.27.

Небольшой максимум в окрестности $\sim 10^{-2}$ с на Рис. 4.27 указывает на возможное существование нескольких агрегатов, которые полностью исчезают при $T = 60.6$ С в «центрифугированном» образце. Следует отметить, что количество этих агрегатов в системе настолько мало, что они вряд ли повлияют на динамический отклик системы. Локальные максимумы в области $\sim 10^{-11}$ с на Рис. 4.27 являются «серой зоной», поэтому их нельзя интерпретировать вообще из-за отсутствия информации о восприимчивости образца в области высоких частот $\nu > 10^5$ Гц. Рис. 4.26 показывает, что на частотах $\nu \sim 10^5$ ни мнимая, ни действительная части восприимчивости не достигают нулевого значения. Это не позволяет надежно определить распределение времени релаксации в области $\tau < 10^{-10}$ с. Исключение «серой зоны» из рассмотрения на Рис. 4.28 (а) восстанавливает экспериментально измеренные значения восприимчивости вплоть до $\nu < 10^4$ Гц на Рис. 4.28 (b). Следует отметить, что для устранения «серой зоны» функция распределения была нормирована таким образом, чтобы площадь под кривой распределения была равна единице. Поэтому распределения

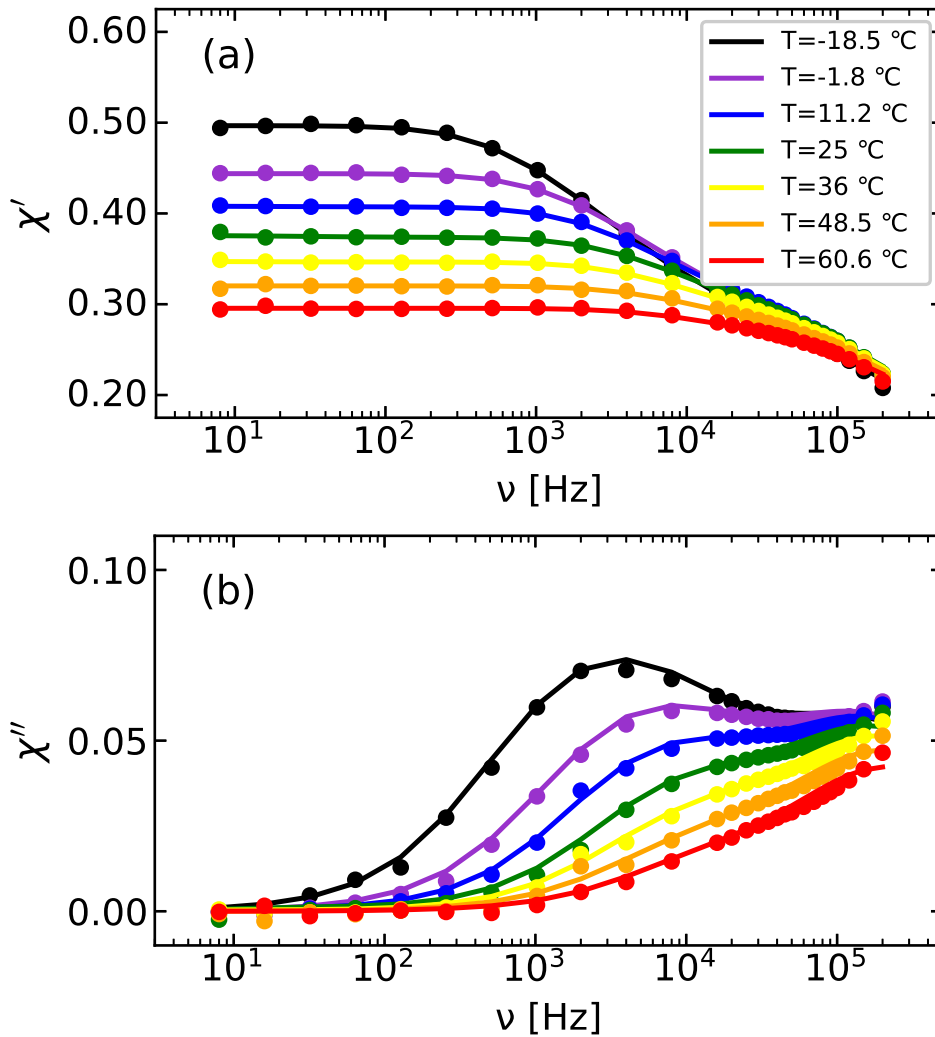


Рисунок 4.26 — Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей динамической восприимчивости «центрифугированного» образца. Точки - эксперимент, сплошные линии - расчётные значения восприимчивости, восстановленные по информации о временах релаксации из Рис. 4.27.

времен релаксации на Рис. 4.27, 4.28 (а) несколько отличаются, хотя характерное поведение исследуемой функции остается неизменным.

Рис. 4.28 (а) показывает, что функции распределения времени релаксации «центрифугированного» образца в области $\sim 10^{-7}$ с и $\sim 10^{-5}$ с имеют два максимума, которые характерны для неелевских и броуновских одиночных частиц, соответственно. Оба максимума на Рис. 4.28 (а) отделены один от другого. Поскольку распределение частиц является непрерывным, можно было бы ожидать более плавного перехода между максимумами. Однако исследованные образцы МЖ были подвергнуты магнитной сепарации и центрифугированию. Эти процедуры обогатили фракцию крупных частиц с доминирующим броуновским механизмом релаксации. Поскольку мы различаем только два типа механиз-

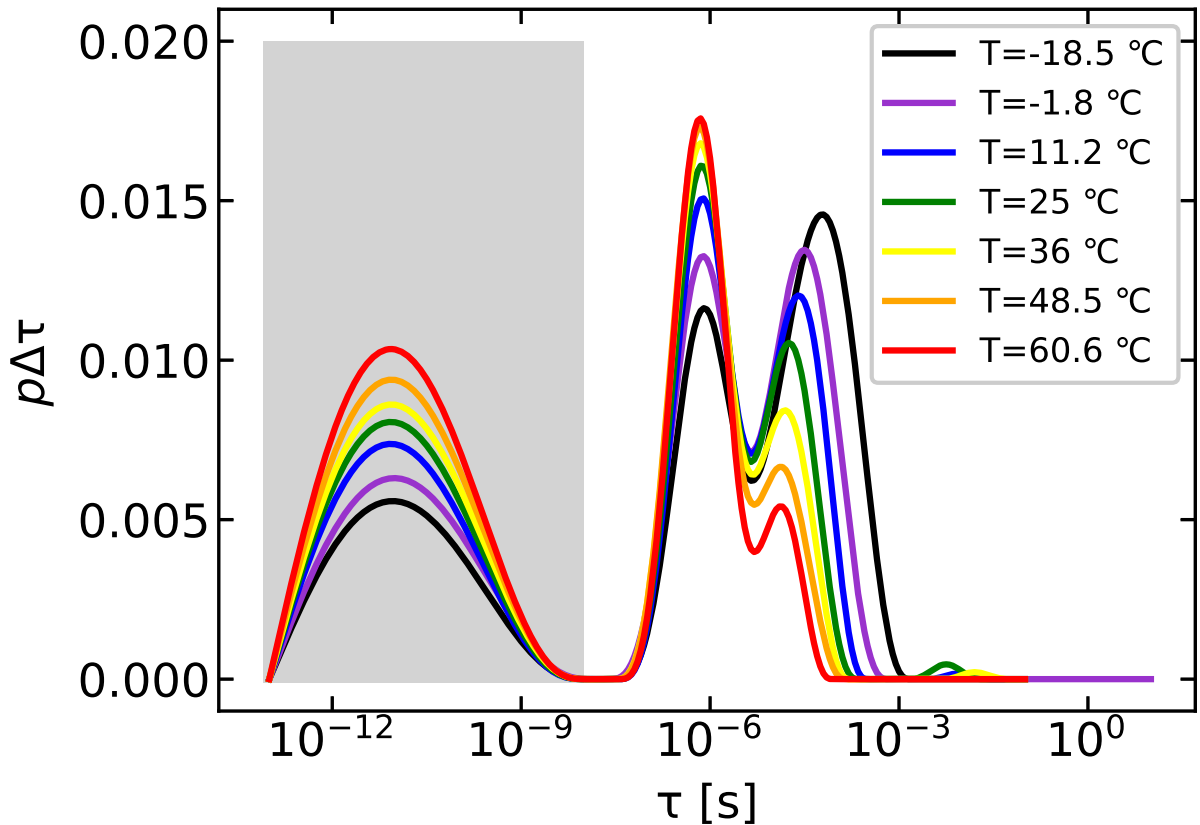


Рисунок 4.27 — Функции распределения времён релаксации для «центрифугированного» образца, вычисленные методом численного обращения кривых $\chi_0(\nu, T)$. Каждая кривая усреднена по 200 различным значениям параметра регуляризации $\alpha \in (10^4, 10^7)$. Серая область значений недостоверна из-за отсутствия экспериментальных измерений $\chi_0(\nu, T)$ при $\nu > 200$ кГц.

мов релаксации, значительное увеличение одной фракции приводит к изоляции максимумов на диаграммах вероятности.

Известно, что изменение температуры вызывает переход между неелевским и броуновским механизмами релаксации [332]; реализуется механизм релаксации с наименьшим временем. Повышение температуры «центрифугированного» образца приводит к увеличению максимума в области $\sim 10^{-7}$ с и уменьшению максимума в области $\sim 10^{-5}$ с, что означает увеличение количества частиц с неелевской релаксацией при росте температуры. Для центрифугированного образца оценка размеров отдельных частиц была проведена путем анализа функции распределения временной релаксации при температуре $T = 60.6$ С. Предполагалось, что размеры неелевских и броуновских одиночных частиц описываются стандартным логарифмически нормальным распределением. Параметры распределения были взяты такими, чтобы времена релаксации этих частиц соответствовали распределению центрифугированного образца при

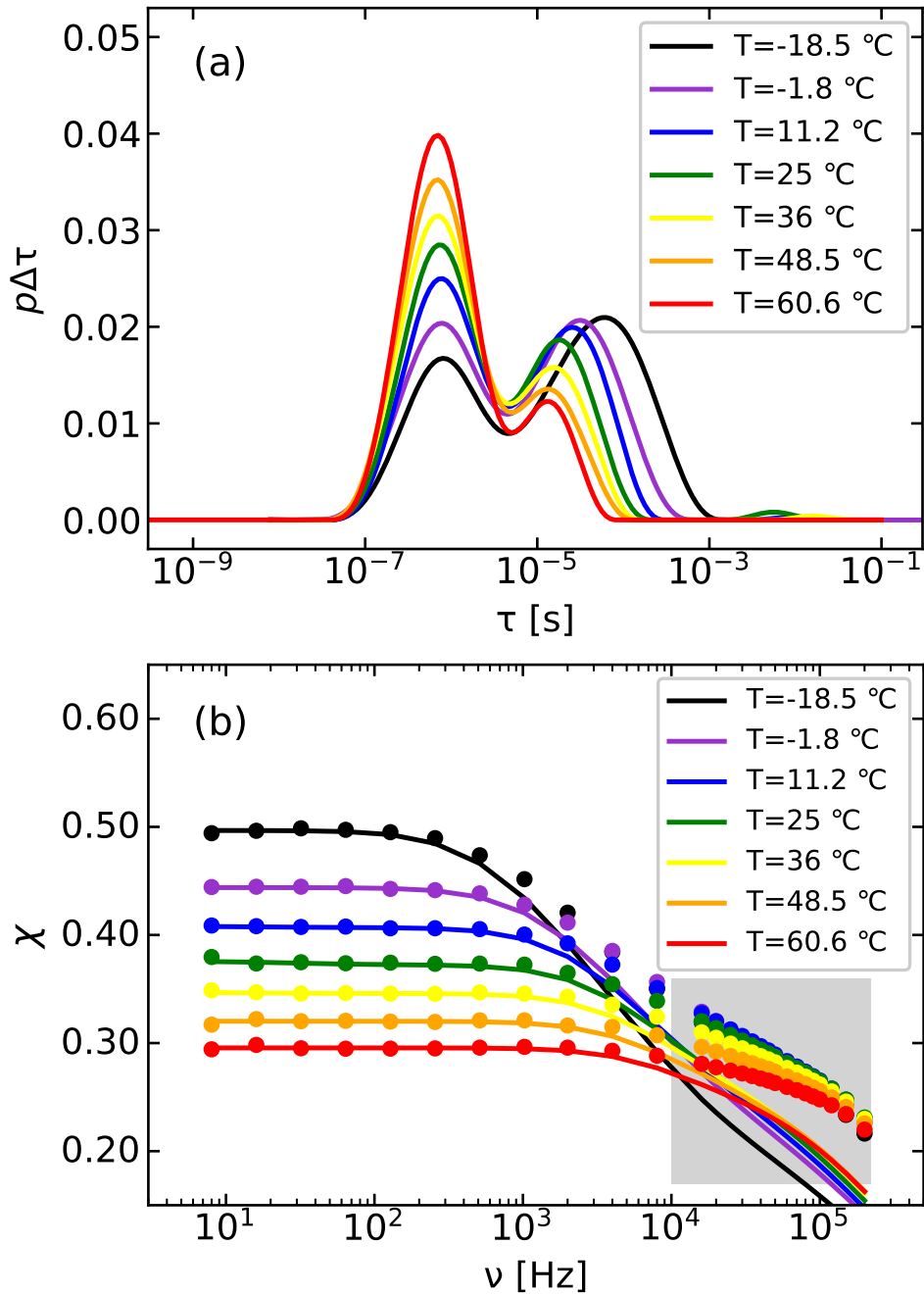


Рисунок 4.28 — (a) - Функция распределения времени релаксации магнитного момента для центрифугированного образца без «серой зоны» в области $\tau < 10^{-10}$ с; (b) - модуль динамической восприимчивости «центрифугированного» образца: точки - экспериментальные данные; сплошные линии - расчёт. Серым цветом (b) обозначена частотная область, которая дает информацию о времени релаксации магнитного момента $\tau < 10^{-10}$ с.

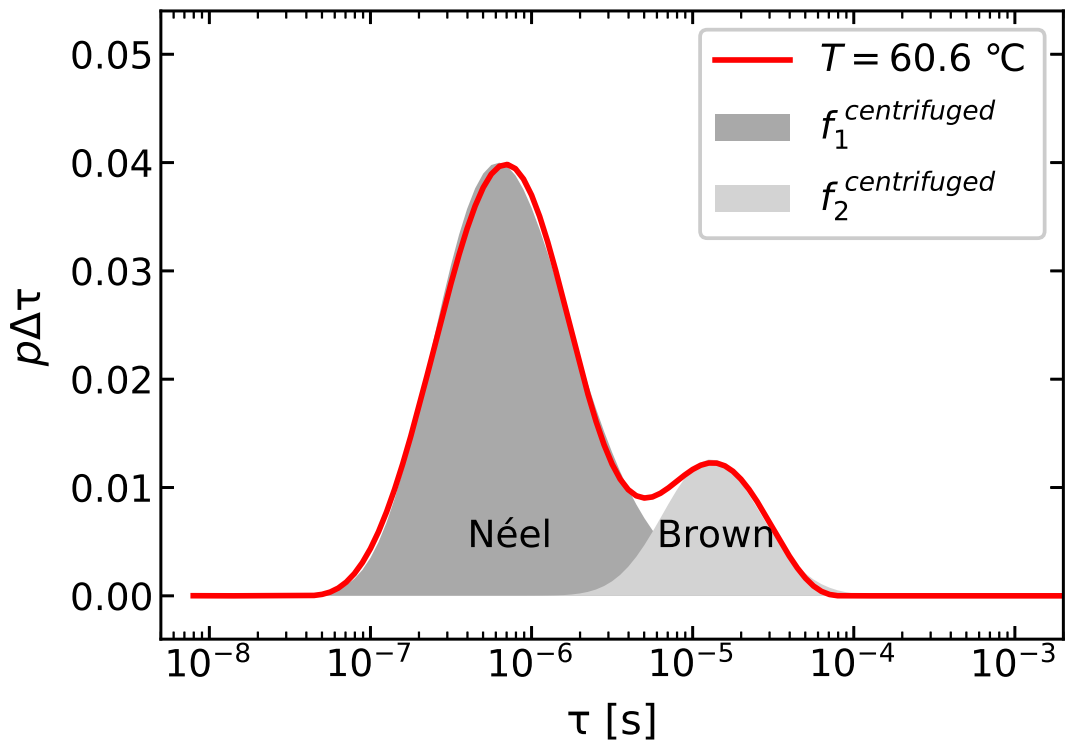


Рисунок 4.29 — Функция распределения времени релаксации магнитного момента для «центрифугированного» образца при $T = 60.6$ С. Максимумы в окрестности $\sim 10^{-7}$ с и $\sim 10^{-5}$ с аппроксимированы логнормальными функциями распределения для неелевских и броуновских частиц $f_1^{centrifuged}$ ($\epsilon = 16.8$ нм, $s = 0.05$) и $f_2^{centrifuged}$ ($\epsilon = 34$ нм, $s = 0.26$), соответственно.

температуре $T = 60.6$ С. Результаты приведены на Рис. 4.29. Средний диаметр неелевских и броуновских одиночных частиц составил $\langle x_n \rangle = 16$ нм и $\langle x_b \rangle = 35$ нм, соответственно. Следует отметить, что, в отличие от образца «DLA», результаты численного обращения, полученные для «центрифугированного» образца, прекрасно аппроксимируются распределениями временной релаксации неелевских и броуновских одиночных частиц, что еще раз подтверждает отсутствие агрегатов в «центрифугированном» образце.

4.4 Выводы

Получены новые знания о структуре, магнитных свойствах и дисперсном составе магнитных жидкостей, претерпевающих магнито- и температурно-управляемый фазовый переход первого рода вида «газ - жидкость». Обобщая материал текущей главы, можно сформулировать следующие выводы:

1. Создана оригинальная экспериментальная установка для исследования магнитоуправляемого фазового перехода в магнитной жидкости, в которой использован модифицированный шпирен-метод фоторегистрации света, рассеянного на капельных агрегатах.

2. Экспериментально доказано, что в полидисперсных магнитных жидкостях фазовый переход при фиксированной температуре вида «газ - жидкость» происходит в широком диапазоне магнитных полей, ограниченном точками на кривых, аналогичных кривым вадоруса и ликвидуса для многокомпонентных жидкостей.

3. Показана недостаточность стандартных параметров магнитодипольных взаимодействий и Ланжевена для описания температурной зависимости магнитоуправляемого фазового перехода в магнитных жидкостях.

4. Предложен модифицированный параметр Ланжевена для капельных агрегатов, определяемый через температурозависимые средний магнитный момент и ширину распределения частиц по размерам в конденсированной фазе, с использованием которого построена универсальная кривая «ликвидуса» для всех исследованных образцов магнитных жидкостей.

5. С использованием пакета программ Spartan численно определена энергия ковалентной и водородной связей, образующихся между молекулами жирных кислот и поверхностью магнетита.

6. Экспериментально показано, что в магнитной жидкости вида «магнетит - олеиновая кислота - жидкие углеводороды» присутствует заметная (несколько процентов) доля молекул олеиновой кислоты, присоединённых к частицам посредством слабой водородной связи. Этот результат косвенно подтверждает гипотезу о существовании дефектов защитных оболочек частиц, объясняет причину появления наноразмерных квазисферических агрегатов и обратимость агрегирования.

7. Экспериментально подтверждено, что технологическая операция прогрева магнитной жидкости вида «магнетит - олеиновая кислота - жидкие углеводороды» до 100 С на финальной стадии химического синтеза, предложенная проф. Е. Е. Бибином, существенно повышает её коллоидную стабильность благодаря замене слабых водородных связей на ковалентные.

8. С использованием механического центрифугирования и магнитной сепарации синтезирован образец МЖ, демонстрирующий обратимый темпе-

ратурно-управляемый фазовый переход вида «газ - жидкость» в нулевом магнитном поле и диапазоне температур, близких к комнатной (от 23 С до 36 С).

9. Методом регуляризованного числового обращения экспериментальных кривых статической намагниченности и динамической начальной восприимчивости определено распределение магнитных моментов и времён их релаксации, соответственно. Тем самым продемонстрирована новая возможность описать магнитный отклик любой магнитной жидкости с произвольной функцией распределения и эволюционирующей микроструктурой.

Глава 5. Поверхностное натяжение и неустойчивость Плато-Рэлея капельных агрегатов в нулевом магнитном поле

Ранее в главе 3 было показано, как поверхностное натяжение σ капельных агрегатов влияет на гидродинамику магнитных жидкостей: численное моделирование концентрационной конвекции без учёта σ приводило к заведомо некорректным результатам. Предлагаемая глава посвящена экспериментальному исследованию температурной зависимости межфазного натяжения $\sigma(T)$ конденсированной фазы (капельных агрегатов) в МЖ, претерпевающих магнитоуправляемый фазовый переход первого рода вида «газ - жидкость».

Первоначальной целью исследования было экспериментальное определение критической температуры T_c , при которой исчезает граница раздела «жидкой» и «газообразной» фаз в МЖ ($\sigma(T_c) = 0$ Н/м), но экспериментальная установка позволяла проводить измерения только в относительно узком диапазоне T от 15 С до 80 С, поэтому критическая температура не была достигнута. Однако, неожиданно для автора диссертации, численная обработка экспериментальных измерений выявила аномальное (по сравнению с обычными однокомпонентными жидкостями) поведение функции $\sigma(T)$ для всех исследованных образцов МЖ: капли конденсированной фазы при высоких T демонстрировали более высокую $\sigma(T)$, чем капли, конденсированные при низких T . Предлагаемая глава диссертации посвящена описанию, верификации и обоснованию этого аномального явления.

Результаты, описанные в этой главе, были получены автором в 2018-2019 гг. и полностью опубликованы в журнальных статьях [333] (Web of Science Q1), [334] (Scopus Q2, Web of Science Q3), [335] (Scopus), [336] (Web of Science Q1).

5.1 Расчётные характеристики капельных агрегатов

В предыдущей главе диссертации подробно объяснялось, что конденсированная «жидкая» фаза в МЖ существенно отличается от исходного образца не только объёмной концентрацией магнетита φ , но и дисперсным составом

(далее по-прежнему будут исследоваться МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин», поскольку именно такие среды использовались в лабораторном эксперименте). Эти отличительные особенности «жидкой» фазы объясняются полидисперсностью МЖ: типичный диаметр коллоидных частиц x_s колеблется в диапазоне 3...30 нм, а диаметр, усредненный по ансамблю частиц $\langle x \rangle \approx 10$ нм. При этом «жидкая» фаза формируется в основном крупными частицами (x_{II} колеблется от 10 до 30 нм и $\langle x_{II} \rangle \approx 20$ нм соответственно). Такие крупные частицы немногочисленны - их объёмная доля составляет около 2...5 % от всех коллоидных частиц в исходном образце МЖ, однако роль этой крупной фракции очень важна, поскольку средние магнитные моменты коллоидных частиц в исходном образце $\langle m \rangle$ и «газообразной» фазе $\langle m_I \rangle \approx \langle m \rangle$ с одной стороны, и в «жидкой» фазе с другой, отличаются на порядок $\langle m_{II} \rangle \sim 10\langle m \rangle$, потому что $m \propto x_m^3$. По этой причине малая (объёмная) доля крупных частиц способна существенно изменить начальную восприимчивость, коллоидную стабильность и другие макроскопические характеристики МЖ.

Магнитоуправляемый ФП приводит к появлению конденсированной фазы, на поверхности которой возникает межфазное натяжение. Похожее явление наблюдается в обычных однокомпонентных жидкостях, обладающих (в контексте этого исследования - большим) поверхностным натяжением на границе раздела «жидкость - воздух» ($\sigma \sim 10^{-2}$ Н/м при комнатной температуре), природа которого объясняется межмолекулярными силами притяжения. Однако отличия этих явлений столь же существенны, как и их сходство.

Первое отличие состоит в том, что σ на поверхности капельного агрегата в МЖ на 4...5 порядков меньше ($\sigma \sim 10^{-7} \dots 10^{-6}$ Н/м при комнатной температуре и малой напряженности поля $\mathfrak{H} \sim 10^2$ А/м) [337], чем на границе «магнитная жидкость - воздух» ($\sigma \sim 10^{-2}$ Н/м) или на границе между двумя несмешивающимися МЖ ($\sigma \sim 10^{-3}$ Н/м). В работе [338] описываются экспериментальные измерения σ на плоской горизонтальной поверхности МЖ как функции тангенциального однородного поля \mathfrak{H} . Например, образец МЖ на основе керосина с массовой концентрацией магнетита 28.1 % продемонстрировал $\sigma \approx 0.026$ Н/м при $\mathfrak{H} = 0$ А/м и $\sigma \approx 0.027$ Н/м при $\mathfrak{H} = 200$ кА/м на границе раздела «МЖ - воздух». Рост на 2...4 % $\sigma(\mathfrak{H})$ при $\mathfrak{H} \sim 10^5$ А/м объясняется [338] диполь-дипольным взаимодействием коллоидных частиц [339]. Приращение $\Delta\sigma \sim 10^{-3}$ Н/м с практической точки зрения бесполезно. Этот малый эффект можно не учитывать в технических устройствах, использующих МЖ,

- к такому выводу пришли коллеги из БНТУ (г. Минск, Беларусь) [170]. Однако существует исключение, когда $\Delta\sigma \sim 10^{-3}$ Н/м является существенным, - это как раз случай ФП в МЖ, поскольку жидкость-носитель в капельных агрегатах и в окружающей их «газообразной» фазе одинакова и межмолекулярные силы притяжения скомпенсированы. В этом случае диполь-дипольное притяжение частиц остается единственным физическим механизмом, создающим межфазное поверхностное натяжение.

Вторым существенным отличием является температурное поведение $\sigma(T)$. Хорошо известно, что обычные однокомпонентные жидкости демонстрируют убывающую зависимость $\sigma(T)$, поскольку тепловое движение конкурирует с межмолекулярным притяжением, и при критической температуре T_C граница раздела между жидкостью и её паром полностью исчезает $\sigma(T_C) = 0$. Как будет показано в настоящей главе диссертации, поведение $\sigma(T)$ у капельных агрегатов в МЖ намного сложнее, потому что «жидкая» фаза меняет свой дисперсный состав $f_a(x, \Theta)$ в зависимости от температуры и объёмной доли магнетита φ (последняя зависит от приложенного поля).

Методика вычисления дисперсного состава «газообразной» $f_I(x, \Theta)$ и «жидкой» $f_{II}(x, \Theta)$ фаз при заданной T , была описана в предыдущей главе диссертации, поэтому ниже без дополнительных пояснений приведём формулы *нормированных* функций распределения частиц в каждой из фаз

$$\begin{aligned} \tilde{f}_I(x, \Theta) &= f(x) \exp \left[-\Theta \left(\frac{x}{x_0} \right)^\gamma \right] = \frac{x^\alpha \exp \left[-\frac{x}{x_0} - \Theta \left(\frac{x}{x_0} \right)^\gamma \right]}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha + 1)}, \\ \tilde{f}_{II}(x, \Theta) &= f(x) - \tilde{f}_I(x, \Theta), \\ P_a(\Theta) &= \int_0^{+\infty} \tilde{f}_{II}(x, \Theta) dx, \\ f_{II}(x, \Theta) &= \frac{\tilde{f}_{II}(x, \Theta)}{P_a(\Theta)}, \quad f_I(x, \Theta) = \frac{\tilde{f}_I(x, \Theta)}{1 - P_a(\Theta)}. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Добавим необходимую информацию об экспериментальной кривой намагничивания $M(H)$ «жидкой» фазы и особенности её вычисления. Благодаря высокой концентрации φ и особенностям дисперсного состава, кривая $M(H)$ капельных агрегатов демонстрирует быстрый рост и насыщение уже при малых (≈ 1 кА/м) значениях напряженности магнитного поля (см. Рис. 5.1). Рассчитать кривую $M(H)$ можно, если определена в явном виде функция распределения частиц по размерам $f_{II}(x, \Theta)$. Следующая система уравнений [28], [63] использовалась для

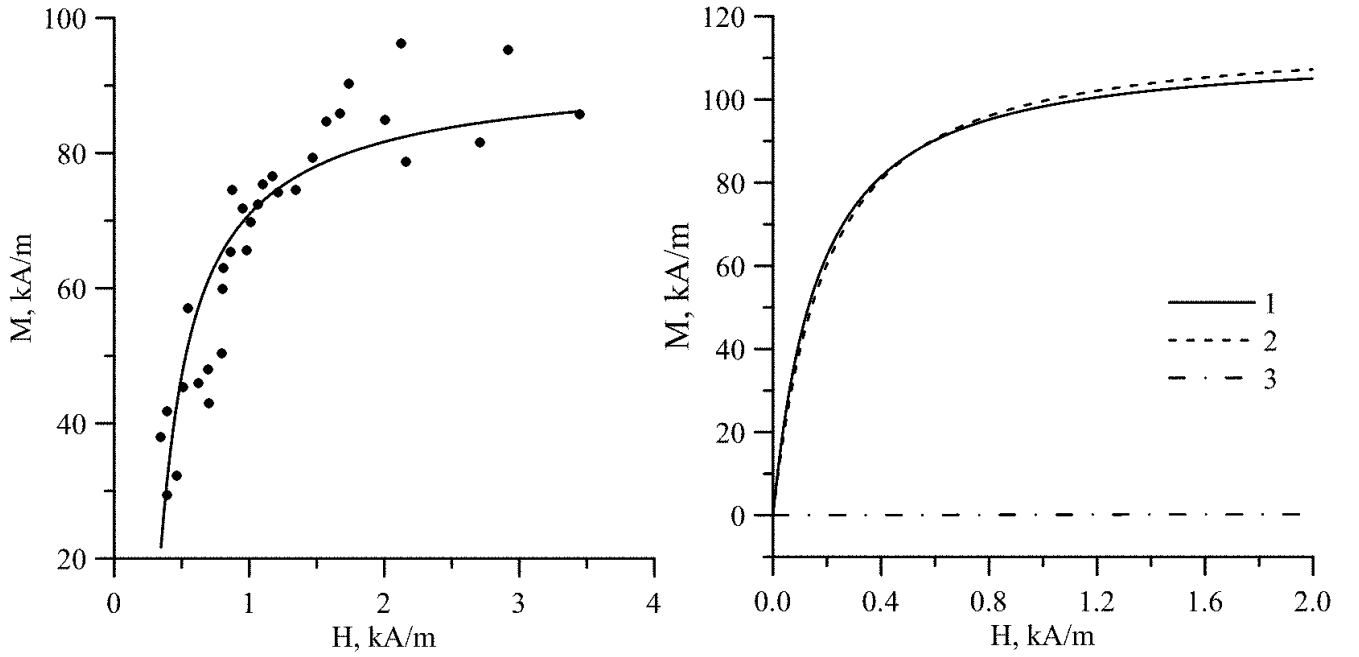


Рисунок 5.1 — Кривые намагничивания $M(H)$ капельных агрегатов. Слева: точки - эксперимент (восстановлены по данным [119] с помощью «Graph2Digit 0.7.1b»), сплошная линия - функция Ланжевена. Справа: вычисленная $M(H)$ образца № 4 (см. Рис. 4.11). Кривые 1 и 2 вычислены при 19.5 С и 75.0 С, соответственно; кривая 3 - $M(H)$ «газообразной» фазы при 19.5 С.

расчета намагниченности M капельного агрегата с размагничивающим фактором ϱ при температуре T во внешнем магнитном поле \mathfrak{H}

$$M = n \int_0^{+\infty} m(x) L(\xi_e) f_{II}(x, \Theta) dx, \quad \xi_e = \frac{\mu_0 m H_e}{k_b T},$$

$$H_e = H + \frac{M_L}{3} \left[1 + \frac{1}{48} \frac{dM_L}{dH} \right], \quad (5.2)$$

$$M_L = n \int_0^{+\infty} m(x) L(\xi) f_{II}(x, \Theta) dx, \quad \xi = \frac{\mu_0 m H}{k_b T},$$

$$H = \frac{\mathfrak{H}}{1 + \varrho(\mu_{II}/\mu_I - 1)}, \quad (5.3)$$

$$\mu_I = 1 + \chi_I, \quad \mu_{II} = 1 + \chi_{II},$$

где χ_I и χ_{II} - магнитные восприимчивости соответствующих фаз, а числовая плотность частиц $n = N/V$

$$n = \frac{NV_0}{VV_0} = \frac{\varphi_{II}}{V_0},$$

где $\varphi_{II} \approx \pi/6$ приближенно равно коэффициенту упаковки простой кубической решетки [337], [340], и V_0 - средний объём одной частицы

$$\langle V_0 \rangle = \left\langle \frac{\pi d_h^3}{6} \right\rangle = \frac{\pi}{6} \int_0^{+\infty} (x + 2(\delta + l))^3 f_{II}(x, \Theta) dx. \quad (5.4)$$

Далее по умолчанию используются значения $\delta = 0.8$ нм, $l = 2.1$ нм. Восприимчивость χ_I в (5.3) для «газообразной» фазы рассчитывается согласно (5.1) по аналогии с (5.2).

Кратко зафиксируем основное для понимания материала главы. Во-первых, у нас есть экспериментально проверенная методика [119], позволяющая вычислять дисперсный состав капельных агрегатов при заданной температуре T и рассчитать его $M(H)$. Во-вторых, повышение T приводит к увеличению диполь-дипольных межчастичных взаимодействий внутри капельных агрегатов из-за увеличения среднего магнитного момента $\langle m_{II} \rangle$ коллоидных частиц внутри них (см. смещение максимума на кривых 3 и 4 на Рис. 4.11). Увеличение диполь-дипольных взаимодействий внутри «жидкой» фазы изменяет поверхностное натяжение $\sigma(T)$ капельных агрегатов, потому что природа $\sigma(T)$ объясняется этим межчастичным притяжением.

5.2 Типовое экспериментальное исследование поверхностного натяжения капельных агрегатов

Изначально было принято решение воспользоваться стандартным подходом к исследованию поверхностного натяжения, придуманного в 1980-е гг. для исследования капель МЖ, то есть границы раздела «коллоид - воздух». Как будет показано ниже, эта методика плохо подходит для исследования капельных агрегатов, однако первые качественные результаты были получены именно на этой (первой) установке, изображённой на Рис. 5.2. Стеклоянная термостатированная ячейка Хеле-Шоу располагалась горизонтально внутри катушек Гельмгольца. Однородное внешнее магнитное поле вызывало ФП в тонком (≈ 0.1 мм) слое МЖ. Капли конденсированной фазы вытягивались вдоль линий магнитного поля (Рис. 5.2). Процесс образования и вытягивания капельных агрегатов наблюдался с помощью видеокамеры Levenhook C130, встроенной в

головку инструментального микроскопа БМИ. Температура МЖ контролировалась водяным термостатом MLW УН в диапазоне 15...90 С. Температура МЖ измерялась с помощью двух медь-константановых термопар. Оба спая первой термопары были помещены внутрь образца для измерения неоднородности температуры ΔT вдоль слоя жидкости. Горячий спай второй термопары был помещен в образец МЖ, а холодный спай - в тающий лед для измерения температуры образца T . Из-за теплового излучения от измерительной ячейки и трубок термостата, а также других тепловых потерь, температура T внутри образца отличалась от температуры, заданной регуляторами термостата. Таким образом, пара значений T и ΔT позволяла контролировать, достигнуто ли стационарное состояние или продолжается нагрев/охлаждение.

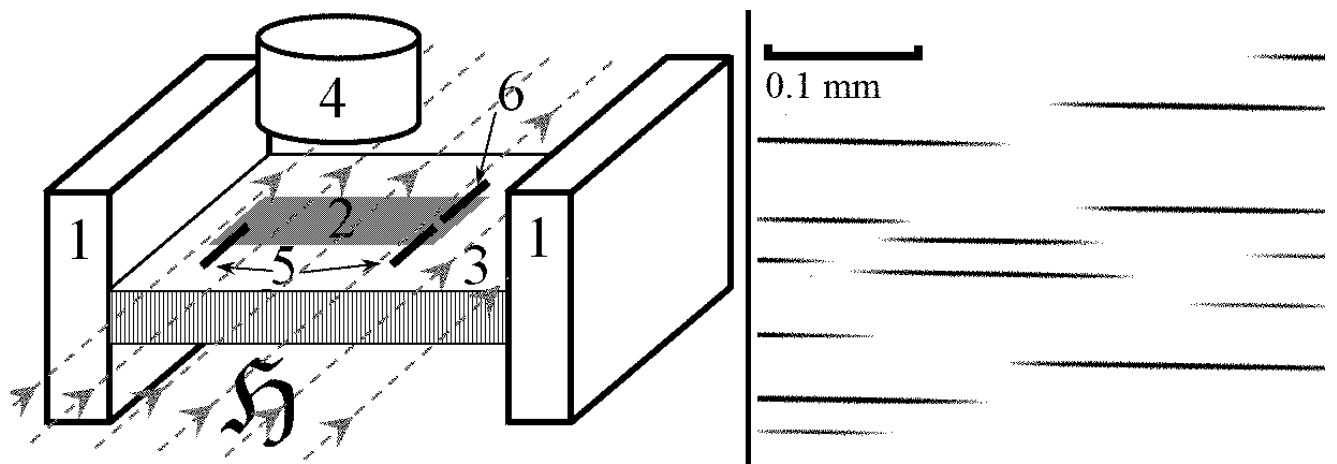


Рисунок 5.2 — Схема установки (слева): 1 - латунные теплообменники, 2 - покровное стекло, сдавливающее проволочную рамку с МЖ внутри, 3 - толстая стеклянная пластина, 4 - инструментальный микроскоп с видео камерой, \mathfrak{H} - магнитное поле катушек Гельмгольца (на рисунке не показаны), 5 - холодный и горячий спаи первой термопары, 6 - горячий спай второй термопары. Фото капельных агрегатов (справа), вытянутых вдоль линий магнитного поля.

В экспериментах использовались четыре разбавленных (объемная доля магнетита $\varphi \approx 0.02$) образца МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин», приготовленных стандартным методом химического осаждения. Каждый образец испытывался в ходе следующей процедуры: сначала в нулевом поле $\mathfrak{H} = 0$ температура образца устанавливалась на новое значение T_i , начиная от ≈ 18 С, с шагом по ≈ 20 С. При каждом фиксированном значении T_i образец наблюдался для нескольких фиксированных значениях напряженности внешнего магнитного поля \mathfrak{H}_i . Каждое увеличение напряженности поля

приводило к последовательному удлинению капельных агрегатов в направлении, параллельном силовым линиям поля. Исследуемый образец при заданных (T_i, \mathfrak{H}_i) снимался видеокамерой для дальнейшей обработки изображений. Когда капельные агрегаты становились крупными настолько, что превышали поле зрения камеры, магнитное поле снова отключалось, а температура повышалась и фиксировалась до следующего значения T_{i+1} . Обычно системе требовалось около 1 часа для достижения термодинамического равновесия после повышения температуры и около 15 минут для релаксации формы каплевидных агрегатов после увеличения напряженности поля \mathfrak{H}_i . Дополнительно отметим, что магнитокалорический эффект в МЖ слишком мал [341], чтобы повлиять на температурный режим термостатированной измерительной ячейки. После окончания эксперимента каждый снимок ячейки Хеле-Шоу (как на Рис. 5.2, справа) при фиксированной паре значений (T_i, \mathfrak{H}_i) обрабатывался для измерения равновесной формы капельного агрегата (от 5 до 8 штук на 1 кадре).

Расчет межфазного натяжения σ капельных агрегатов проводился по стандартной методике, предложенной в работах [337], [342], [343]. Единственной отличительной особенностью текущей главы диссертации от работ, цитированных выше, является использование реальной функции распределения частиц по размерам и реальной кривой намагниченности капельных агрегатов (Рис. 5.1). В [337] [342], [343] гранулометрические и магнитные свойства капельных агрегатов значительно недооценены. Эта методика основана на анализе формы капельного агрегата, квазиравновесное термодинамическое состояние которого описывается подходящим термодинамическим потенциалом - свободной энергией \tilde{F} [194]. Существенным термодинамическим свойством \tilde{F} является то, что изменение этого потенциала равняется работе, совершаемой магнитным полем над телом при постоянных источниках поля. В состоянии термодинамического равновесия $d\tilde{F} = 0$. Если внешнее магнитное поле \mathfrak{H} однородно

$$d\tilde{F} = -S_e dT + \zeta dN_p - M_a d\mathfrak{H} + \sigma dS, \quad (5.5)$$

где S_e - энтропия, ζ - химический потенциал, N_p - число частиц внутри агрегата с площадью поверхности S и полным магнитным моментом M_a . Термодинамическое равновесие между «жидкой» и «газообразной» фазами в изотермических условиях ($dT = 0$) достигается при равенстве осмотического давления и химического потенциала внутри и снаружи капельного агрегата ($\zeta_I = \zeta_{II}$). При

этом общее число частиц, присоединяющихся и покидающих агрегат в единицу времени, равно нулю $dN_p = 0$ и форма агрегата зависит от конкуренции между его магнитной E_M и поверхностной E_S энергиями, а уравнение (5.5) может быть записано как

$$\left[\frac{\partial(E_M + E_S)}{\partial \epsilon} \right]_{V_a = \text{const}} = 0, \quad (5.6)$$

где ϵ - эксцентриситет эллипсоидальной капли с объёмом V_a , поскольку форма капельных агрегатов очень близка к эллипсоиду вращения. Энергии E_M , E_S для эллипсоидальной капли имеют вид

$$\begin{aligned} E_S &= \sigma S = \sigma 2\pi a^2 k(k + \epsilon^{-1} \sin^{-1} \epsilon), \\ E_M &= -\frac{\mu_0 V_a \mathfrak{H}^2}{2} \frac{\mu_{II}(\mu_{II} - \mu_I)}{\mu_I + \varrho(\mu_{II} - \mu_I)}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

где ϱ - размагничивающий фактор эллипсоида с отношением полуосей $k = a/b$, соответственно.

Обсудим вопрос применимости (ограниченности) этой теории и системы уравнений (5.6), (5.7). Формула (5.7) для магнитостатической энергии E_M справедлива только для среды с линейным законом намагничивания, т.е. значения (M, H) должны находиться на линейном участке кривой Рис. 5.1 (справа). Если это условие нарушается, то магнитостатическая энергия должна быть рассчитана с учетом реального (нелинейного) закона намагничивания для «жидкой» $M_{II}(H)$ и «газообразной» $M_I(H)$ фаз [194]

$$\begin{aligned} E_M &= -\mu_0 \int_0^{V_a} \left(\int_0^{\mathfrak{H}} (M_{II}(H, T_i) - M_I(H, T_i)) d\mathfrak{H} \right) dV, \\ H &= \frac{\mathfrak{H}}{1 + \varrho(\mu_{II}/\mu_I - 1)}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

В случае линейного закона $M_{II} = \chi_{II} H$, $M_I = \chi_I H$ формула (5.8) совпадает с (5.7), однако очевидно, что характерным значениям напряжённости магнитного поля (> 1 кА/м), когда имеет место ФП, соответствует существенно нелинейный участок кривой $M_{II}(H)$.

Результаты первого (типового) исследования. Эксперименты проводились с теми же 4 тестовыми образцами МЖ, гранулометрические параметры которых приведены в Таблице 2. Напомним, что первый образец был специально

синтезирован к.х.н. Арефьевым И. М. с рекордно широкой функцией распределения частиц $f(x)$ для совместной работы с д.ф.-м.н. Лебедевым А. В. [344], а автор диссертации впоследствии воспользовался этим образцом в своих целях. Другие три образца представляли собой типовые МЖ, изначально синтезированные для использования в технических устройствах. Все образцы демонстрировали индуцированный полем ФП и были протестированы в соответствии со стандартной, описанной выше методикой. Сначала были рассчитаны зависимости $\sigma(H, T)$ для каждого образца в соответствии с экспериментальными наблюдениями в рамках модели линейного закона намагничивания (5.7) (Рис. 5.3). Для проверки применимости этого подхода все исследуемые образцы были снабжены соответствующими кривыми намагничивания $M(H)|_{T_i}$, рассчитанными при заданных температурах T_i . Все графики на Рис. 5.3 показывают, что только несколько первых точек являются надёжными, а остальные - заведомо неправильными. Так, образцы № 2, 3 вообще не имеют надёжных точек, потому что они обнаруживают ФП при относительно высоких значениях напряженности поля, которые находятся вне линейных участков кривых намагниченности $M(H)$. Еще одно дискуссионное свойство данных, представленных на Рис. 5.3, - это очевидное завышение коэффициента σ в высоких полях из-за применения высокой начальной восприимчивости капельных агрегатов $\chi_{II}|_{H \rightarrow 0} \sim 10^3$ ($\chi_I|_{H \rightarrow 0} \sim 0$) в формуле (5.7) и степенного закона полевой зависимости $E_M \sim \mathfrak{H}^2$.

Аналогичные расчеты (см. Рис. 5.4) были выполнены повторно с использованием реального (нелинейного) закона намагничивания (5.8). Как видно, значения в сильных полях $\sigma(H, T) \sim 10^{-4} \dots 10^{-3}$ Н/м на порядок меньше предыдущих вычислений (Рис. 5.3), что качественно и количественно совпадает с данными [338]. Важной особенностью обоих наборов данных (Рис. 5.3, 5.4) является возрастающий, иногда - немонотонный, характер зависимостей $\sigma(H, T)$.

Указанные проблемы: явное завышение (переоценка) $\sigma(H, T)$, возрастающий характер зависимости и немонотонность, - не могут быть объяснены только диполь-дипольным межчастичным притяжением. Ниже предложено несколько причин, почему результаты, полученные первым (стандартным) методом, являются качественными, а не количественными.

Замечание № 1. Использованные модели не учитывают силы Ван-дер-Ваальса и их влияние на ФП. Типичные оценки энергии Ван-дер-Ваальса U_{vdw} показывают, что при высоких температурах $T \approx 100$ С U_{vdw} может превышать

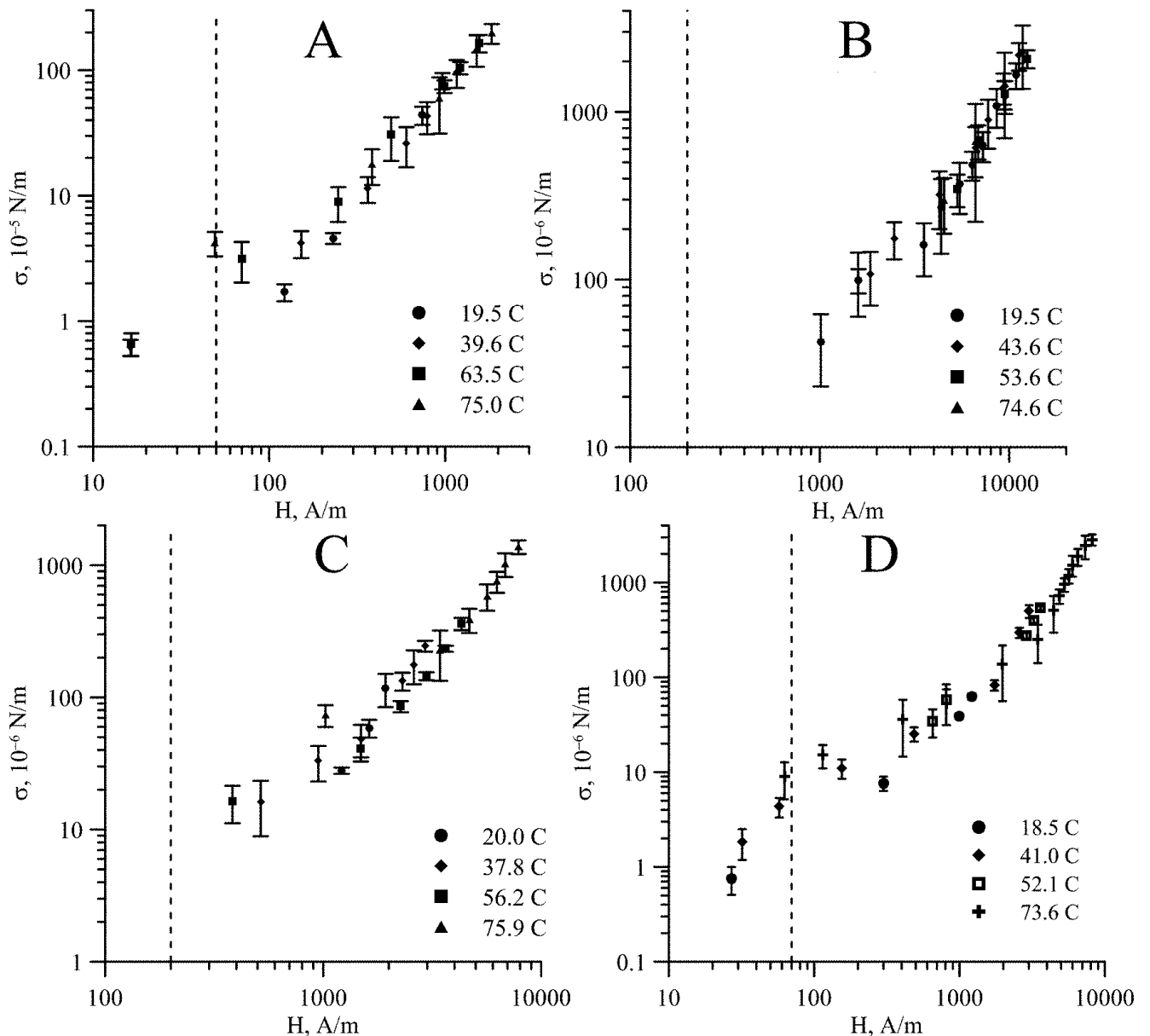


Рисунок 5.3 — Поверхностное натяжение капельных агрегатов $\sigma(H, T)$ для образцов МЖ № 1 (А), 2 (В), 3 (С), 4 (D), вычисленное для нереальных (линейных) кривых $M(H)$. H - напряженность поля внутри агрегатов. Вертикальная штриховая линия - это граница: к точкам слева линейный подход применим, а справа - заведомо ошибочен.

тепловую энергию $k_b T$, если частицы достаточно крупные ($x_m > 25$ нм), а такие частицы предположительно присутствуют во всех исследованных образцах (см. Рис. 4.11). Оба механизма межчастичного притяжения (с диполь-дипольным) взаимно усиливают друг друга: индуцированный полем ФП собирает самые крупные частицы вместе в капли конденсированной фазы, а силы Ван-дер-Ваальса дополнительно увеличивают межчастичное притяжение внутри капель. Этот эффект игнорируется в (5.6), но можно предположить, что введе-

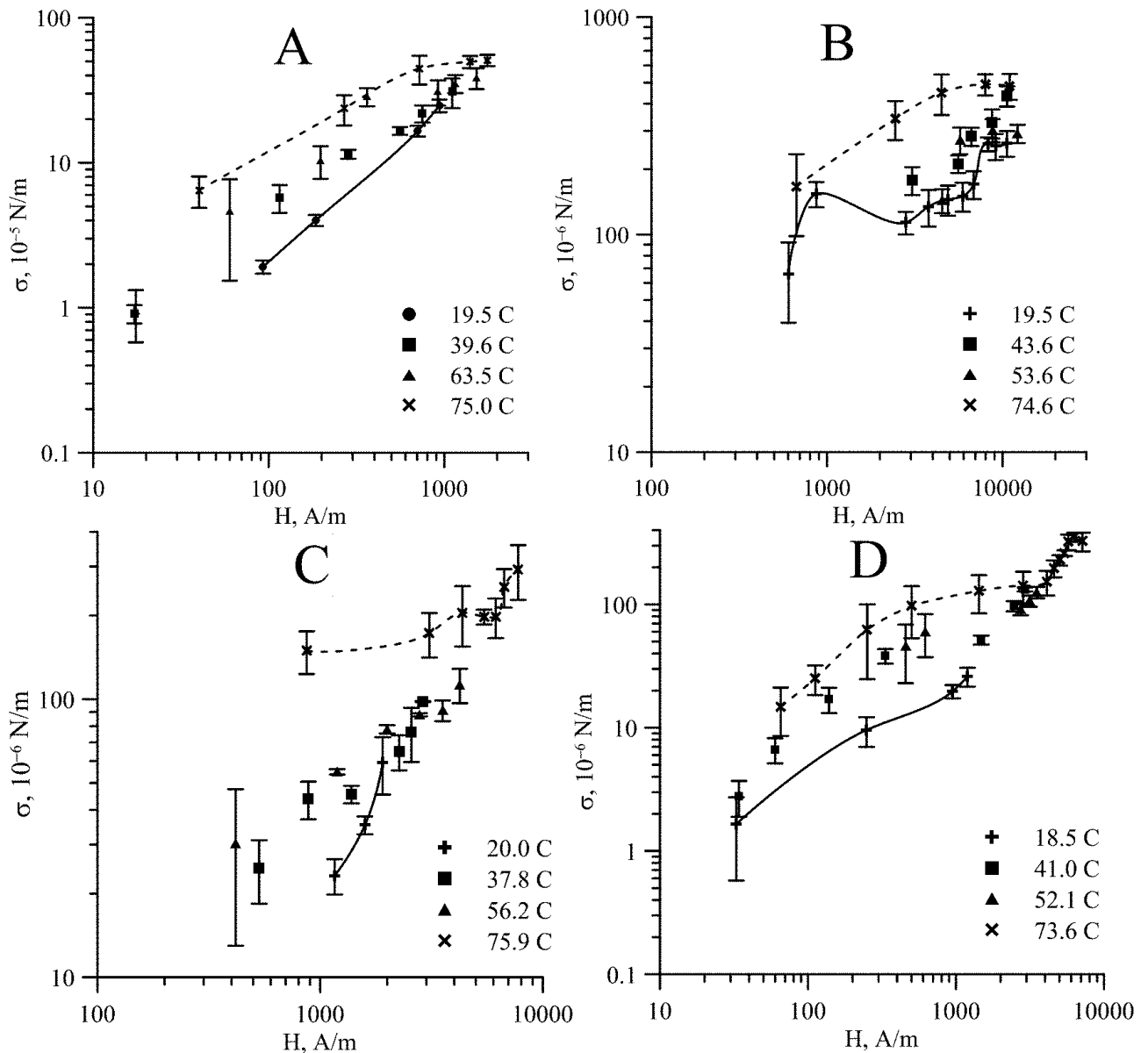


Рисунок 5.4 — Межфазное натяжение на границе «капельный агрегат - окружающая жидкость» $\sigma(H, T)$ для образцов МЖ № 1 (А), 2 (В), 3 (С), 4 (D), вычисленное для реальных (нелинейных) кривых $M(H)$. Сплошная и штриховая линии - сплайн-интерполяции точек, вычисленных для минимальной и максимальной температуры, соответственно.

ние U_{vdw} в сумму $(E_M + E_S + U_{vdw})$ уменьшит влияние E_S на баланс энергии и тем самым понизит эффективное межфазное натяжение. Кроме того, конкуренция этих 3-х взаимодополняющих механизмов (каждый из которых нелинейно зависит от дисперсного состава МЖ), возможно, способна объяснить немонотонное поведение эффективного межфазного натяжения на Рис. 5.4.

Замечание № 2. Коэффициент σ зависит от напряженности поля H - современные интерферометрические эксперименты [345] подтверждают ранние

(более грубые) данные [338]: в поле $H \sim 1$ кА/м, ортогональном плоской горизонтальной поверхности «МЖ - воздух», поверхностное натяжение изменяется на $\Delta\sigma \sim 10^{-4}$ Н/м. Очевидно, что H не является однородным вблизи поверхности капельного агрегата из-за размагничивающего поля последнего. Однако формула (5.7) предполагает, что σ постоянна на всей поверхности агрегата.

Замечание № 3. Равновесная форма капельного агрегата предполагается эллипсоидальной, однако известно, что эта форма веретенообразная [242] (во втором приближении описывается двумя эллипсоидами). Это предположение не критично для исследований макроскопических капель МЖ (расположенных на твердой или жидкой подложке), демонстрирующих относительно небольшое удлинение (аспектное отношение полуосей эллипсоида $a_r \approx 5$), но оно существенно для капельных агрегатов с $a_r \sim 50$ (см. Рис. 5.1 (справа)).

Замечание № 4 (наиболее значимое) касается самой методики эксперимента [337], [342], [343]. Автор диссертации считает, что определять σ путём вытягивания капельного агрегата внешним магнитным полем некорректно. Как было показано в разделе 4.1 диссертации, ФП в МЖ имеет место для широкого диапазона магнитных полей. Увеличение поля приводит к тому, что капельный агрегат не только вытягивается, но и увеличивается в размерах. Значит, не выполняется условие $V_a = const$ в (5.6). Это обстоятельство полностью игнорируется в [337] [342], [343], потому что изначально экспериментальная методика разрабатывалась не для капельных агрегатов, а для макроскопических капель МЖ, погружённых в условиях нейтральной плавучести в несмешивающуюся немагнитную жидкость. В последнем случае, конечно, методика корректна, так как исходная капля не изменяется в объёме, а лишь деформируется. Конечно, справедливо задать вопрос: почему коллектив проф. Ж.-К. Бакри [337] не сталкивался с этими очевидными проблемами в 1980-х гг? Ответ содержится в подробностях работы [337], а так как для диссертации это принципиально важно, нам не избежать их детального обсуждения. Как описано в [337], эксперименты ставились при комнатной T с сильно концентрированными ($\varphi \approx 0.13$) ионными МЖ, изобретёнными Массартом годом ранее. Фазовый переход вызывался очень сильным полем 10^3 Гс (~ 100 кА/м), что примерно на порядок больше, чем необходимо для насыщения фазового расслоения, ведь точки кривых ликвидуса на Рис. 4.9 при комнатной $T \approx 25$ С не превышают 10 кА/м. Но самое удивительное - это то, что после выключения поля метастабильные капельные агрегаты существовали несколько дней! При этом можно было

включить маленькое поле ~ 1 кА/м и вызывать деформацию таких «конденсированных» капель, не изменяя их объёма. В опытах, описанных в предлагаемой диссертации (т.е. при $T \approx 60$ С), большинство агрегатов после выключения поля пептизировалось в течение минуты, а наиболее крупные агрегаты распались за час (было лишь одно исключение, о котором отдельно говорится ниже). Поэтому методика [337], [342], [343] не универсальна - она подходит только для «специальных» МЖ, капельные агрегаты которых пребывают в метастабильном состоянии сутками при низкой, т.е. комнатной T , а, значит, исследовать $\sigma(T)$ при высоких T таким методом заведомо невозможно.

В свете указанных замечаний, результаты на Рис. 5.3, 5.4 следует рассматривать как качественные. Однако, несмотря на все критические замечания, ясно, что эффективное межфазное натяжение капельного агрегата σ имеет тенденцию к росту с увеличением температуры: при каждой фиксированной напряженности поля H_i (см. Рис. 5.5)

$$\sigma(H_i, T_2) > \sigma(H_i, T_1) \text{ при } T_2 > T_1.$$

Этот качественный новый результат можно наблюдать как для линейного,

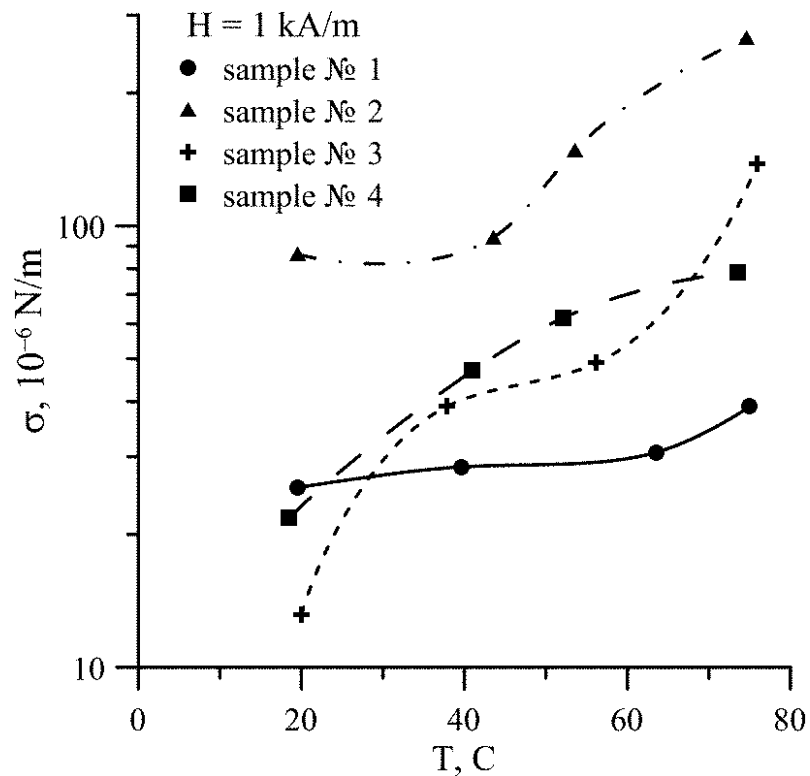


Рисунок 5.5 — Возрастающие зависимости $\sigma(T)$ при $H = 1$ кА/м для 4 испытанных образцов. Точки получены полиномиальной интерполяцией данных на Рис. 5.4, а гладкие линии - сплайн-интерполяция.

так и для нелинейного закона $M(H)$. Естественно, этот феномен требовал тщательной проверки и аргументации, потому что он физически не интуитивен и противоположен поведению однокомпонентных жидкостей.

В некотором смысле неожиданно (для автора диссертации) этот парадоксальный результат получил дополнительное качественное подтверждение в серии опытов с образцом № 1, который обладает уникальным дисперсным составом, так как у него максимальная ширина $f(x)$, равная $(1 + \alpha)^{-\frac{1}{2}}$ (см. таблицу 2). Это означает, что образец № 1 имеет наибольшее количество крупных коллоидных частиц по сравнению с другими образцами. Значительный интерес в лабораторном исследовании вызвало качественное наблюдение гидродинамической неустойчивости капельных агрегатов в нулевом магнитном поле (после выключения \mathfrak{H}). Рис. 5.6 демонстрирует типичный случай полного «испарения» капельных агрегатов после выключения \mathfrak{H} . Здесь видны две типичные стадии процесса: 1) когда капельные агрегаты, предварительно растянутые вдоль линий поля, начинают распадаться на ряд капель под действием межфазного натяжения, и 2) когда капли полностью «испаряются» в окружающую «газообразную» среду. Этот тип обратимого фазового перехода был продемонстрирован также всеми образцами № 2, 3 и 4 при всех температурах.

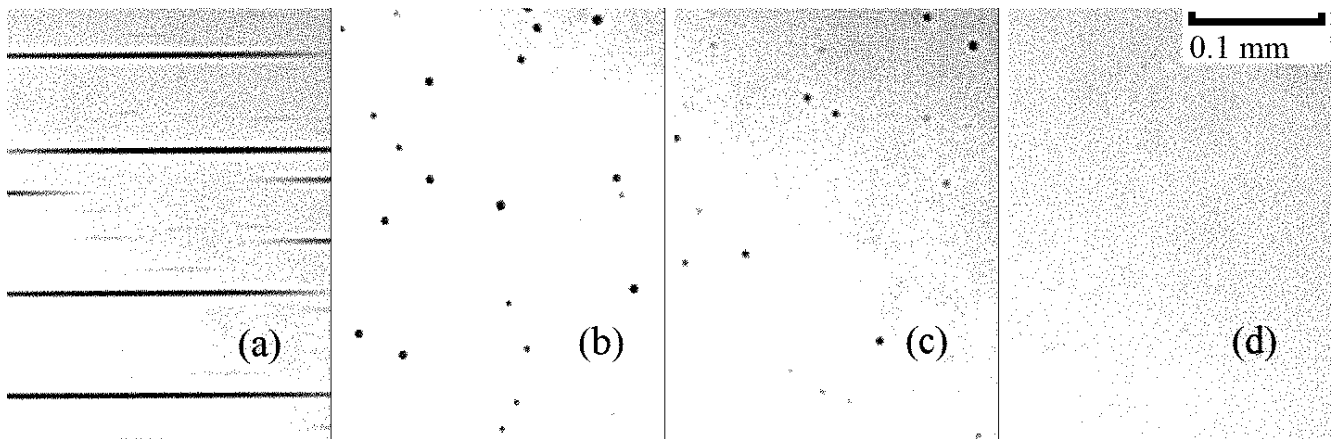


Рисунок 5.6 — Испарение капельных агрегатов, сконденсировавшихся при низкой температуре (19.5 С) в образце № 1: (а) - в момент выключения внешнего поля, через 33 минуты (b), через 1 час (c) и 19 часов (d) после выключения поля. Фазовый переход полностью обратимый.

Рис. 5.7 демонстрирует совершенно иное поведение того же образца № 1 при высокой температуре. Агрегат после выключения поля распался на капли гораздо быстрее (~ 3 с при высокой температуре против ~ 30 с при низкой, что видно на видеозаписи), однако капли не «испарились» и через два дня. Образец

нагревался в течение второго дня для ускорения процесса «испарения», но это также не оказало значительного эффекта. Разницу между Рис. 5.6 и 5.7 можно объяснить в свете ранее полученных результатов: «испаряющиеся» капельные агрегаты конденсировались при низкой температуре, а «неиспаряющиеся» - при высокой. Это качественно подтверждает основной тезис: эффективное поверхностное натяжение конденсированной «жидкой» фазы *увеличивается* с ростом температуры. В пользу этого говорит и более быстрый распад вытянутых агрегатов на отдельные капли при высокой температуре (наблюдаемый для всех исследованных образцов).

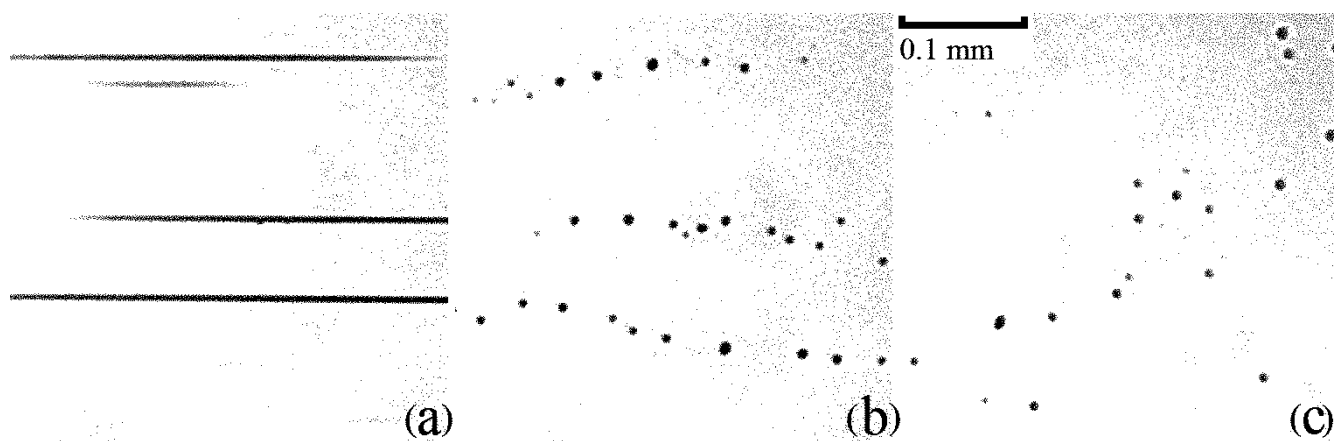


Рисунок 5.7 — Демонстрация аномального межфазного натяжения капельных агрегатов, образовавшихся при высокой температуре (75.0 C) в том же образце № 1, что и на Рис. 5.6: (а) - до выключения поля, через минуту (б) и через два дня (в) после отключения поля. ФП является квазиобратимым. Капиллярная неустойчивость развивается быстрее при высокой T , чем при низкой T .

Конечно, эти лабораторные наблюдения требуют физического объяснения, интерпретации, а также дополнительной экспериментальной проверки. Далее в этой главе диссертации приводится теоретическое обоснование и описание второго, независимого экспериментального подтверждения аномальной температурной зависимости поверхностного натяжения капельных агрегатов.

5.3 Теоретические и численные предсказания модели Штокмайера

Сначала обсудим физический механизм, позволяющий увеличивать коэффициент поверхностного натяжения в стратифицированных дипольных средах

несмотря на повышение температуры, поскольку аномальная зависимость $\sigma(T)$ кажется нефизичной. Качественное объяснение этого эффекта может быть дано в рамках модели жидкости Штокмайера (Stockmayer).

Жидкость Штокмайера (ЖШ) - это модель дипольных сред (магнитных, магнитореологических и электрореологических жидкостей), учитывающая дальнедействующие диполь-дипольные и короткодействующие леннард-джонсовские (Lennard-Jones) межчастичные взаимодействия. Использование модели ЖШ позволяет моделировать поведение дипольных сред под действием внешнего приложенного поля и предсказывает индуцированный полем ФП первого рода вида «газ - жидкость» (например, [346]). Модель ЖШ прояснила несколько аспектов, касающихся ФП в дипольных жидкостях, и два наиболее замечательных достижения численного моделирования заключаются в следующем. Во-первых, было показано, что частицы не конденсируются в «жидкую» фазу, если существует только одно магнитное диполь-дипольное взаимодействие без дополнительного потенциала притяжения (Леннард-Джонса или Ван-дер-Ваальса). Во-вторых, моделирование проводилось с многочисленными наборами безразмерных параметров, включая дипольный момент m^* , напряжённость поля H^* , температуру T^* и плотность ρ^* , поэтому мы будем использовать здесь эти данные [347] для своей цели.

Численные исследования ЖШ были частично вдохновлены предшествующими лабораторными экспериментами с МЖ, которые демонстрируют ФП, когда приложенное магнитное поле превышает некоторое критическое значение. Конденсированная «жидкая» фаза в ЖШ (капельный агрегат) значительно отличается от окружающей «газовой» фазы, и все термодинамические характеристики (объёмная концентрация коллоидных частиц φ , вязкость η , намагничённость M и другие, кроме температуры, химического потенциала и осмотического давления) резко изменяются на поверхности капельных агрегатов. Сильные градиенты поля (концентрации, напряжённости магнитного поля H и т.д.) на границе между сосуществующими фазами [339] приводят к появлению нового термодинамического параметра - межфазного натяжения, характеризуемого коэффициентом σ . В предыдущем подразделе диссертации приводились экспериментальные факты, говорящие в пользу того, что $\sigma(T)$ капельных агрегатов аномальна, поскольку растёт с ростом температуры. Поэтому интересно выяснить, является ли этот эффект специфичным только для

МЖ, или это универсальная особенность для всего класса жидкостей, удовлетворяющих модели ЖШ?

Чтобы ответить на этот вопрос, напомним следующие теоретические основания. Существующие экспериментальные оценки $\sigma \sim 10^{-7} - 10^{-6}$ Н/м (при малых полях $\sim 10^2$ А/м) [11], [333], [337] показывают, что σ почти целиком определяется межчастичным взаимодействием, а влияние жидкости-носителя пренебрежимо мало. Этот факт позволил изучить $\sigma(T)$ капельных агрегатов с помощью стандартных статистических термодинамических методов, разработанных в рамках молекулярных теорий жидкостей [348], [349], [350], которые могут быть применены к статистическим системам феррочастиц [124]. После адаптации теории к ансамблю коллоидных частиц, выражение $\sigma(T)$ имеет вид

$$\sigma \approx \frac{3k_b T}{2\pi d^2} (\varphi_{II} - \varphi_I)^2 \left[2\lambda^2 - 3 \frac{2 - \varphi_{II}}{2(1 - \varphi_{II})^3} \right], \quad (5.9)$$

где все обозначения стандартны. Для целей качественного анализа и оценки предпочтительно выполнить несколько манипуляций с (5.9): во-первых, мы игнорируем второй член в квадратных скобках, поскольку его относительное изменение с температурой незначительно ($\varphi_{II}(T_1) \approx \varphi_{II}(T_2) \approx 0.25$), а во втором подставляем λ в (5.9) $\lambda \sim (d^3/k_b T)$ (потому что $m \sim d^3$)

$$\sigma \sim \frac{d^4}{T} (\varphi_{II} - \varphi_I)^2. \quad (5.10)$$

Эта формула, очевидно, удовлетворяет быстрой умозрительной проверке для случая обычной однокомпонентной жидкости, например, воды. Молекулы воды не меняют свой размер с температурой, поэтому параметр d в (5.10) является постоянной величиной, и формула сводится к следующему виду

$$\sigma \sim \frac{(\varphi_{II} - \varphi_I)^2}{T} \sim \frac{(\rho_{II} - \rho_I)^2}{T}, \quad (5.11)$$

где $(\rho_{II} - \rho_I)$ - разность плотностей «жидкой» и «газообразной» фаз. Степенная зависимость σ от разности плотностей жидкости и пара в (5.11) напоминает классический экспериментальный результат для однокомпонентных жидкостей $\sigma \sim (\rho_{II} - \rho_I)^4$ [351], [352] и находится в хорошем качественном согласии с теорией поверхностного натяжения на границе раздела двух взаимно растворимых жидкостей $\sigma \sim (\nabla \rho)^2$, написанной Зельдовичем [353]. Физически ясно, что повышение температуры T вызывает увеличение давления насыщенных

паров (т.е. φ_I растет), а жидкая фаза испытывает тепловое расширение, поэтому ее плотность $\rho(T)$ уменьшается (т.е. φ_{II} также уменьшается). Этот процесс продолжается до некоторой критической температуры T_c , когда $\varphi_{II} = \varphi_I$ и поверхность между жидкой и газовой фазами исчезает $\sigma(T_c) = 0$ Н/м.

Далее применим (5.11) к случаю жидкости Штокмайера. Модель ЖШ является однофракционной, и параметр d также остается постоянным (в реальных МЖ это не так из-за значительной полидисперсности последней). Исходные данные [347] (безразмерное поле H^* , температура T^* и плотности для «жидкой» ρ_{II} и «газообразной» ρ_I фаз), подставленные в формулу (5.11), дают набор значений $\sigma^*(H^*, T^*)$, показанных на Рис. 5.8 (данные на Рис. 5.8 были также рассчитаны по более сложной формуле (5.9), но оказались качественно аналогичными). Для удобства σ^* приведена в относительных единицах, принимая минимальное значение $\{\sigma^*\}_{min} = 1$. Как видно, модель ЖШ допускает вообще

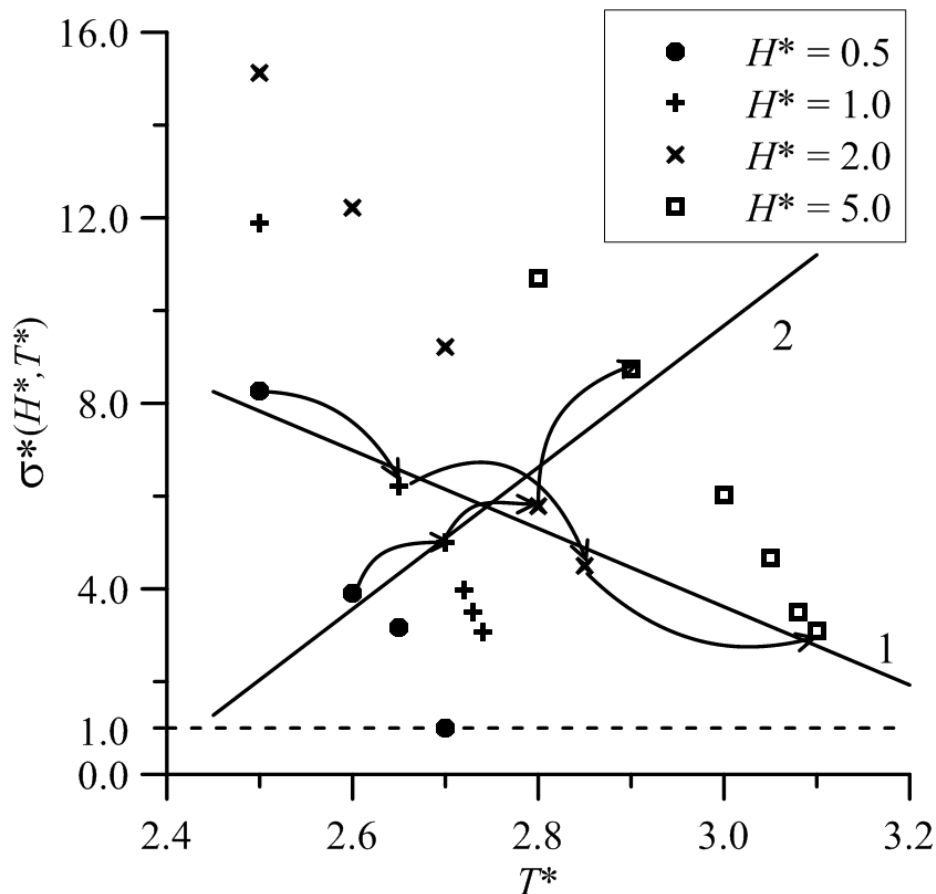


Рисунок 5.8 — Модель ЖШ описывает различные процессы в случае, когда одновременное увеличение H^* и T^* может вызвать либо уменьшение, либо аномальное увеличение σ^* (линия и направление процесса - стрелки 1 и 2, соответственно) в зависимости от величины $\delta H^*/\delta T^*$. Точки рассчитаны с использованием (5.11) и исходных данных [347] для $m^* = 2.5$.

любой процесс. Эта модель позволяет получать самые разные экспериментальные измерения $\sigma(T)$. Например, для демонстрации монотонно убывающей $\sigma(T)$ можно организовать процесс измерений № 1 на Рис. 5.8, а аномально возрастающую $\sigma(T)$ можно организовать с помощью процесса № 2 на Рис. 5.8, или даже немонотонную $\sigma^*(H^*, T^*)$ (комбинация процессов № 1 и 2). Поэтому конечный результат зависит от конкуренции порядка (магнитная конденсация) - беспорядка (тепловое движение), что находится в полном согласии с базовой идеей теории Ланжевена.

5.4 Независимое экспериментальное исследование поверхностного натяжения капельных агрегатов

Для проверки умозрительных выводов предыдущего подраздела и первых лабораторных исследований [333] был придуман и реализован эксперимент, методически независимый от предыдущего. Исследование посвящено гидродинамической устойчивости Плато-Рэля (Plateau-Rayleigh) газожидкостной границы раздела в нулевом поле ($H = 0$), которая наблюдается, когда капельные агрегаты, ориентированные вдоль линий магнитного поля (рис. 5.9(A)), распадаются на серию отдельных капель (рис. 5.9(B)) после выключения приложенного поля. Поверхностное натяжения σ вызывает гидродинамическую неустойчивость жидкой «струи» (капельного агрегата).

Учитывая замечания, высказанные в адрес предыдущей методики, автор диссертации предложил измерять $\sigma(T)$ в нулевом поле $H = 0$. Магнитное поле H влияет на $\sigma = \sigma(T, H)$, поскольку магнитные коллоидные частицы взаимодействуют не только друг с другом, но и с полем H одновременно. Нет никакого противоречия в том, чтобы включить поле $H \neq 0$, вызвать ФП в МЖ и тем самым создать капельные агрегаты с границей раздела «жидкость - пар» при заданной T , а затем выключить поле для измерения $\sigma(T, H = 0)$ на этой межфазной границе в нулевом поле.

Хотя новый и предыдущий эксперименты отличаются концептуально, экспериментальные установки во многом схожи. Исследования проводились с тонким горизонтальным светопрозрачным слоем (ячейка Хеле-Шоу), помещённом в центр катушек Гельмгольца, создающих однородное магнитное поле

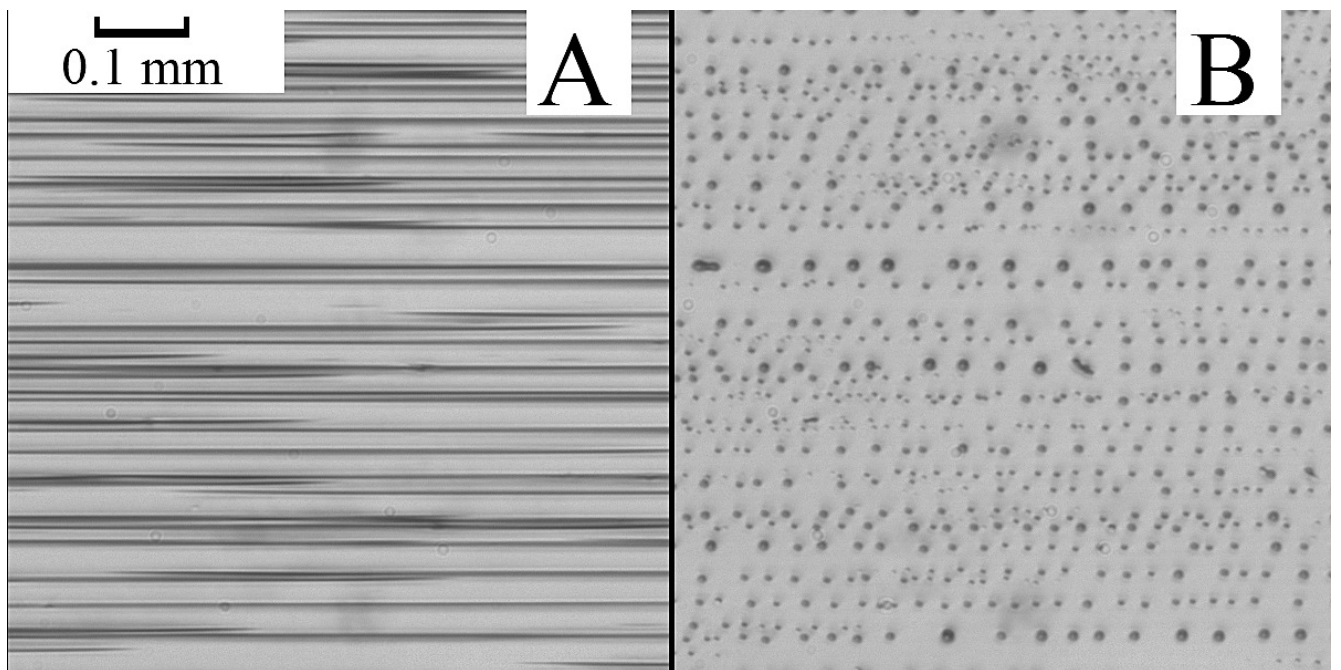


Рисунок 5.9 — Капельные агрегаты, вытянутые вдоль силовых линий магнитного поля (А), из-за поверхностного натяжения σ распадаются на серию отдельных сферических капель (В) после выключения приложенного поля.

(Рис. 5.10). Ячейка была изготовлена из двух горизонтальных стеклянных пластин с зажатым между ними тонким прямоугольным каркасом из медной проволоки. Толщина нижнего основания и верхнего покровного стекла составляла 10.0 мм и 1.3 мм, соответственно. Диаметр проволоки определял высоту полости (0.20 ± 0.01 мм), которая была мала по сравнению с её горизонтальными размерами (30 мм) и велика по сравнению с диаметром капельного агрегата (~ 0.02 мм). Для предотвращения испарения образца МЖ ячейка герметизировалась канадским бальзамом. Температура МЖ в ячейке Хеле-Шоу контролировалась жидкостным термостатом и измерялась медь-константановыми термопарами. Холодный спай термопары $ТС2$ был помещен в колбу Дьюара с тающим льдом, а горячий спай был помещен в канавку, фрезерованную алмазной фрезой в толстой стенке стеклянной ячейки Хеле-Шоу. Оба спая термопары $ТС1$ были расположены в канавках стенки как можно дальше друг от друга. Таким образом, $ТС2$ измеряла температуру жидкости, а $ТС1$ - неоднородность температуры внутри образца. Медные и константановые провода имели диаметр 0.1 мм, а длина спая была не превышала 0.5 мм. Точность измерения температуры была определена в ходе проверочного теста с помощью инфракрасного термометра Testo 830-T1. Общая погрешность измерения температуры не превысила 0.3 К.

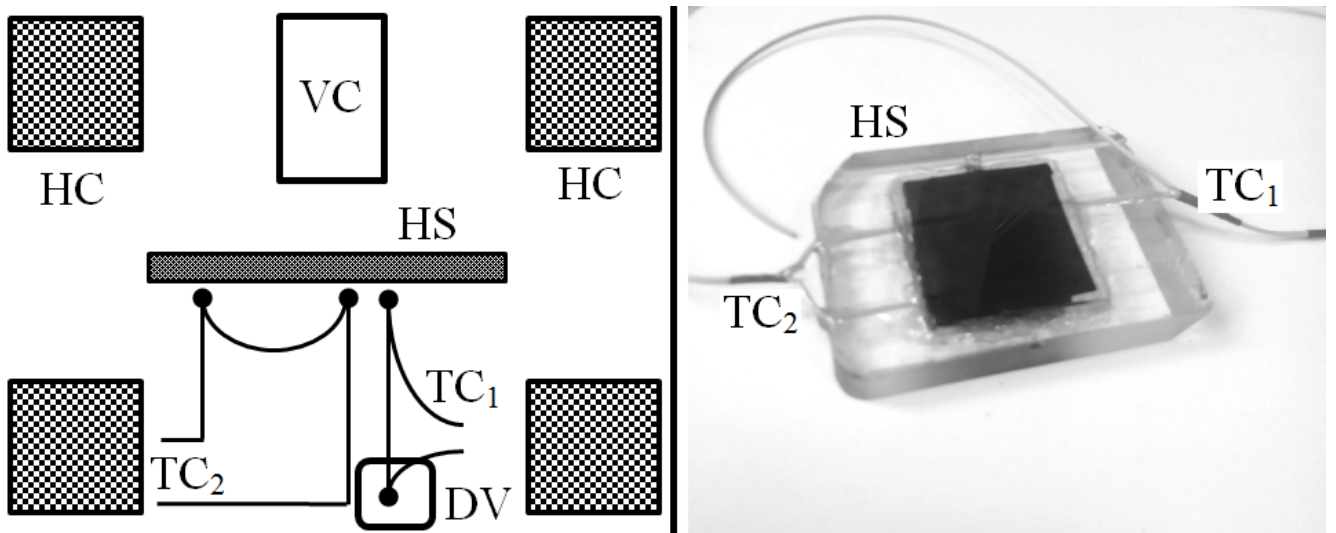


Рисунок 5.10 — Схема экспериментальной установки (слева) и фотография измерительной ячейки Хеле-Шоу, заполненной МЖ (справа): ТС - термопары, HC - Катушки Гельмгольца, DV - сосуд Дьюара, VC - видеокамера.

Видеозапись производилась с помощью камеры, встроенной в головку инструментального микроскопа БМИ. Видеозаписи (см. Рис. 5.11) позволили измерить исходные экспериментальные данные для нескольких агрегатов в ансамбле: радиус (полутолщина) до распада (дезинтеграции) агрегата на капли R_0 , постоянную времени (инкремент) τ возмущения поверхности агрегата $R(t) \sim \exp(t/\tau)$ и среднее расстояние $\langle \lambda_\omega \rangle$ между отдельными каплями после процесса распада (Рис. 5.11(D)).

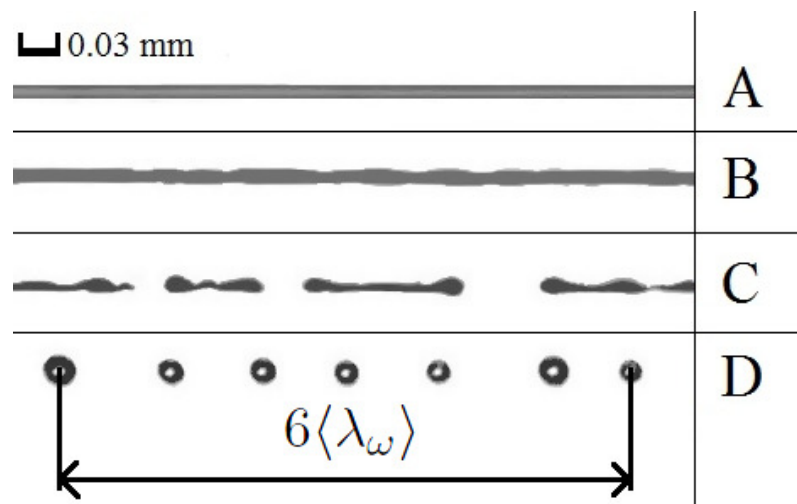


Рисунок 5.11 — Распад капельного агрегата через 0 с (А), 19 с (В), 44 с (С) и 69 с (D) после выключения внешнего магнитного поля при $T = 285.7$ К.

Основной эксперимент (наблюдение за распадом агрегатов) включал также обязательный вспомогательный эксперимент по оценке температурной

зависимости, (массовой) плотности и вязкости для «жидкой» $\eta_{II}(T)$ и «газообразной» $\eta_I(T)$ фаз, соответственно (см. Рис. 5.12(В)). Для этого «жидкая» фаза отделялась от «газообразной» с помощью вспомогательной установки (рис. 5.12(А)) путем магнитного осаждения капельных агрегатов. Установка использовалась для магнитной конденсации капельных агрегатов в центре кольцевого магнита, который медленно перемещался вдоль стеклянной трубки с исходным образцом МЖ. Магнит двигался достаточно медленно, чтобы собрать всё доступное количество «жидкой» фазы на дне пробирки и избежать гидродинамического перемешивания фаз при седиментации. Кольцевой магнит опускался со скоростью ≈ 6 см/час благодаря низкооборотистому (2 об/мин) электродвигателю и соответствующему передаточному соотношению шестерённого привода. В конце этой длительной процедуры все капельные агрегаты собирались магнитом на дне пробирки. Далее фазы отделялись друг от друга механическим способом: «газообразная» фаза выливалась из наклонной стеклянной пробирки, а кольцевой магнит при этом продолжал удерживать «жидкую» фазу на дне пробирки. После механического отделения, «жидкая» фаза собиралась шприцем. Эта процедура магнитной сепарации повторялась дважды в день в течение 1.5 месяцев, чтобы получить 5 мл «вещества» капельных агрегатов, необходимого для проведения реологических измерений (Рис. 5.12(В)). Разделённые фазы демонстрировали коллоидную стабильность во время и после эксперимента, что было проверено в простых тестах, напоминающих бумажную хроматографию [314].

В нулевом магнитном поле капельные агрегаты распадаются на отдельные сферические капли под действием поверхностного натяжения $\sigma(T)$, так что процесс распада ускоряется или замедляется в зависимости от увеличения или уменьшения $\sigma(T)$, соответственно. Очевидно, что процесс распада происходит в пространстве и времени, поэтому он полностью описывается своими временными и пространственными параметрами - характерным временем распада (дезинтеграции) τ и средним пространственным расстоянием $\langle \lambda_\omega \rangle$ между отдельными каплями, которые появляются сразу после завершения процесса дезинтеграции (Рис. 5.11). Функциональная зависимость временных и пространственных характеристик процесса выражается дисперсионным уравнением, которое связывает временные и пространственные частоты (круговую частоту ω и волновое число k) капиллярных волн (возмущений) на поверхности капельного агрегата. В общем случае процесс распада носит колебательный

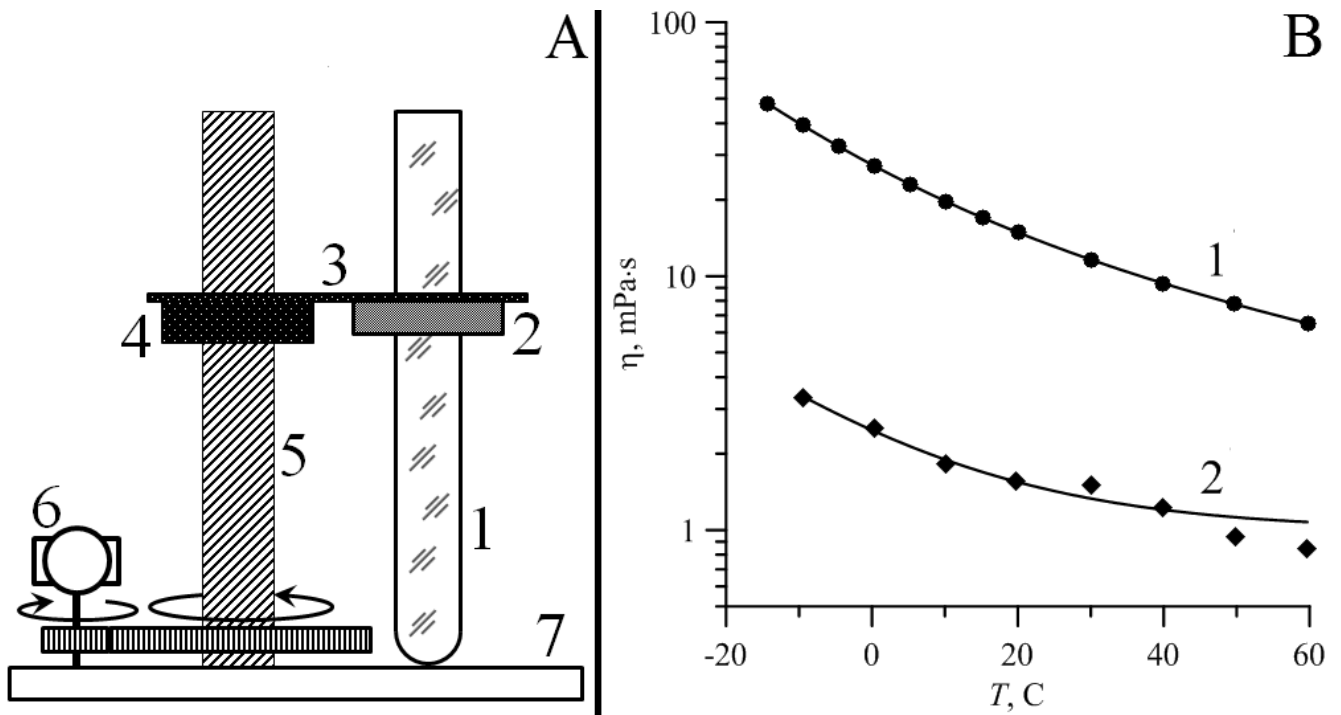


Рисунок 5.12 — Вспомогательная установка магнитной сепарации «жидкой» и «газообразной» фаз МЖ (А): (1) - пробирка с МЖ (40 мм высотой и 8 мм диаметром); (2) - SmCo кольцевой магнит на дюралевой пластине (3) с латунной резьбовой втулкой (4), перемещающейся по винтовой резьбе вала (5), вращаемого низкооборотистым двигателем (6) через понижающую передачу; (7) - монтажная плита. Зависимость $\eta(T)$ для «жидкой» и «газообразной» фаз (кривая 1 и 2 на (В), соответственно): точки - эксперимент, сплошные линии - аппроксимационные кривые.

характер, и круговая частота в дисперсионном уравнении $\omega = \omega(k)$ имеет комплексный вид

$$\omega = \Re(\omega) + i\Im(\omega),$$

где $i = \sqrt{-1}$. В нашем случае распад является аperiodическим (релаксационным) процессом, поэтому действительная часть ω равна нулю $\Re(\omega) = 0$, а ее мнимая часть равна характерному времени релаксации $\Im\{\omega\} = \tau^{-1}$. Дисперсионное уравнение $\omega = \omega(k, \sigma(T))$ для струи вязкой жидкости (капельного агрегата) радиуса R_0 , окруженной другой вязкой несмешивающейся жидкостью с поверхностным натяжением $\sigma(T)$ на границе раздела, находится численно из

условия равенства нулю определителя матрицы 4×4 [354]

$$\begin{vmatrix} I_1(kR_0) & I_1(\tilde{k}_1R_0) & K_1(kR_0) & K_1(k_1R_0) \\ kR_0I_0(kR_0) & \tilde{k}_1R_0I_0(\tilde{k}_1R_0) & -kR_0K_0(kR_0) & -k_1R_0K_0(k_1R_0) \\ \frac{2\mu_{II}}{\mu_I}k^2I_1(kR_0) & \frac{\mu_{II}}{\mu_I}(k^2 + (\tilde{k}_1)^2)I_1(\tilde{k}_1R_0) & 2k^2K_1(kR_0) & (k^2 + k_1^2)K_1(k_1R_0) \\ F_1 & F_2 & F_3 & F_4 \end{vmatrix} = 0, \quad (5.12)$$

где I_n , K_n - модифицированные функции Бесселя n -го порядка. Явный вид других элементов матрицы (5.12) определяется выражениями

$$\begin{aligned} F_1 &= 2i\frac{\mu_{II}}{\mu_I}k^2I_1'(kR_0) - \frac{\omega\rho_{II}}{\mu_I}I_0(kR_0) + \frac{\sigma(k^2R_0^2 - 1)}{R_0^2} \frac{k}{\omega\mu_I}I_1(kR_0), \\ F_2 &= 2i\frac{\mu_{II}}{\mu_I}k\tilde{k}_1I_1'(\tilde{k}_1R_0) + \frac{\sigma(k^2R_0^2 - 1)}{R_0^2} \frac{k}{\omega\mu_I}I_1(\tilde{k}_1R_0), \\ F_3 &= 2ik^2K_1'(kR_0) + \frac{\omega}{\nu_I}K_0(kR_0), \\ F_4 &= 2ikk_1K_1'(k_1R_0), \\ k_1^2 &= k^2 + \frac{i\omega\rho_I}{\mu_I}, (\tilde{k}_1)^2 = k^2 + \frac{i\omega\rho_{II}}{\mu_{II}}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Опишем процедуру расчета, которая использовалась для получения зависимости $\sigma(T)$. При каждом заданном T центральная область ячейки Хеле-Шоу снималась на видео, которое затем покадрово обрабатывалось с помощью специальной программы обработки изображений «СОМЕФ ОЕГ» для исследования распада 5...7 капельных агрегатов. Количество измеряемых агрегатов зависело от того, сколько их находилось в фокусе камеры (средняя часть слоя) во время съемки. Исходные экспериментальные данные для каждого агрегата в ансамбле включали начальный радиус R_0 , длину волны $k = 2\pi/\lambda_\omega$, рассчитанную по расстоянию между каплями $\langle\lambda_\omega\rangle$, усредненному по 15...30 каплям, и $\Im\{\omega\} = \tau^{-1}$. Измерение расстояний проводилось в компьютерной программе с погрешностью 1.2 мкм. Начальная толщина агрегатов варьировалась в диапазоне 0.02...0.04 мм, поэтому погрешность измерения R_0 не превышала 6 %. Время релаксации τ для каждого агрегата было найдено согласно линейной теории неустойчивости Плато-Рэлея, которая определяет радиус неустойчивой струи (капельного агрегата) $R(t,z)$ как

$$R(t,z) = R_0(1 + \varepsilon_0 e^{i\omega t - ikz}), \quad (5.14)$$

где z - числовая ось, параллельная главной оси агрегата, t - время, $\varepsilon_0 \ll R_0$ - произвольная начальная амплитуда капиллярной волны в момент $t = 0$, когда приложенное поле выключено. Прямые измерения амплитуды пучности (максимального радиуса $R_{a-n}(t)$ в момент времени t) в центральной части агрегата позволяют определить τ в соответствии с аппроксимационной зависимостью (5.14), построенной на Рис. 5.13.

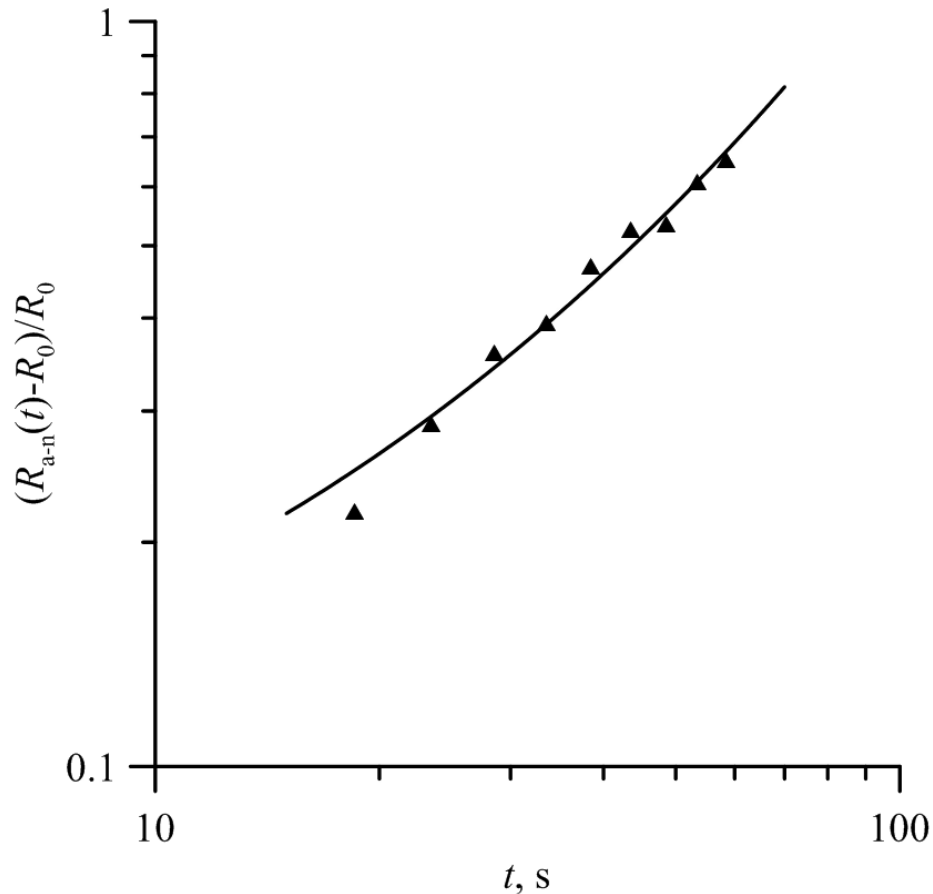


Рисунок 5.13 — Данные для обработки распада капельного агрегата, показанного на Рис. 5.11. Точки - эксперимент (погрешность измерений не превышает 6 %, доверительный интервал (errorbar) меньше размера символа), сплошная линия - экспоненциальная зависимость (5.14).

После подготовки исходных данных, экспериментальные данные для каждого агрегата подставлялись в уравнение (5.12), которое затем решалось численно в пакете Wolfram Mathematica аналогично тому, как это сделано в работе [355]. Значения $\langle \sigma(T) \rangle$, усредненные по ансамблю при заданном T , представлены на Рис. 5.14. Погрешность результатов на Рис. 5.14 определена как стандартное отклонение, поскольку все остальные погрешности измерений по крайней мере на порядок меньше. Значительное стандартное отклонение

объясняется следующими объективными причинами: во-первых, мы игнорируем гидродинамическое взаимодействие агрегатов внутри ячейки Хеле-Шоу и, во-вторых, поскольку теория неустойчивости Плато-Релея [354] является линейной, уравнение (5.14) является точным только для бесконечно малой амплитуды капиллярных волн, но мы используем его для значительных (иначе говоря - измеримых) деформаций агрегата (Рис. 5.13).

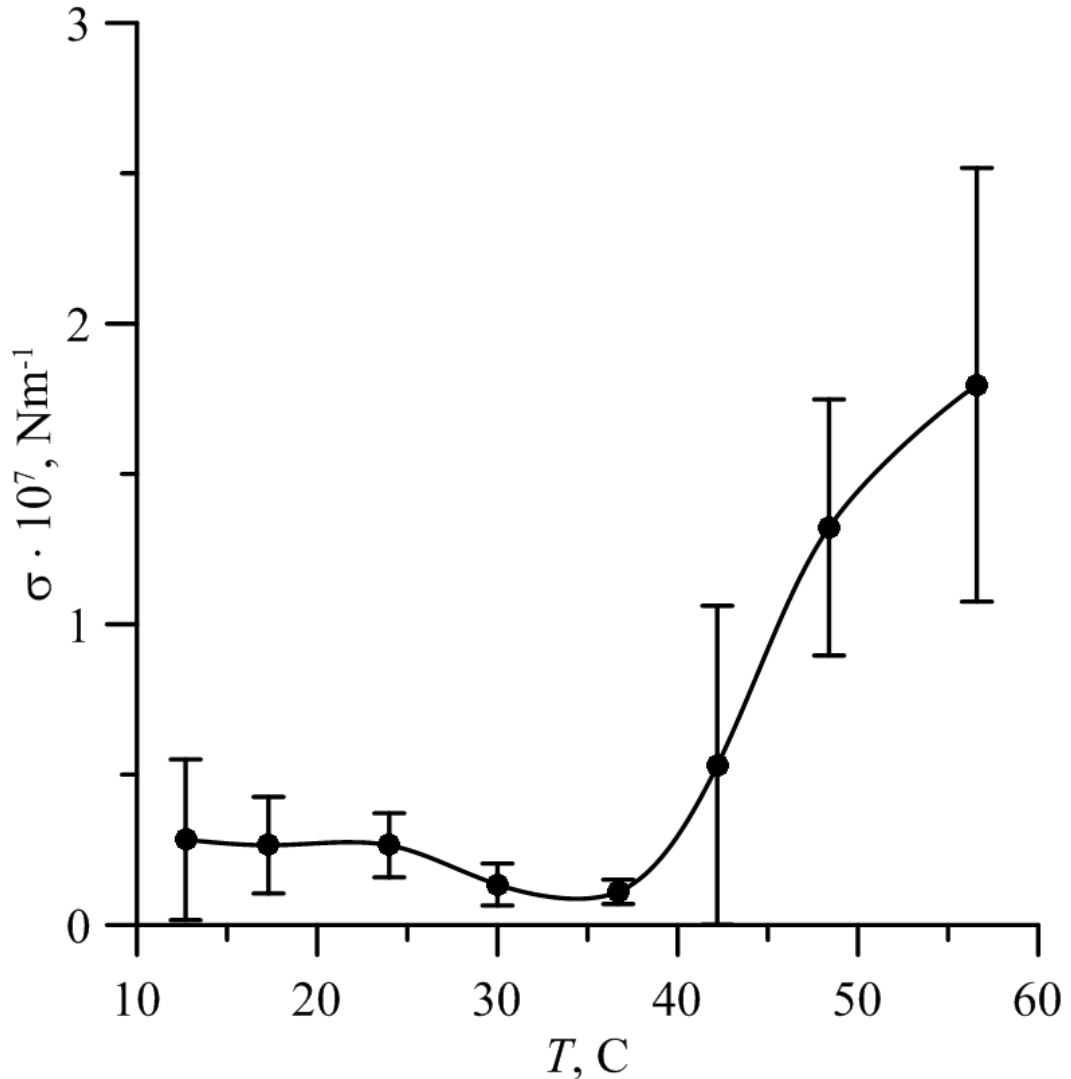


Рисунок 5.14 — Экспериментальная немонотонная кривая $\sigma(T)$: точки - эксперимент, сплошная линия - сплайн-кривая. Погрешность определена усреднением σ по ансамблю из 5...7 капельных агрегатов при заданной T .

Рисунок 5.14 демонстрирует главный результат этого исследования - немонотонную кривую $\sigma(T)$, которая при низких температурах (от 10 до 35 C) практически постоянна, а при высоких температурах демонстрирует аномальный рост, заметный даже на фоне значительной погрешности измерений. Этот результат подтверждает выводы более ранних экспериментов [333] и свидетельствует в пользу того, что предсказания модели Штокмайера верны.

5.5 Выводы

Настоящая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию и физическому обоснованию аномальной температурной зависимости межфазного поверхностного натяжения $\sigma(T)$ конденсированной фазы (капельных агрегатов) в МЖ, претерпевающих магнитоуправляемый ФП. Результаты, полученные в ходе исследований, можно обобщить в виде следующих выводов:

1. Экспериментально обнаружена аномальная (по отношению к однокомпонентным жидкостям) зависимость поверхностного натяжения капельных агрегатов от температуры: капельные агрегаты, образовавшиеся при высокой температуре, демонстрируют более сильное поверхностное натяжение, чем капельные агрегаты, образовавшиеся при низкой температуре.

2. Поверхностное натяжение капельных агрегатов в диапазоне температур от 10 С до 80 С измерено двумя независимыми методами: методом вытягивания капельного агрегата в магнитном поле и анализом капиллярной неустойчивости Плато-Рэля капельных агрегатов в нулевом поле.

3. Предложено физическое объяснение аномальной температурной зависимости поверхностного натяжения в рамках модельной жидкости Штокмайера. Показано, что аномальное увеличение или типичное уменьшение поверхностного натяжения при увеличении температуры зависит от конкуренции процессов магнитного упорядочения и тепловой хаотизации взаимодействующих дипольных частиц.

Глава 6. Силы, действующие на немагнитную сферу, погружённую в контейнер с магнитной жидкостью во внешнем поле

Последняя глава посвящена исследованию пондеромоторной силы, действующей на твердую немагнитную сферу, погруженную в конечных размеров контейнер с МЖ, намагниченную внешним однородным магнитным полем. Исследование проводилось экспериментально, численно и аналитически в рамках индукционного приближения, что позволило учесть размагничивающие поля, создаваемые как немагнитным телом, так и самой магнитной жидкостью.

Результаты главы были получены в рамках гранта РФФИ № 20-31-70034 в 2020-2021 гг. (руководитель - Иванов А. С.). Вклад автора заключался в постановке задач, руководстве исследованием, написании и редактировании всех журнальных статей («original draft») и научных отчётов; также автор лично выполнил всё численное моделирование, представленное в этой главе; апробировал и применил энергетический подход к решению соответствующих задач (подраздел 6.3); выполнил часть теоретического анализа (подраздел 6.1.4), участвовал в создании и юстировке экспериментальной установки, обработке и представлении результатов лабораторных измерений. Вклад основных соавторов состоял в следующем:

- к.ф.-м.н., н.с. лаборатории «Динамики дисперсных систем» Хохрякова Кристина Андреевна изготовила измерительные ячейки, выполнила все экспериментальные измерения и их первичную обработку, написала разделы статей, описывающих эксперимент;
- д.ф.-м.н., профессор, г.н.с. лаборатории «Динамики дисперсных систем» Пшеничников Александр Фёдорович выполнил теоретический анализ: подраздел 6.1.3 и часть подраздела 6.1.4; участвовал в написании и редактировании соответствующих разделов журнальных статей.

Результаты главы полностью опубликованы в журнальных статьях [356] (Web of Science, Q1), [357] (Scopus, ВАК), [358] (Scopus), [359] (Scopus), [360] (Web of Science, Q1), [361] (Web of Science, Q2).

Мотивация исследований. В обзоре литературы (подраздел 1.3) упоминалось, что возможность манипуляции магнитным полем является важнейшей характеристикой мягких магнитных материалов, причём магнитная манипуляция оказывается эффективнее акустической, электрической и оптической. Это

естественное преимущество МЖ используется во многих приложениях: сепараторах гранулированных материалов, газовых дозаторах, сепараторах биологических клеток, технологиях доставки лекарств, индустрии микрофлюидных чипов. В перечисленных задачах МЖ используется для перемещения немагнитных тел: гранулы драгметаллов, пузырьки газа, биологические клетки и т.д., каждое из которых обладает неповторимой формой, но для систематического исследования требуется унификация геометрии, а наиболее универсальная форма - это сфера. Примечательно, что магнитная манипуляция немагнитными телами осуществляется не в безграничном пространстве, а в некотором замкнутом конечном объёме - контейнере, заполненном МЖ: кровеносный сосуд, пробирка, канал микрофлюидного чипа и т.д. Таким образом, с точки зрения фундаментальной физики, все вышеперечисленные практические задачи сводятся к одной (совпадающей с названием главы).

6.1 Теоретическая часть

6.1.1 Общая геометрия задачи для экспериментального, аналитического и численного исследования

Ключевым решением, предопределяющим любое исследование, является выбор тест-объекта, позволяющего достичь поставленных целей. Геометрия задачи важна для всех методов исследования. Например, задача о прямоугольном контейнере, заполненном МЖ, может решаться численно [362], [363], но найти аналитическое решение этой задачи невозможно. Другой пример - задача о плавании сферического тела в сферическом контейнере с МЖ. Такая геометрия подходит для численного исследования и теоретического анализа [197], [199], но она проблематична для лабораторных экспериментов, что отмечалось в [191]. Следующий вариант геометрии - «цилиндр в цилиндре» [195], - оказался неудобным как для теоретического анализа, так и для экспериментальных измерений, поскольку идеальный вертикальный подвес тела (цилиндра) невозможен, а даже небольшой его наклон затруднит точное измерение пристеночных эффектов.

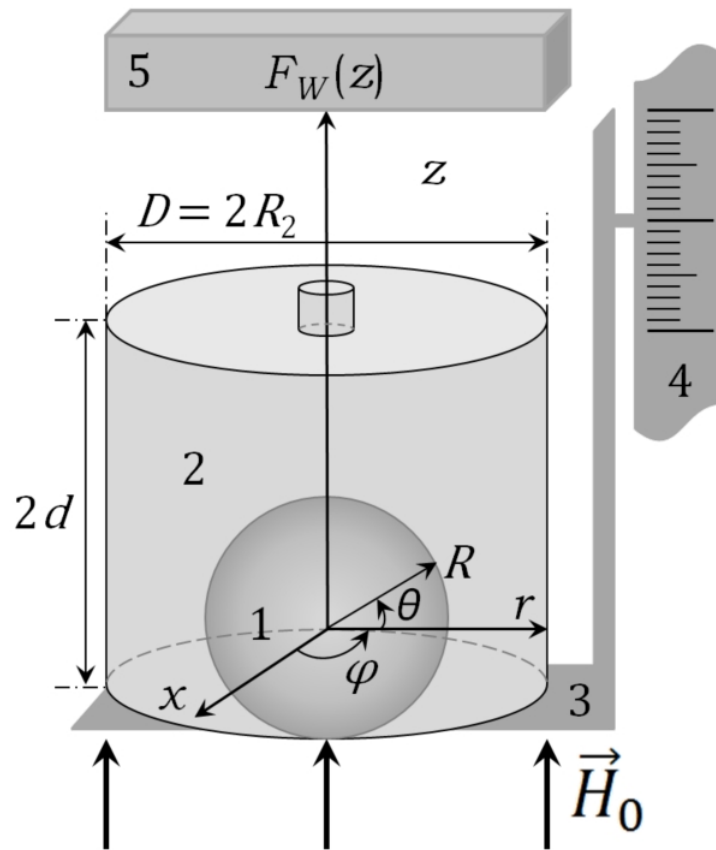


Рисунок 6.1 — Единый тест-объект «сфера в цилиндре» для экспериментального, теоретического и численного исследования: 1 - полая стеклянная сфера, заполненная диа-, пара- или суперпарамагнитным материалом, подвешенная на тонкой проволоке; 2 - цилиндрический стеклянный контейнер с МЖ; 3 - платформа, подвижная вдоль z ; 4 - катетометр; 5 - аналитические весы; \vec{H}_0 - вертикальное однородное магнитное поле.

После анализа имеющейся литературы была выбрана геометрия «сфера в цилиндре» (Рис. 6.1), которая ранее использовалась в численном моделировании [364]. Такой тест-объект представляет собой твердую сферу, помещенную в вертикальный цилиндрический стеклянный контейнер (внутренний диаметр D , полувысота d) с плоскими горизонтальными верхней и нижней крышками. Немагнитный контейнер заполнен МЖ. Сферическое тело - полый стеклянный шар (внешний радиус R , внутренний диаметр d_b), заполненный испытуемой средой: расплавленными диамагнитными (свинец), парамагнитными (олово) металлами, и (суперпарамагнитной) МЖ, отличной от той, которая заполняет контейнер. Тест-объект намагничивается вертикальным однородным полем H_0 . Преимущества данного тест-объекта заключаются в следующем:

- Осевая симметрия упрощает численное моделирование: пондеромоторная сила $\vec{F}(r, \varphi, z)$ в цилиндрических координатах не зависит от φ , поэтому задача становится 2D и только 2 компоненты силы F_r и F_z остаются ненулевыми. Радиальная составляющая F_r перпендикулярна вертикальной оси z и её знак отрицательный $F_r < 0$ (тело сжимается). Если бы тело было сделано из мягкого материала, то оно деформировалось бы в эллипсоид с главной осью, параллельной оси z . Этот эффект хорошо известен и наблюдается в экспериментах, проведенных с каплей МЖ в однородном магнитном поле (например, [365]). Твердая сфера (Рис. 6.1) предполагается недеформируемой, и F_r не проявляется ни в численном моделировании, ни в лабораторных экспериментах. Двумерная магнитостатическая задача позволяет вычислить только одну информативную и измеримую компоненту силы F_z , направленную вдоль оси z , которая совпадает как с осью контейнера, так и с осью симметрии задачи.

- Экспериментальные измерения в такой геометрии являются одномерными (1D): симметричная радиальная составляющая силы F_r мала (≈ 1 мН), поэтому тело остается недеформированным. Компонента силы F_r при этом выравнивает систему «подвес - сфера - контейнер» в строго вертикальном направлении благодаря осевой симметрии размагничивающего поля h внутри цилиндрического контейнера. При этом только вертикальная составляющая силы F_z остается ненулевой.

- Сферическая форма тела позволяет прикрепить проволочный подвес к любой точке поверхности S . Это важно, так как в случае цилиндрического тела [195], небольшое отклонение точки крепления подвеса от оси симметрии цилиндра вызывает его наклон. Этот наклон довольно мал и не играет большой роли, когда тело находится в центральной части контейнера, но он становится значительным, когда тело приближается к дну или верху.

6.1.2 Универсальная формула Розенцвейга для давления в намагниченной МЖ

Статическое давление p в МЖ зависит не только от глубины погружения, но и от напряженности локального магнитного поля H . В общем случае оно является суммой термодинамического $p_{th}(\rho_{mf}, T)$ (функция плотности МЖ ρ_{mf}

и температуры T), магнитного p_m и магнитострикционного p_s [1] давлений

$$p_m = \mu_0 \int_0^H M(H') dH',$$

$$p_s = \mu_0 \int_0^H \nu \left(\frac{\partial M}{\partial \nu} \right)_{(H', T)} dH',$$
(6.1)

где $\nu = \rho_{mf}^{-1}$ - удельный объём жидкости, $M(H)$ - нелинейный закон намагничивания МЖ. Полное давление равно

$$p = p_{th} + p_m + p_s = p_{th} + \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial \nu M}{\partial \nu} \right)_{(H', T)} dH'. \quad (6.2)$$

Второй член в правой части (6.2) равен нулю только тогда, когда намагниченность пропорциональна концентрации частиц $M \propto \phi$ (случай разбавленных МЖ $\phi \sim 0.01$). В этом особом случае $p = p_{th}(\rho_{mf}, T)$, но в остальных полное давление описывается уравнением Бернулли [1], [131]

$$p = p_0 - \rho_{mf} g(z - z_0) + \mu_0 \int_0^H M(H') dH', \quad (6.3)$$

где $p_0 = p(x_0, y_0, z_0)$ - постоянное (например, атмосферное) давление в некоторой начальной точке отсчета, $\vec{g} = (0, 0, -g)$ - вектор ускорения силы тяжести, z - вертикальная координата. В соответствии с (6.3), магнитогидродинамическое слагаемое является монотонно возрастающей функцией H . Уравнение (6.3) предсказывает, что любое немагнитное (диа- и парамагнитное) тело, погруженное в любую МЖ, будет вытолкнуто ею в область, где напряженность магнитного поля H минимальна из-за магнитного давления, оказываемого окружающей МЖ.

Другой характерной особенностью гидростатики намагниченной МЖ является дополнительный магнитный скачок давления, возникающий в тонком пограничном слое на границе раздела «твердое тело - МЖ». Это дополнительное давление не зависит от кривизны поверхности (в отличие от капиллярного давления). Так, давление на поверхности тела, погруженного в МЖ, больше давления в МЖ вблизи этой поверхности на величину $\Delta p = \mu_0 M_n^2 / 2$, где M_n

- нормальная компонента намагниченности. Полная магнитная сила, действующая на тело, погруженное в МЖ, записывается через интеграл от магнитного давления по поверхности тела [185], [186]:

$$\vec{F} = -\mu_0 \oint_S \left(\int_0^H M(H') dH' \right) \vec{n} dS - \mu_0 \oint_S \frac{M_n^2}{2} \vec{n} dS = \vec{F}_1 + \vec{F}_2, \quad (6.4)$$

где \vec{n} - вектор нормали к поверхности S тела. Пондеромоторная сила (6.4) состоит из силы \vec{F}_1 , полученной интегрированием магнитного гидростатического давления, описываемого уравнением Бернулли, и силы \vec{F}_2 , появляющейся вследствие скачка магнитного давления на границе раздела «МЖ - тело». Формула (6.4) была получена по аналогии со случаем диэлектрических жидкостей, поляризованных электрическим полем [194], [366], поскольку сила плавучести в жидких диэлектриках была изучена задолго до феррогидродинамики.

Выражение (6.4) выглядит относительно просто, но использовать его на практике трудно из-за нескольких вычислительных проблем. Во-первых, напряженность магнитного поля H внутри МЖ (т.е. поле, которое непосредственно намагничивает коллоид), состоит из двух членов: известного приложенного поля H_0 от внешних источников и поля h , создаваемого самой намагниченной МЖ. В общем случае размагничивающее поле h зависит от геометрии контейнера, формы и размера плавающего тела. Те же проблемы известны и для электростатического аналога (6.4). Однако существует большая разница между электрическими и магнитными силами вида (6.4), поскольку закон намагничивания $M = M(H)$ любой МЖ существенно нелинеен, в то время как закон поляризации $P = P(E)$ для подавляющего большинства диэлектрических жидкостей линеен в широком диапазоне напряженности электрического поля E .

Формула (6.4) сложна даже в гидростатическом случае, поэтому за последние 50 лет эта задача анализировалась в рамках различных упрощающих предположений (подходов). Так, задача первоначально решалась для двух частных случаев: (а) левитации постоянных магнитов (область применения - датчики угла наклона, акселерометры и т.п.) и (б) плавания немагнитных твердых гранул в зазоре электромагнита, заполненном МЖ (область применения - сепараторы, уплотнения). Задачи о левитации постоянных магнитов и ферромагнитных твердых тел в МЖ исследуются с 1960-х годов по настоящее время [185], [190], [187], [367], [203]. Эти задачи имеют следующие сходные черты. Во-первых, постоянные магниты, погруженные в МЖ, а также электромагниты,

используемые в технических приложениях, генерируют сильные магнитные поля H_0 , которые намагничивают МЖ почти до насыщения ($M \approx M_S$, $M \ll H_0$), так что восприимчивость МЖ $\chi \approx 0$ и проницаемость $\mu = 1 + \chi \approx 1$, соответственно. В этом случае магнитное поле H внутри МЖ примерно равно приложенному полю $H = H_0 + h \approx H_0$, поскольку размагничивающее поле $h \ll H_0$. Во-вторых, приложенное поле H_0 существенно неоднородно ($\nabla H \sim 10^6$ А/м²). Поэтому магнитная сила, действующая на объём МЖ (а значит, и на плавающие тела), не зависит от магнитного поля h , создаваемого самой МЖ. Сила плавучести определяется в основном градиентом внешнего поля ∇H_0 .

Всё сказанное выше является обоснованием «безындукционного подхода» (non-inductive approach), который позволяет сильно упростить решение задачи. Согласно этому подходу, полем h пренебрегают, аргументируя это неравенством $H_0 \gg h$. Об ограничениях безындукционного подхода упоминалось ранее в [190] и обзоре литературы (подраздел 1.3). Кратко акцентируем: безындукционный подход неприменим для малых и умеренных магнитных полей ($H_0 \leq 10$ кА/м), и его нельзя использовать, когда приложенное поле однородно ($\nabla H_0 = 0$ А/м²). При этом размагничивающее поле может быть малым $h \ll H_0$, но пренебрегать h нельзя, потому что это поле - единственная причина возникновения магнитной пондеромоторной силы в данной задаче. Если пренебречь h , то сила (6.4) теряет физическое обоснование, поэтому в настоящей главе описывается исследование, проводившееся в рамках индукционного подхода, т.е. с учётом всех размагничивающих полей, создаваемых МЖ.

Перед тем как перейти к теоретическому анализу и описанию эксперимента, уточним вопрос о диффузионном массопереносе в контексте предположения об однородности МЖ. Это приближение справедливо только в том случае, если время, затрачиваемое на проведение лабораторного эксперимента τ меньше времени диффузии

$$\tau_D = \frac{L^2}{\pi^2 D}, \quad (6.5)$$

где $D \sim 10^{-7}$ см²/с - коэффициент диффузии коллоидных частиц, а L - высота резервуара. В большинстве случаев это условие хорошо выполняется. Так, для контейнера высотой $L = 1$ см время диффузии $\tau_D \sim 10 - 12$ дней. Этот подход не применим к тонким (доли миллиметра) слоям МЖ, поскольку в этом случае влияние массопереноса на магнитное давление значительно [368]. Конечно,

внутренний массоперенос (магнитофорез, седиментация и диффузия) приводит к пространственной неоднородности концентрации частиц ϕ , что делает ponderomotorную силу (6.4) зависимой от времени. В общем случае она может быть рассчитана только численно с помощью системы уравнений, включающей уравнения Максвелла, уравнение массопереноса, материальное уравнение $M = M(H, \phi)$ [362]. Далее анализ и лабораторный эксперимент выполнялись с учётом описанных ограничений (6.5), т.е. в рамках предположения об однородном распределении наночастиц в коллоиде.

6.1.3 Немагнитная сфера в плоском слое МЖ с горизонтальными немагнитными стенками

Аналитическое решение задачи получено в предположении, что проницаемость МЖ $\mu = 1 + \chi$ постоянна, и, следовательно, закон намагничивания $M(H)$ линейный. В этом случае объёмные источники размагничивающих полей отсутствуют. Размагничивающее поле генерируется только за счет преломления силовых линий магнитного поля на границах между контейнером с МЖ, окружающим воздухом и погруженным телом. Однородная магнитная проницаемость позволяет использовать метод зеркальных изображений [194]. Никаких других ограничений относительно магнитной проницаемости μ нет.

Перед тем как рассмотреть слой конечной толщины, рассмотрим вспомогательную задачу о сфере вблизи бесконечной плоской горизонтальной границы (Рис. 6.2). Вектор магнитного поля вдали от сферы направлен вертикально, и его напряженность H_{in} в МЖ известна. Согласно стандартному граничному условию для нормальной компоненты B_n вектора индукции магнитного поля на границе «МЖ - воздух», напряженность поля H_{in} связана с приложенным магнитным полем H_0 выражением $\vec{H}_{in} = \vec{H}_0/\mu$. Магнитостатическая задача описывается системой уравнений Максвелла

$$\nabla \times \vec{H} = 0, \quad \nabla \vec{B} = 0 \quad (6.6)$$

со стандартными граничными условиями $(\vec{H}_0)_\tau = (\vec{H}_{in})_\tau$ и $(\vec{B}_0)_n = (\vec{B}_{in})_n$ для тангенциальной и нормальной компонент соответствующих векторов. Для сферы, расположенной вдали от границы ($R \ll a$), известно решение задачи

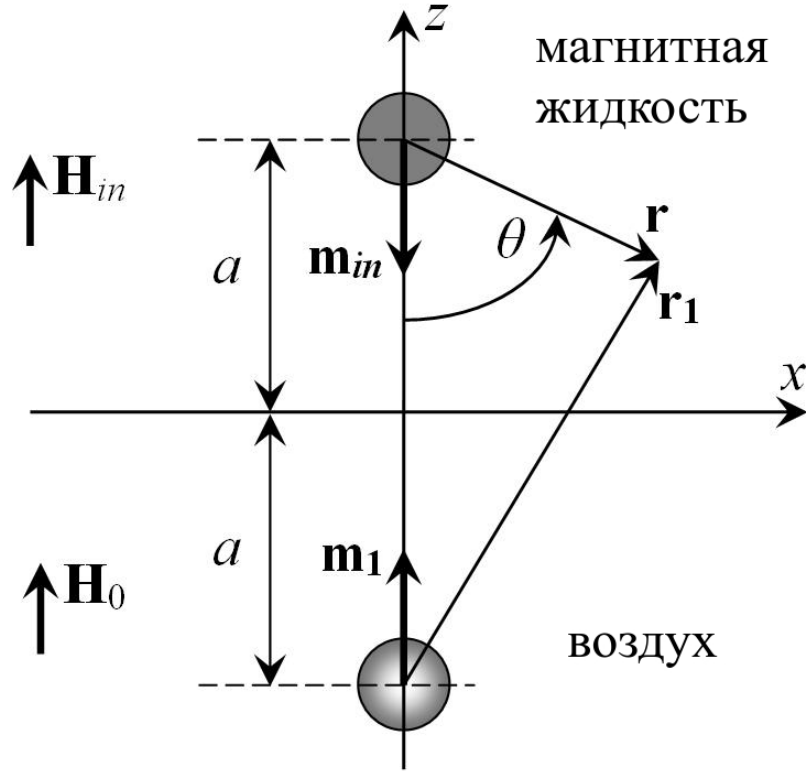


Рисунок 6.2 — Немагнитная сфера вблизи плоской горизонтальной границы «МЖ - воздух».

магнитостатики (например, [194]): магнитное поле однородно внутри сферы $\vec{h} = 3\mu\vec{H}_{in}/(1 + 2\mu)$, а вне её (в дополнение к постоянному полю \vec{H}_{in}) поле такое же, как в случае магнитного диполя (здесь и далее коэффициент 4π в выражении для поля $h \propto (4\pi)^{-1}$ и магнитного момента $m \propto 4\pi$ сокращается)

$$\vec{h}_{in} = \frac{1}{r^3} \left[3 \frac{(\vec{m}_{in}\vec{r})\vec{r}}{r^2} - \vec{m}_{in} \right], \quad \vec{r} = \{x, y, z - a\}, \quad z > 0, \quad (6.7)$$

где \vec{r} - радиус-вектор, проведенный из центра сферы в произвольную точку, а \vec{m}_{in} играет роль эффективного магнитного (с учётом знака можно сказать «диамагнитного») момента сферы

$$\vec{m}_{in} = -\frac{(\mu - 1)R^3\vec{H}_{in}}{1 + 2\mu}. \quad (6.8)$$

По методу зеркальных изображений [194], влияние границы раздела сред «МЖ - воздух» на магнитное поле внутри МЖ эквивалентно наличию виртуального диполя с магнитным моментом \vec{m}_1 , расположенного на расстоянии a симметрично под границей (Рис. 6.2). Возмущение магнитного поля внутри МЖ \vec{h}_1 ,

вызванное виртуальным диполем снаружи, имеет вид

$$\vec{h}_1 = \frac{1}{r_1^3} \left[3 \frac{(\vec{m}_1 \vec{r}_1) \vec{r}_1}{r_1^2} - \vec{m}_1 \right], \quad \vec{r}_1 = (x, y, z + a); \quad z > 0, \quad (6.9)$$

$$\vec{m}_1 = -\frac{(\mu - 1)}{\mu + 1} \vec{m}_{in}. \quad (6.10)$$

Результирующая напряжённость магнитного поля внутри МЖ является суперпозицией однородного поля \vec{H}_{in} , поля \vec{h}_{in} , создаваемого немагнитной сферой, и поля \vec{h}_1 виртуального диполя \vec{m}_1 (Рис. 6.2). Возмущение магнитного поля снаружи МЖ (в воздухе), вызванное погружённым телом, описывается формулой, аналогичной (6.9), но с перенормированным магнитным моментом

$$\vec{h}_2 = \frac{1}{r^3} \left[3 \frac{(\vec{m}_2 \vec{r}) \vec{r}}{r^2} - \vec{m}_2 \right], \quad \vec{r} = (x, y, z - a), \quad z < 0, \quad (6.11)$$

$$\vec{m}_2 = \vec{m}_{in} \frac{2\mu}{1 + \mu}. \quad (6.12)$$

Таким образом, система уравнений Максвелла (6.6) имеет следующее решение: это кусочно-непрерывная функция, описываемая выражениями (6.7), (6.9), (6.11), а магнитные моменты (6.8), (6.10), (6.12) являются константами интегрирования, определяемыми граничными условиями.

Это решение имеет недостаток - оно не учитывает взаимодействие сферы с её зеркальным изображением (виртуальным диполем). Это взаимодействие дополнительно возмущает локальное поле \vec{H}_{in} , которое намагничивает сферу на величину \vec{h}_1 . Покажем, что h_1 примерно на порядок меньше H_{in} , и поэтому можно учесть только ту составляющую часть h_1 , которую можно считать постоянной по объёму сферы

$$\Delta h = h_{1z}(0,0,a) = \frac{(\mu - 1)m_{in}}{4(1 + \mu)a^3}. \quad (6.13)$$

Поле H_{in} в (6.8) должно быть заменено на исправленное значение $(H_{in} + \Delta h)$, и таким образом «диамагнитный» момент сферы равен

$$m_{in} = \frac{(\mu - 1)R^3}{1 + 2\mu} (H_{in} + \Delta h); \quad (6.14)$$

$$H_{in} + \Delta h = H_{in} \left[1 - \frac{(\mu - 1)^2 R^3}{4a^3(1 + \mu)(1 + 2\mu)} \right].$$

Поскольку расстояние от центра сферы до границы раздела сред должно превышать ее радиус ($a \geq R$), второй член в квадратных скобках (6.14), учитывающий взаимодействие сферы с ее виртуальным диполем, примерно на

порядок меньше первого члена. Эта оценка оправдывает используемое приближение.

Согласно (6.4), давление может быть записано как

$$p_m = \mu_0 \int_0^H M(H') dH' + \frac{\mu_0 M_n^2}{2} = \frac{\mu_0 \chi}{2} [(1 + \chi)H_n^2 + H_\tau^2], \quad (6.15)$$

и интеграл от давления (6.15) по поверхности сферы равен магнитной пондеромоторной силе. На практике удобнее интегрировать по плоскости раздела сред «МЖ - воздух», а не по поверхности сферы. Согласно 3-му закону Ньютона, эти силы отличаются только знаком

$$F_m = \frac{\mu_0 \chi}{2} \int_S [(1 + \chi)H_n^2 + H_\tau^2]_{z=0} dS. \quad (6.16)$$

На границе $z = 0$ и

$$H_n = (\vec{H}_{in})_n + (\vec{h}_{in})_n + (\vec{h}_1)_n = H_{in} - \frac{2m_{in}}{(1 + \mu)(a^2 + \rho^2)^{3/2}} \left(\frac{3a^2}{a^2 + \rho^2} - 1 \right), \quad (6.17)$$

$$H_\tau = (\vec{H}_{in})_\tau + (\vec{h}_{in})_\tau + (\vec{h}_1)_\tau = \frac{6\mu m_{in} a \rho}{(1 + \mu)(a^2 + \rho^2)^{5/2}}, \quad (6.18)$$

$$\rho^2 = x^2 + y^2.$$

Интегралы по поверхности в (6.16) равны

$$I_1 = \int_S H_n^2 dS = \frac{3\pi m_{in}^2}{(1 + \mu)^2 a^4}, \quad (6.19)$$

$$I_2 = \int_S H_\tau^2 dS = \frac{3\pi \mu^2 m_{in}^2}{(1 + \mu)^2 a^4},$$

и магнитная пондеромоторная сила, действующая на сферу, равна

$$F_m = \frac{\mu_0 \chi}{2} [(1 + \chi)I_1 + I_2] = \frac{3\pi \mu_0 \mu (\mu - 1) m_{in}^2}{2(\mu + 1) a^4}. \quad (6.20)$$

При вычислении интегралов (6.19) мы пренебрегли всеми членами, не зависящими от магнитного поля, поскольку давление определено до некоторой произвольной константы p_0 (6.3), которая несущественна для рассматриваемой задачи (соответствующий интеграл (6.4) по замкнутой поверхности равен нулю). Подставляя магнитный момент (6.14) в (6.20), получаем

$$F_m = \frac{3\pi \mu_0 (\mu - 1)^3 R^6 H_0^2}{2\mu (\mu + 1) (1 + 2\mu)^2 a^4} \left[1 - \frac{(\mu - 1)^2 R^3}{4(1 + \mu)(1 + 2\mu)a^3} \right]^{-2}. \quad (6.21)$$

Введём безразмерный параметр для описания зависимости силы от магнитной проницаемости среды

$$Le(\mu) = \frac{3\pi(\mu - 1)^3}{2\mu(\mu + 1)(1 + 2\mu)^2}, \quad (6.22)$$

и параметр, описывающий взаимодействие сферы с её виртуальным диполем (зеркальным изображением) и её вклад в пондеромоторную силу

$$\delta(\mu) = \frac{(\mu - 1)^2}{4(\mu + 1)(1 + 2\mu)}. \quad (6.23)$$

Для наглядности уравнение (6.21) можно записать в виде

$$F_m = Le(\mu) \frac{\mu_0 R^6 H_0^2}{a^4} \left[1 - \delta(\mu) \frac{R^3}{a^3} \right]^{-2}. \quad (6.24)$$

Графики $Le(\mu)$ и $\delta(\mu)$ показаны на Рис. 6.3. Для типичных МЖ магнитная проницаемость равна нескольким единицам СИ, и оба параметра совпадают по порядку величины (~ 0.1).

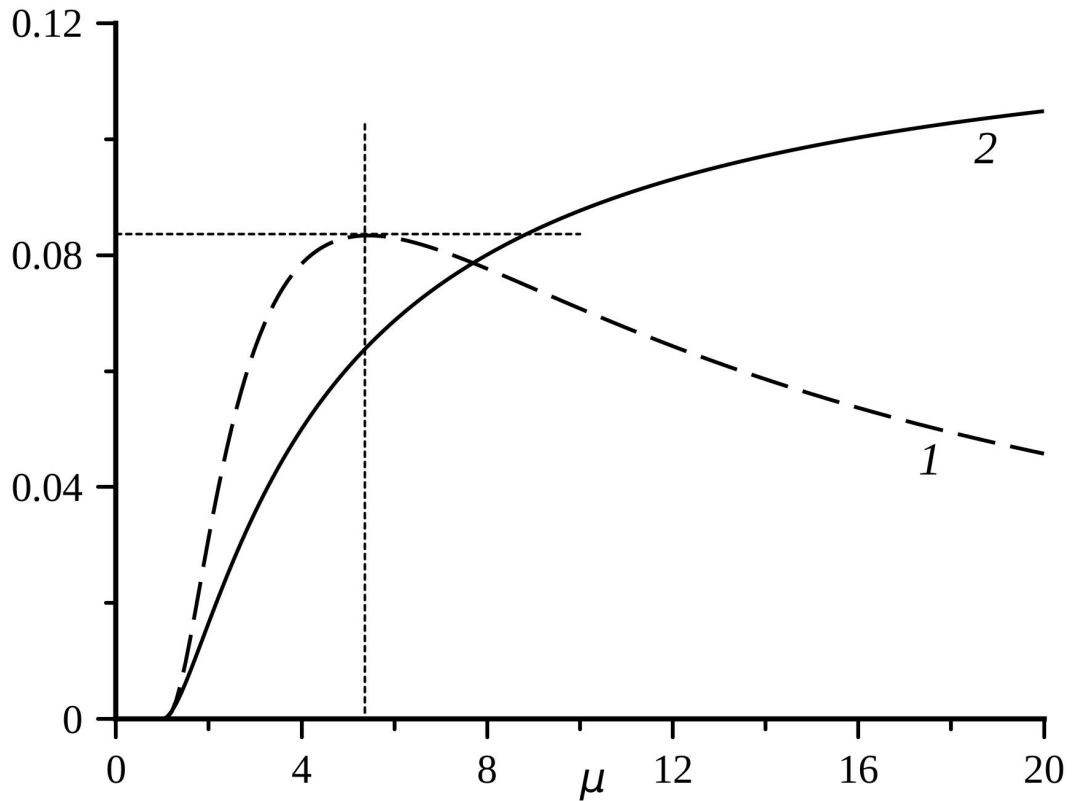


Рисунок 6.3 — Безразмерные параметры пондеромоторной силы (6.24): кривая 1 - $Le(\mu)$, кривая 2 - $\delta(\mu)$.

Формулы (6.21), (6.24) показывают, что пондеромоторная сила является отталкивающей для всего диапазона параметров $Le(\mu)$ и $\delta(\mu)$. Это означает, что любое диа- или парамагнитное тело, погруженное в любую намагниченную МЖ, взаимодействует с немагнитными стенками контейнера так же, как и постоянный магнит. Этот результат совпадает с результатами других авторов [189], [197]. Немонотонный вид силы (6.24) объясняется тем, что происходит конкуренция между намагничиванием МЖ и размагничивающим полем МЖ: чем больше μ , тем сильнее намагниченность МЖ, но, с другой стороны, напряжённость поля внутри МЖ падает, так как $H_{in} = H_0/\mu$. Немонотонная зависимость силы $F_m(\mu)$ также была описана в [197] и [189].

Левитация немагнитной сферы в плоском слое МЖ (толщина слоя $2d$) описывается суперпозицией двух сил (6.24) взаимодействия сферы с верхней и нижней границами. В следующем решении пренебрегается взаимодействием зеркально отражённых диполей, поскольку расстояние между ними равно $4d$ и отбрасываемые слагаемые по порядку величины $\leq 1.5 \times 10^{-2}$. Учитывая малость $\delta(\mu)$, запишем силу

$$F_{m1} = Le(\mu_e)\mu_0 R^2 H_0^2 \times \left[\left(\frac{R^4}{(d+z_0)^4} - \frac{R^4}{(d-z_0)^4} \right) + 2\delta(\mu_e) \left(\frac{R^7}{(d+z_0)^7} - \frac{R^7}{(d-z_0)^7} \right) \right], \quad (6.25)$$

где z_0 обозначает наикратчайшее расстояние от центра сферы до средней плоскости слоя. Использование индекса «1» у силы \vec{F}_{m1} поясняется в разделе (6.2) (см. Рис. 6.8). Квазиупругая сила (6.25) направлена к средней плоскости и выталкивает сферу в центр полости. Если z_0 мало, то упрощённое приближенное выражение для квазиупругой силы, определяющей характер малых квазилинейных колебаний

$$F_m \approx -8Le(\mu)\mu_0 H_0^2 \frac{R^6 z_0}{d^5}. \quad (6.26)$$

В заключении этого подраздела отметим, что формулы (6.24) (и, следовательно, (6.25)) получены с точностью до поправок второго порядка малости, если сравнивать с результатами 1980-х гг. [192].

6.1.4 Сила, действующая на немагнитную сферу, погружённую в МЖ, намагниченную магнитным полем постоянного градиента

Рассмотрим задачу о силе, действующей на немагнитную сферу в магнитном поле с постоянным градиентом. Эта задача, конечно, не новая, однако обзор литературы дал неожиданный результат: было найдено по крайней мере 5 абсолютно разных её решений. Такое разнообразие ответов к одной и той же задаче объясняется тем, что задачи по физике решаются в рамках конкретных модельных представлений. Поэтому можно получить множество не совпадающих ответов, каждый из которых корректен в рамках своей модели. Ниже рассмотрены все 5 аналитических решений и показана эквивалентность 2-х выражений, полученных независимо друг от друга Х. А. Поллом (H.A. Pohl) для диэлектрических жидкостей и Р. Розенцвейгом для МЖ.

Постановка задачи. Рассмотрим вспомогательную осесимметричную магнитостатическую задачу о твердой немагнитной сфере (с проницаемостью $\mu_i = \chi_i + 1 = 1$) малого радиуса R , помещённую в вертикальное градиентное магнитное поле. В точках, прилегающих к оси симметрии $r \sim R$, приложенное градиентное поле, удовлетворяющее уравнениям магнитостатики в отсутствие сферического тела, равно $\vec{H}_{(r,\varphi,z)} = \{-\alpha r/2; 0; \alpha z\}$. Радиальная составляющая (в цилиндрической системе координат) мала, так как $\alpha r \ll \tilde{H}_z$. Таким образом, конфигурацию приложенного поля можно упростить, записав её формально в виде

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \{0; 0; \alpha z\}, \\ \nabla \tilde{H} &= 0\vec{e}_r + 0\vec{e}_\varphi + \alpha\vec{e}_z, \end{aligned} \tag{6.27}$$

где $\{\vec{e}_r; \vec{e}_\varphi; \vec{e}_z\}$ - единичные векторы цилиндрической системы координат, а \tilde{H} - модуль вектора \vec{H} . Предполагается, что все пространство (за исключением сферы и источников поля) заполнено МЖ с магнитной проницаемостью $\mu_e = \chi_e + 1$ и линейным законом намагничивания $M(H)$. Геометрия вспомогательной задачи (Рис. 6.4) имеет те же преимущества, что и у основной задачи в этой главе. Далее кратко рассмотрим несколько различных подходов, использованных ранее для расчета магнитной силы плавучести, действующей на тело \vec{F}_b .

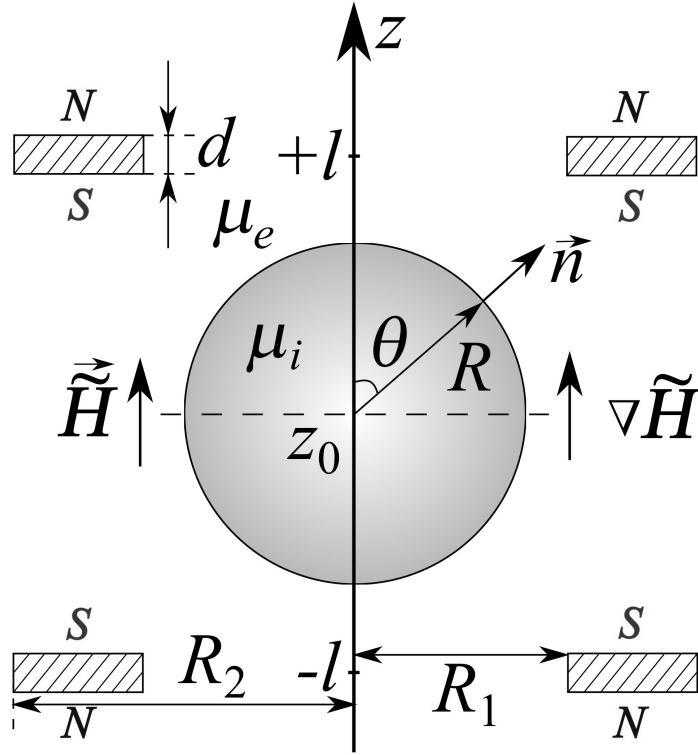


Рисунок 6.4 — Тест-объект: твёрдая немагнитная сфера радиуса R и проницаемости μ_i погружённая в МЖ с восприимчивостью μ_e ; \vec{H} - приложенное градиентное магнитное поле (до помещения сферы) создаётся двумя кольцевыми магнитами (N и S обозначают северный и южный полюс).

Подход проф. М. И. Шлиомиса. Первый вариант \vec{F}_b представлен в [2] исходя из выражения для силы Кельвина

$$\vec{F}_V = \mu_0 M \nabla \tilde{H}. \quad (6.28)$$

Эта сила действует на МЖ и немагнитные тела в противоположных направлениях $\vec{F}_b = -\vec{F}_V$. Данный подход *неявно* использует 2 предположения: (i) не учитывается «поверхностная» сила \vec{F}_2 (6.4); (ii) предполагается, что внешнее поле \vec{H} не возмущается сферическим телом. Другими словами, напряженность поля \vec{H}_e , которое намагничивает МЖ, предполагается такой же, как если бы тела вообще не было. В частности, поле на поверхности сферы имеет вид

$$\begin{aligned} \vec{H}_e &= \vec{H} = \{0; 0; \tilde{H}(z_0) + \alpha R \cos(\theta)\}, \\ H_e^2 &= \tilde{H}^2(z_0) + 2\alpha \tilde{H}(z_0) + \alpha^2 R^2 \cos^2(\theta). \end{aligned} \quad (6.29)$$

Вектор нормали \vec{n} к поверхности сферы имеет 2 ненулевые компоненты. Первая компонента параллельна направлению градиента поля, а вторая - ортогональна

ему. В цилиндрической системе координат это z - и r - компоненты, соответственно

$$\vec{n} = \{\sin(\theta); 0; \cos(\theta)\}. \quad (6.30)$$

Компоненты силы $\vec{F}_b = \vec{F}_1$ в декартовой системе координат

$$\begin{aligned} \vec{F}_b = -\mu_0 \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \frac{\chi_e}{2} H_e^2 R^2 (\sin(\theta) \cos(\varphi) \vec{e}_x + \\ + \sin(\theta) \sin(\varphi) \vec{e}_y + \cos(\theta) \vec{e}_z) \sin(\theta) d\theta d\varphi. \end{aligned} \quad (6.31)$$

Результирующая сила имеет ненулевую z -компоненту

$$\vec{F}_b = -\mu_0 \frac{4\pi R^3}{3} \chi_e \alpha \tilde{H}(z_0) \vec{e}_z. \quad (6.32)$$

Отметим, что магнитное давление, усредненное по поверхности сферы (деленное на $4\pi R^2$), которое деформирует (сжимает) сферу, также ненулевое

$$\begin{aligned} P = -\frac{\mu_0}{4\pi R^2} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \frac{\chi_e}{2} H_e^2 R^2 \sin^2(\theta) d\theta d\varphi = \\ = -\frac{\mu_0 \pi \chi_e}{8} \left(\tilde{H}^2(z_0) - \frac{\alpha^2 R^2}{4} \right). \end{aligned} \quad (6.33)$$

Это выражение интересно тем, что может менять знак в зависимости от конфигурации поля. Компонента силы вдоль оси z толкает немагнитное тело в область, где напряженность поля минимальна [2]

$$\vec{F}_b = -\mu_0 \frac{4\pi R^3}{3} \chi_e \tilde{H} \nabla \tilde{H} = -\mu_0 (V \chi_e \tilde{H}) \nabla \tilde{H}. \quad (6.34)$$

Формула (6.34) имеет очевидную физическую интерпретацию - это магнитный аналог силы плавучести Архимеда, поскольку $F_b \propto V$ и совпадает с (6.28). Немагнитное тело проявляет «диамагнитные» свойства так, как если бы его магнитная восприимчивость была отрицательной $\chi_i = -\chi_e$. Немагнитное тело здесь описывается как объект со свойствами антиматерии - это известный, изящный метод решения задач в курсе общей физики, например, для вычисления силы гравитационного взаимодействия тел с пустотами [369] и т.д.

Эффективный магнитный момент. Второй метод предполагает серию однотипных выражений, основанных на идее эффективного магнитного момента m_{eff} , подставляемого в формулу Кельвина

$$\vec{F}_b = \mu_0 m_{eff} \nabla \tilde{H}. \quad (6.35)$$

Эффективный магнитный момент - это вспомогательная расчётная величина, зависящая от постановки задачи. Например, подход «антиматерии», описанный ранее: формула (6.34) совпадает с формулой Кельвина при условии, что вводится первый вариант эффективного магнитного момента

$$(\vec{m}_{eff})_1 = -\frac{4\pi R^3(\mu_e - 1)}{3} \vec{H}. \quad (6.36)$$

Другое выражение \vec{m}_{eff} известно из задачи о намагничивании сферы с проницаемостью μ_i в среде с проницаемостью μ_e в однородном поле \vec{H}_0

$$\begin{aligned} \vec{H}_e &= \vec{H}_0 + \frac{1}{4\pi r_e^3} \left(\frac{3(\vec{m}_{eff}\vec{r}_e)\vec{r}_e}{r_e^2} - \vec{m}_{eff} \right) \quad \text{at } r_e > R, \\ \vec{H}_i &= \frac{3\mu_e}{2\mu_e + \mu_i} \vec{H}_0 \quad \text{at } r_e < R, \end{aligned} \quad (6.37)$$

где \vec{r}_e - радиус-вектор. Поле снаружи сферы \vec{H}_e является суперпозицией исходного поля \vec{H}_0 и поля, создаваемого *эффективным* магнитным диполем \vec{m}_{eff} , расположенным в центре сферы. Эта величина равна (\vec{H}_0 заменяется на \vec{H})

$$(\vec{m}_{eff})_2 = -\frac{4\pi R^3(\mu_e - \mu_i)}{(2\mu_e + \mu_i)} \vec{H}. \quad (6.38)$$

Важно подчеркнуть, что \vec{m}_{eff} в (6.37) позволяет правильно рассчитать напряженность поля \vec{H}_e вне сферы (и энергию этого поля), но не является реальным магнитным моментом сферы $\vec{m}_{eff} \neq \vec{m}_b$. Это отличие существенно для вычисления силы диполь-дипольного взаимодействия тел [192].

Ещё одно значение эффективного магнитного момента может быть получено из задачи, в которой рассматривается эллипсоид, помещенный в однородное поле \vec{H}_0 в вакууме. Поле внутри эллипсоида равно

$$\begin{aligned} \vec{H}_i &= \vec{H}_0 - \kappa \vec{M}_i = \vec{H}_0 - \kappa \chi_i \vec{H}_i, \\ \vec{H}_i &= \frac{\vec{H}_0}{1 + \kappa(\mu_i - 1)}, \end{aligned} \quad (6.39)$$

где κ - размагничивающий фактор эллипсоида в направлении приложенного поля. Стандартная теоретическая процедура [194] предполагает подстановку переменной $\mu_i \rightarrow \mu_i/\mu_e$ в (6.39). Таким образом, мы можем вычислить намагниченность сферы, погруженной в МЖ с проницаемостью μ_e

$$\begin{aligned} \vec{H}_i &= \frac{\mu_e \vec{H}_0}{\mu_e + \kappa(\mu_i - \mu_e)}, \\ \vec{M}_i &= (\mu_i - 1) \vec{H}_i = \frac{\mu_e(\mu_i - 1) \vec{H}_0}{\mu_e + \kappa(\mu_i - \mu_e)}. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Соответствующий эффективный магнитный момент равен $\vec{m}_{eff} = V\vec{M}$ ($\kappa = \frac{1}{3}$ для сферы)

$$(\vec{m}_{eff})_3 = \frac{4\pi R^3 \mu_e (\mu_i - 1)}{(2\mu_e + \mu_i)} \vec{H}. \quad (6.41)$$

Отсюда можно сделать вывод, что каждый эффективный магнитный момент уникален

$$(\vec{m}_{eff})_1 \neq (\vec{m}_{eff})_2 \neq (\vec{m}_{eff})_3, \quad (6.42)$$

поскольку каждый из них является физически обоснованным только в контексте конкретной физической задачи.

Метод избыточной поляризации. Этот метод был предложен Х. А. Поллом (Н. А. Pohl) в работах [370] и [371], где рассматривается электрофоретическая сила, действующая на твёрдые частицы, плавающие в диэлектрических жидкостях. Ввиду известной симметрии электро- и магнитостатики, метод применим к нашей задаче. Основная идея [371] состоит в описании т. н. избыточной поляризации (намагниченности тела, превышающей намагниченность среды)

$$\vec{M}_i = (\mu_i - \mu_e) \vec{H}_i, \quad (6.43)$$

которая отличается от (6.40), хотя поле \vec{H}_i такое же, как в (6.40)

$$\vec{M} = \frac{(\mu_i - \mu_e) \mu_e \vec{H}_0}{\mu_e + \kappa(\mu_i - \mu_e)}, \quad (6.44)$$

и соответствующий эффективный дипольный момент сферического тела равен

$$\vec{m}_{pohl} = \frac{4\pi R^3 (\mu_i - \mu_e) \mu_e}{(2\mu_e + \mu_i)} \vec{H}. \quad (6.45)$$

Этот эффективный магнитный момент подставляется в (6.35)

$$\vec{F}_{pohl} = \mu_0 \frac{4\pi R^3 (\mu_i - \mu_e) \mu_e}{(2\mu_e + \mu_i)} \vec{H} \nabla \vec{H}. \quad (6.46)$$

Однако есть одно существенное отличие между (6.46) и всеми другими вариантами из предыдущего подраздела: Пол проверил свою формулу с помощью экспериментальных измерений коэффициента разделения осадков поливинилхлорида в смеси тетрахлорида углерода и бензола. И хотя идея об «избыточной поляризации» с точки зрения теоретических построений является такой же

«умозрительной» как и все остальные, но, повторимся, именно (6.46) получила подтверждение в экспериментах с диэлектрическими жидкостями.

Подход с использованием тензора напряжений был описан В. А. Налётовой и И. А. Шкелем [243]. Сила, действующая на немагнитное тело F_b , рассчитывалась для произвольного неоднородного магнитного поля с точностью до малого параметра: $\epsilon = R/L_H$, где L_H - характерное расстояние, на котором поле существенно меняется (приближение 2.10). Сила была получена с помощью тензора напряжений Максвелла и аналитического решения системы уравнений Максвелла со стандартными граничными условиями для векторов B и H . Полученное выражение для F_b совпадает с формулой Пола (6.46) до членов, пропорциональных квадрату малого параметра

$$\vec{F}_b = \mu_0 \frac{4\pi R^3 (\mu_i - \mu_e) \mu_e}{(2\mu_e + \mu_i)} \tilde{H} \nabla \tilde{H} (1 + O(\epsilon^2)). \quad (6.47)$$

Тензорный подход даёт общее выражение без разложения силы на элементарные «объёмные» и «поверхностные» компоненты, и не позволяет анализировать z - и r -компоненты по-отдельности. Несмотря на это, результат (6.47) является наиболее точным и математически обоснованным: он получен с помощью выражений Максвелла (в приближении 2.10), в то время как все предыдущие результаты основаны лишь на более или менее удачных предположениях.

Подход с использованием формулы Розенцвейга. Автор предлагает новое выражение для пондеромоторной силы, используя явное покомпонентное разложение Розенцвейга (6.4). Для вычисления силы (6.4) напряженность поля внутри МЖ записывается (тоже в приближении 2.10) как

$$\vec{H}_e = \vec{\tilde{H}} + \vec{h}_d, \quad (6.48)$$

где $\vec{\tilde{H}}$ - градиентное поле внутри МЖ в отсутствие тела (6.27), а \vec{h}_d - дипольное поле, генерируемое магнитным диполем по аналогии с (6.38)

$$\vec{m}_d = \frac{4\pi(\mu_i - \mu_e)R^3}{(2\mu_e + \mu_i)} \vec{\tilde{H}}(z_0), \quad (6.49)$$

где z_0 - координата центра сферы. Обозначим константу $\tilde{H}_0 \equiv \tilde{H}(z_0)$ и запишем напряженность поля внутри МЖ на поверхности S сферы (т.е. $\sqrt{r^2 + z^2} = R$) в цилиндрической системе координат

$$\left(\vec{H}_e\right)_s = -\frac{3}{2}\beta\tilde{H}_0 \sin(2\theta)\vec{e}_r + (\tilde{H}_0 + \alpha R \cos(\theta) - \beta\tilde{H}_0(3\cos^2(\theta) - 1))\vec{e}_z, \quad (6.50)$$

$$\beta = \frac{\mu_e - \mu_i}{2\mu_e + \mu_i}.$$

Коэффициент β положителен для немагнитного тела в МЖ. Приведём следующие промежуточные выкладки для $\left(\vec{H}_e\right)_s^2$ и M_n^2

$$\begin{aligned} \left(\vec{H}_e\right)_s^2 &= \tilde{H}_0^2(1 + \beta)^2 + 2\tilde{H}_0\alpha R(1 + \beta)\cos(\theta) + \\ &+ [(\alpha R)^2 - 3\beta\tilde{H}_0^2(2 - \beta)]\cos^2(\theta) - 6\beta\tilde{H}_0\alpha R\cos^3(\theta), \\ M_n^2 &= \left[\chi_e\left(\vec{H}_e\right)_s\vec{n}\right]^2 = \chi_e^2\tilde{H}_0^2(1 - 2\beta)^2\cos^2(\theta) + \\ &+ 2\chi_e^2\tilde{H}_0\alpha R(1 - 2\beta)\cos^3(\theta) + \chi_e^2\alpha^2R^2\cos^4(\theta). \end{aligned} \quad (6.51)$$

После интегрирования по поверхности S получаем компоненты «объёмной» и «поверхностной» пондеромоторной силы вдоль оси z

$$\begin{aligned} \left(\vec{F}_1\right)_z &= -\mu_0\frac{4\pi R^3}{3}\chi_e\tilde{H}_0\alpha\left[1 - \frac{4}{5}\beta\right], \\ \left(\vec{F}_2\right)_z &= -\mu_0\frac{4\pi R^3}{5}\chi_e^2\tilde{H}_0\alpha[1 - 2\beta]. \end{aligned} \quad (6.52)$$

Соответствующие им «объёмная» P_1 и «поверхностная» P_2 компоненты давления, усредненные по поверхности сферы, вычисляются по аналогии с (6.33) и (6.52)

$$\begin{aligned} P_1 &= -\mu_0\frac{\pi}{8}\chi_e\tilde{H}_0^2\left[(1 + \beta)^2 + \frac{1}{4}\left(\left(\frac{\alpha R}{\tilde{H}_0}\right)^2 - 3\beta(2 - \beta)\right)\right], \\ P_2 &= -\mu_0\frac{\pi}{32}\chi_e^2\tilde{H}_0^2\left[(1 - 2\beta)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha R}{\tilde{H}_0}\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (6.53)$$

Компоненты давления (6.53) деформируют немагнитную сферу, однако предполагается, что она твёрдая и не деформируемая. С другой стороны, (6.53) может быть существенным для газового пузырька или капли несмешивающейся немагнитной жидкости.

Наконец, сила F_m , действующая в направлении градиента поля (аналог формулы Пола), имеет вид

$$\vec{F}_m = \left[\left(\vec{F}_1\right)_z + \left(\vec{F}_2\right)_z\right]\vec{e}_z = -\mu_0\frac{4\pi R^3}{5}\frac{\mu_e(\mu_e - 1)(2 + 3\mu_i)}{(2\mu_e + \mu_i)}\tilde{H}\nabla\tilde{H}. \quad (6.54)$$

Интересно отметить, что новая формула (6.54) отличается от формулы Пола на коэффициент, равный 1 в случае немагнитных тел ($\mu_i = 1$)

$$\vec{F}_m = \vec{F}_{pohl}\frac{(\mu_e - 1)(2 + 3\mu_i)}{5(\mu_e - \mu_i)}. \quad (6.55)$$

Этот факт имеет разумное объяснение: F_m описывает силу, с которой МЖ действует на тело, в то время как \vec{F}_{pohl} (в дополнение к этому) описывает собственное взаимодействие сферы с градиентным полем. Силы (6.54) и (6.46) количественно совпадают в случае диа- и парамагнитных тел, но имеют разные математические выражения.

Прокомментируем дипольное поле \vec{h}_d в (6.48), которое следует учитывать при вычислении силы. На первый взгляд может показаться, что симметричное дипольное поле, порождаемое самой сферой, не может создавать дополнительную пондеромоторную силу. Однако это предположение неверно (нарушения третьего закона Ньютона нет), ведь сила F_m генерируется МЖ (а не телом), и каждая коллоидная частица в МЖ движется под действием магнитофоретической силы, пропорциональной ∇H_e , независимо от происхождения источника поля. Более того, поверхностные интегралы (6.4) пропорциональны квадратам величин H_e^2 и M_n^2 ; суперпозиция симметричных дипольного и приложенного градиентного полей гарантирует ненулевое изменение результирующей силы (в случае однородного приложенного поля она равна нулю). Сила (6.54) без \vec{h}_d была рассчитана в [356]

$$\vec{F}_{(H_e-h_d)} = -\mu_0 \frac{4\pi R^3 (\mu_e - 1)(2 + 3\mu_e)}{3 \cdot 5} \tilde{H} \nabla \tilde{H}, \quad (6.56)$$

и, как будет показано ниже, оно предсказывает завышенные значения F_m .

Формула (6.52) демонстрирует разницу между «объёмными» и «поверхностными» силами: скачок магнитного давления на границе раздела «МЖ - тело» равен $F_{2z} \propto \chi_e^2$, в то время как «объёмная» сила равна $F_{1z} \propto \chi_e$. Отношение поверхностных сил к объёмным равно

$$\frac{F_{2z}}{F_{1z}} = \frac{3\chi_e}{5(1 + 0.4\chi_e)}, \quad (6.57)$$

поэтому в разбавленных МЖ ($\chi \ll 1$) «поверхностной» силой можно пренебречь, а в концентрированных образцах ($\chi \gg 1$) она превышает «объёмную» силу. Интересно отметить, что в линейном приближении по $\chi \rightarrow 0$ абсолютно все перечисленные выше модели (включая (6.56)) совпадают с простейшим выражением (6.28).

Проверочное численное моделирование. Цель этого моделирования - проверка и сравнение трёх основных аналитических формул, полученных в рамках различных физических подходов: (6.34), (6.46) с (6.47) и новыми (6.54)

и (6.56). Моделирование проводилось с использованием FEMM (Finite Element Method Magnetics), который является одновременно названием метода и комплекса программ, разработанных Dr. Meeker [372]. Программа может решать 3D магнитостатические задачи только в осесимметричной постановке. В проверочной задаче (см. Рис. 6.5) нет источников и проводников электрического тока, поэтому уравнения Максвелла те же (6.6). В формулировке векторного потенциала ($\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$) система (6.6) записывается одним уравнением

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_0 \mu(H)} \nabla \times \vec{A} \right) = 0, \quad (6.58)$$

которое численно решается в FEMM с материальными уравнениями $\mu(H)$ и соответствующими граничными условиями.

Геометрия задачи и конфигурация поля показаны на Рис. 6.4, 6.5. Численная задача соответствует аналитической и удовлетворяет двум противоречивым требованиям: с одной стороны, она напоминает реальную лабораторную экспериментальную установку, а с другой стороны, она моделирует почти «идеальное» градиентное поле (6.27). Поле генерируется двумя постоянными кольцевыми (ориентированными встречно) магнитами, расположенными на расстоянии $z = \pm l$. Такое расположение магнитов создаёт поле (в вакууме, на оси z) [373], [374]

$$H(z) = \frac{K}{R_0^3} \left(\frac{1 - 2(\zeta + \zeta_0)^2}{[1 + (\zeta + \zeta_0)^2]^{5/2}} - \frac{1 - 2(\zeta - \zeta_0)^2}{[1 + (\zeta - \zeta_0)^2]^{5/2}} \right), \quad (6.59)$$

где $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ - средний радиус кольцевого магнита, $\zeta = z/R_0$, $\zeta_0 = l/R_0$, коэффициент $K = M_r d(R_2 - R_1)$, M_r - намагниченность кольца, d - его толщина (Рис. 6.4). Напряженность поля меняет свое направление при $z = 0$, так как (6.59) меняет свой знак. Градиент поля $(\partial H / \partial z)_{z=0}$ зависит от расстояния $2l$ между магнитами и максимален при $l = 1.7R_0$. Когда пространство вокруг магнитов заполняется МЖ, напряженность поля (6.59) уменьшается. В центре этой магнитной системы есть область, где напряженность поля почти линейна по z .

Дискретизация расчётной области задачи выполнена с помощью треугольных элементов, схема которой показана на Рис. 6.5. Размер сетки z_m назначался вручную для каждой области задачи. Для проверки точности и независимости решения от размера сетки, задача решалась на все более мелких сетках, и ponderomotorная сила (6.4) вычислялась на каждой из них. В итоге был выбран оптимальный вариант, который одновременно удовлетворял требованиям точности и времени вычислений (Рис. 6.5). Эта сетка была выбрана потому, что

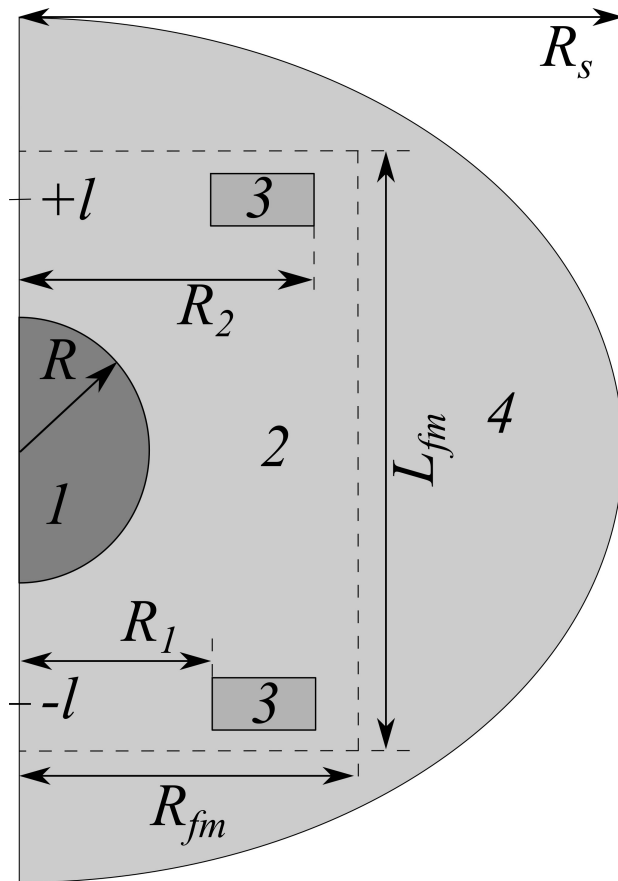


Рисунок 6.5 — Схема расчётной области: мелкая сетка ($z_m = 0.05$ мм) 1 - немагнитное тело ($R = 1$ мм); 2 - область МЖ ($R_{fm} = 3R_2$, $L_{fm} = 3l$); 3 - кольцевые магниты. Область 4 - крупная сетка ($R_s = 700$ мм, $z_m = 1.5$ мм).

предыдущие и последующие уточнения сетки показали очень незначительные (< 1.5 %) отклонения в результатах.

Расчётная область ограничивалась вертикальной линией, совпадающей с осью симметрии задачи, и полукруглым сегментом радиуса $R_s \sim 10l$. Для векторного потенциала \vec{A} на полукруглом сегменте задавалось асимптотическое т.н. открытое граничное условие (open air boundary condition) [372], которое используется как эрзац теоретического предела

$$\vec{A}(r \rightarrow \infty) \rightarrow \vec{0},$$

неосуществимого на практике, так как метод конечных элементов предполагает использование конечной расчётной области. Идея открытого граничного условия состоит в том, что магнитное поле на большом расстоянии от источника ($r \sim R_s$) имеет вид поля диполя независимо от его индивидуальных конструктивных особенностей (исключение - магнитные сборки Хальбаха). Аналитическое выражение для поля диполя известно, поэтому цель открытого

граничного условия - «сшить» численное решение, полученное методом конечных элементов (внутри расчётной области), с известным аналитическим решением для поля диполя (снаружи этой же области). Таким образом, «open air boundary condition» - это граничное условие 3-его рода, что в конфигурационном файле FEMM называется «mixed type» (смешанный тип условия с коэффициентами $c_1 = 0$, $c_0 = 1/(\mu_0 R_s)$), то есть записывается в виде

$$\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \vec{A}}{\partial \vec{n}} + \frac{\vec{A}}{\mu_0 R_s} = 0, \quad (6.60)$$

где \vec{n} - внешняя нормаль к границе области. На вертикальной оси симметрии граничное условие задавалось стандартно

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial \vec{n}} = 0. \quad (6.61)$$

Свойства материалов ($\mu(H)$, χ_0), из которых изготовлена сфера, кольцевые SmCo магниты и кривая намагничивания МЖ также в явном виде прописывались в FEMM.

Расчётная программа для FEMM (написана автором на языке LUA) содержала описание задачи (геометрию, свойства материалов) с начальными условиями (положение центра сферы $z = 0$ мм) и основной вычислительный цикл. Последний начинался с очистки сетки, созданной на предыдущей итерации, после чего сфера смещалась на небольшое расстояние (0.1 мм) вверх по оси z . Затем создавалась новая сетка и рассчитывались векторные поля \vec{B} , \vec{H} во всей области. После этого вычислялись поверхностные интегралы силы (6.4), и результат записывался в файл. Вычислительный цикл повторялся до тех пор, пока центр сферы не достигал некоторой точки, где нелинейность $\vec{H}(z)$ становилась существенной.

При моделировании использовались следующие значения: $R_1 = 30$ мм, $R_2 = 50$ мм, $d = 10$ мм, $l = 68$ мм, $R = 1.0$ и 3.0 мм, $\chi_i = 0$, $\mu_i = 1$, $\chi_e = 2$, $\mu_e = 3$. Материал кольцевого магнита - сплав SmCo, характеризующийся коэрцитивной силой 845 кА/м и магнитной проницаемостью $\mu = 1.1$. Магнитное поле этого источника в отсутствие немагнитного тела показано на Рис. 6.6 (пространство вокруг магнитов заполнено МЖ с линейным законом намагничивания $M_e = \chi_e H_e$). Вертикальная z -компонента H демонстрирует сложное немонотонное поведение, однако кривая $H(z)$ в центральной области ≈ 20 мм почти линейна. Аппроксимационная формула для $\vec{H}(z)$ (z в мм, а

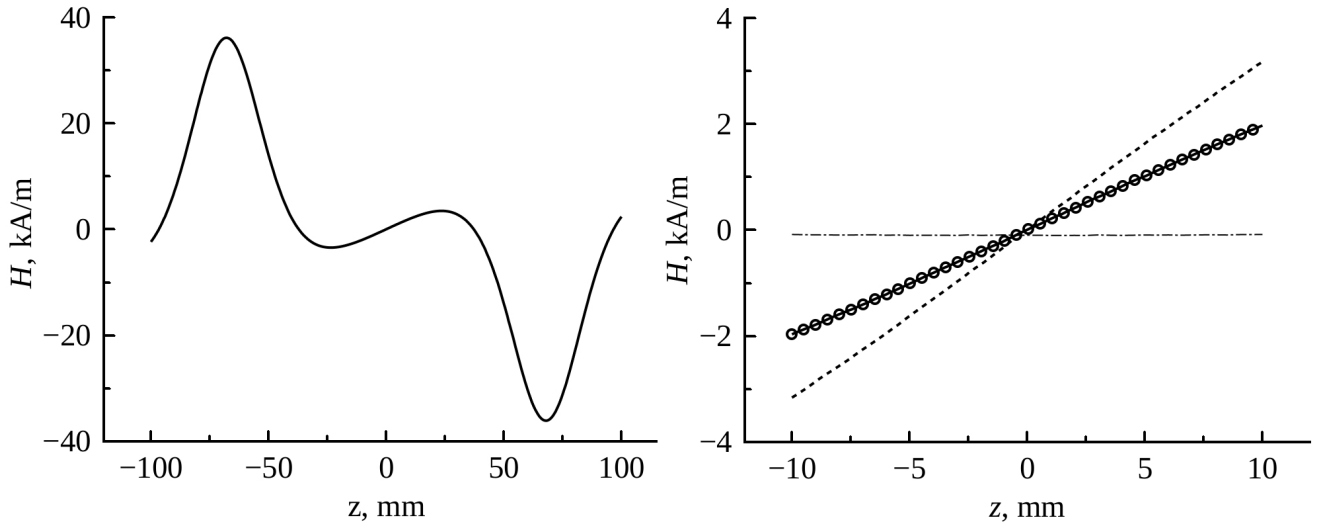


Рисунок 6.6 — Вертикальная компонента $\tilde{H}(z)$ в МЖ с $\mu_e = 3$ в отсутствие сферы (слева). В центральной части $H(z)$ градиент постоянен: штриховая линия H_z в вакууме, кружки H_z в МЖ, сплошная линия - интерполяция (6.62), штрих-пунктирная линия $H_r(r = R, z) \approx -0.09$ кА/м (справа). Все кривые получены численным моделированием в FEMM.

поле в кА/м) имеет следующий вид

$$\tilde{H}(z) = 0.2053z - 8.4342 \cdot 10^{-5}z^3. \quad (6.62)$$

Очевидно, что $\nabla\tilde{H}(z)$ вычисляется как производная от (6.62). Если известно поле $\tilde{H}(z)$ и его градиент $\nabla\tilde{H}(z)$, то легко вычислить пондеромоторную силу F_b по формулам (6.34), (6.46), (6.54), (6.56) и сравнить полученные результаты с прямым численным моделированием в FEMM.

Результаты сравнения аналитических и прямых вычислений магнитной пондеромоторной силы плавучести F_m приведены на Рис. 6.7. Предсказания всех физических подходов находятся в качественном согласии: все кривые на Рис. 6.7 демонстрируют общие черты - они являются монотонными отрицательными функциями. Немагнитная сфера, помещенная в некоторую точку $\{r = 0; \varphi; z > 0\}$, выталкивается МЖ в начало координат $\{r = 0; \varphi; z = 0\}$ (где напряженность поля минимальна $\tilde{H} = 0$ А/м), поэтому z -компонента силы отрицательна. Сила монотонна, поскольку пропорциональна напряженности поля $F_m \propto \tilde{H}\nabla\tilde{H}$, которая растет с увеличением координаты ($\nabla\tilde{H} \approx const$).

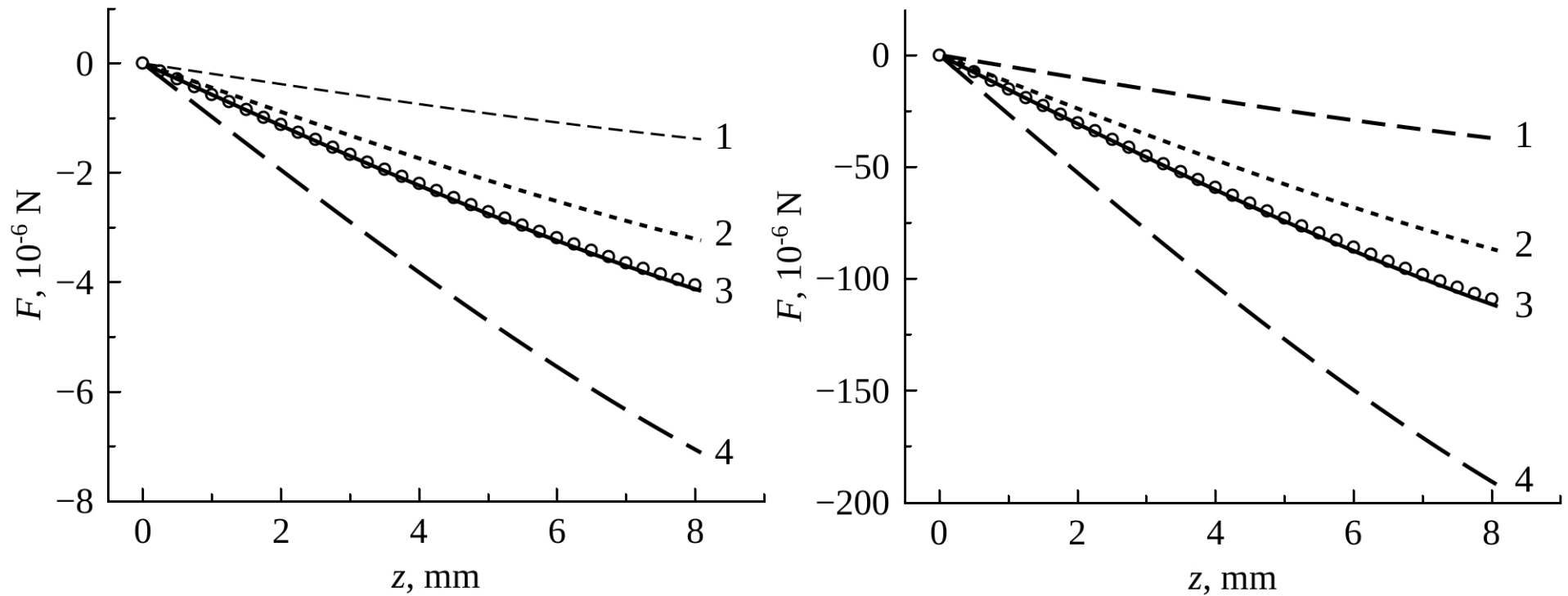


Рисунок 6.7 — Аналитические и численные результаты, полученные для F_m , действующей на немагнитную сферу радиуса $R = 1$ мм (слева) и $R = 3$ мм (справа): 1 - формула (6.35) с (6.38); 2 - формула (6.34); 3 - две совпадающие кривые для выражений (6.46) и (6.54); 4 - формула (6.56); кружки - прямое численное моделирование (6.4) в FEMM.

Ещё одной общей чертой для всех физических подходов является существенная зависимость величины силы от объёма сферы ($F_m \propto R^3$): каждая кривая, рассчитанная для $R = 1$ мм (в левой части Рис. 6.7), примерно на порядок меньше соответствующей кривой для $R = 3$ мм (в правой части того же рисунка). «Истинная» сила $F_m(z)$ на обоих графиках обозначена точками (прямое численное моделирование в FEMM). Кривая 1 на каждом графике была рассчитана в соответствии с подходом эффективного магнитного момента (6.35), (6.38) - он значительно занижает значение силы.

Формула (6.34) показывает разумную точность, которая объясняется редким удачным обстоятельством: она содержит два недостатка, которые частично компенсируют друг друга. Первый недостаток заключается в том, что (6.34) учитывает только «объёмную» силу F_1 и игнорирует вторую «поверхностную» силу F_2 . Это означает, что поляризационные эффекты на границе раздела «МЖ - тело» считаются пренебрежимо малыми. Однако для МЖ это не так: в действительности обе силы имеют одинаковый порядок величины $|F_1| \sim |F_2|$. Вторым недостатком подхода «антиматерии» заключается в том, что он завышает величину «объёмной» силы, поскольку игнорирует размагничивающее поле, создаваемое телом. Это завышение частично компенсирует отсутствие F_2 и разница между кривой 2 и точным результатом не превышает 25 % на обоих графиках.

Наихудшее совпадение с численным моделированием дает кривая 4 (6.56). Хотя (6.56) гораздо более физически корректна, чем (6.34), поскольку учитывает как «объёмные», так и «поверхностные» силы, результирующая сила F_m значительно переоценена. На самом деле, каждая из двух составляющих F_1 и F_2 завышена из-за неверного предположения, что размагничивающим полем \vec{h}_d в (6.48) можно пренебречь.

Последняя группа совпадающих кривых получается из формул F_b (6.46) и F_m (6.54). Эти кривые почти полностью совпадают с результатами численного моделирования, а небольшое расхождение при больших z объясняется тем, что поле \vec{H} не является «идеально» линейным, в то время как (6.62); (6.46) и (6.54) были получены в линейном приближении.

6.1.5 Немагнитная сфера в узком вертикальном цилиндре

После успешного разрешения вспомогательной задачи (6.1.4), можно завершить основную задачу, перейдя от конфигурации с бесконечным плоским слоем к случаю контейнера конечных размеров. В отличие от плоского горизонтального слоя, новая конфигурация имеет две важные особенности, которые вызывают не только количественное, но и качественное изменение функции $F_m(z)$:

1. Необходимо учитывать размагничивающий фактор контейнера с МЖ. Для короткого цилиндра, высота которого близка к его диаметру, коэффициент размагничивания κ уменьшается примерно в 3 раза (от 1 для плоского слоя до $\frac{1}{3}$ для сферы). Напряженность магнитного поля H_{in} внутри МЖ и его намагниченность $M(H_{in})$ увеличиваются в 2...2.5 раза, а пондеромоторная сила возрастает в несколько раз.

2. Размагничивающий фактор κ в коротком цилиндре не является константой. Поэтому внутреннее магнитное поле H_{in} также неоднородно [238]

$$H_{in} = \frac{H_0}{(1 + \kappa\chi_e)}. \quad (6.63)$$

Поле максимально в средней плоскости цилиндра ($z = 0$) и минимально вблизи его верхней крышки и дна. Эта неоднородность приводит к появлению дополнительной магнитофоретической силы, вычислению которой посвящён предыдущий подраздел (6.1.4). Для вычисления этой силы найдем градиент магнитного поля в цилиндрическом контейнере. Размагничивающий фактор намагниченного цилиндра *на его оси* известен [373]

$$\kappa(z) = 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{z + d}{\sqrt{R_2^2 + (z + d)^2}} - \frac{z - d}{\sqrt{R_2^2 + (z - d)^2}} \right], \quad (6.64)$$

а для коротких цилиндров ($d \leq R_2$) он прекрасно аппроксимируется параболой

$$\kappa(z) = 1 - \frac{d}{\sqrt{R_2^2 + d^2}} \left[1 - \frac{3R_2^2 z^2}{2(R_2^2 + d^2)^2} \right], \quad (6.65)$$

и градиент модуля вектора \tilde{H} равен

$$\frac{\partial \tilde{H}}{\partial z} = - \frac{\chi_e \tilde{H}}{[1 + \kappa(\mu_e - 1)]^2} \frac{3dR_2^2 z}{(R_2^2 + d^2)^{5/2}}. \quad (6.66)$$

Подставляя (6.66) в формулу Пола (6.46), получим конечное выражение для магнитофоретической силы, действующей на диа- и парамагнитные тела ($\mu_i = 1$, $\chi_i = 0$) на оси короткого цилиндрического контейнера

$$\vec{F}_{m2} = \frac{9\mu_0(\mu_e - 1)^2\mu_e}{[1 + \kappa(z)(\mu_e - 1)]^3(2\mu_e + 1)} \frac{R_2^2 d}{(R_2^2 + d^2)^{5/2}} \frac{4\pi R^3}{3} H_0^2 z \vec{e}_z, \quad (6.67)$$

где \vec{e}_z - единичный орт оси z . Использование индекса «2» у силы \vec{F}_{m2} поясняется в разделе (6.2) (см. Рис. 6.8). Таким образом, \vec{F}_{m2} - это сила, которая выталкивает немагнитную сферу из центра контейнера к его верхней или нижней крышке при $z > 0$ и $z < 0$, соответственно. Легко заметить, что эта сила (6.67) противоположна по направлению силе (6.25), с которой сфера отталкивается от верхней и нижней стенки контейнера.

6.2 Лабораторный эксперимент

Типовой лабораторный эксперимент выполнен по аналогии с оригинальным [185], [186] и другими подобными [187], [191] экспериментами. Цилиндрический стеклянный контейнер заполнялся МЖ(І) вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин». Сферическое тело прикреплялось к подвесу из тонкой (диаметр 0.02 мм) нихромовой проволоки (≈ 40 см длиной), пропущенной через небольшое отверстие в верхней части контейнера. Другой конец подвеса прикреплялся к аналитическим весам «VesTa AB I type» (погрешность измерения менее 1 мг). Контейнер помещался на немагнитной платформе, подвижной вдоль вертикальной оси z с помощью стержня, жёстко прикрепленного к колонке катетометра «В-630». Контроль вертикальной ориентации установки также осуществлялся катетометром. Контейнер помещался внутри соленоида и передвигался по вертикали с помощью регулируемого микрометрического винта (погрешность перемещения 0.02 мм). Нихромовый подвес отклонялся от вертикали на угол $< 0.5^\circ$. Контейнер намагничивался однородным магнитным полем H_0 , создаваемым соленоидом (не показан на Рис. 6.1).

Как отмечалось ранее, геометрия тест-объекта играет определяющую роль в исследовании, поэтому опишем выбор основных геометрических параметров задачи: $\{R; R_2 = D/2; d\}$. Выбор с одной стороны был ограничен реальными возможностями экспериментальной установки, а с другой стороны - желанием

реализовать две идеализированные постановки задачи: (а) плоский горизонтальный слой $\{R, R_2 \gg R, d < R_2\}$ (неоднородность поля минимальна); (б) случай максимального градиентного поля, создаваемого контейнером с МЖ $\{R, R_2 > R, d \approx R_2\}$. Габариты контейнера $(D, 2d)$ были ограничены размерами рабочего пространства внутри соленоида, где неоднородность магнитного поля H_0 не превышала 1.5 % в вертикальном и радиальном направлениях (длина и внутренний диаметр соленоида составляли 17 см и 8 см, соответственно). Выбор радиуса тела R также был компромиссным решением: с одной стороны, размер тела должен был быть как можно меньше ($R \ll R_2$), а с другой стороны, это требование противоречило чувствительности и точности аналитических весов (точные измерения веса не могут быть выполнены, если тело слишком мало). Если магнитная сила превышает сумму сил Архимеда и гравитационного притяжения

$$|\vec{F}_b| \geq |m\vec{g} + \vec{F}_a|,$$

тело всплывает, подвес не испытывает натяжения и вес равен нулю. Эта ситуация была особенно важна для случая суперпарамагнитного тела «МЖ(I) в МЖ(II)» (плотности МЖ составляли 1.762 г/см³ и 1.104 г/см³). Геометрические параметры приведены в Таблице 4, где показано, что для исследования силы (6.4) были проведены три качественно различных эксперимента.

Таблица 4 — Геометрические размеры тест-объектов, использовавшихся в лабораторных экспериментах и численном моделировании: R - радиус твёрдой сферы, d - полувысота цилиндрического контейнера радиуса R_2 .

Параметр	Оловянная сфера в МЖ(I), узкий контейнер	Свинцовая сфера в МЖ(I), широкий контейнер	МЖ(I) в МЖ(II), узкий контейнер
R , мм	3.79	3.69	4.74
d , мм	11.8	15.2	11.8
R_2 , мм	13.3	30.5	13.3

Качественное описание результатов экспериментальных наблюдений состоит в следующем. При $H_0 = 0$ А/м вес сферы \vec{F}_0 определяется силой тяжести $m_0\vec{g}$ и архимедовой силой плавучести \vec{F}_a , и не зависит от положения сферы внутри контейнера (m_0 - масса сферы). Когда $H_0 \neq 0$ А/м, вес сферы изменяется

на величину магнитной пондеромоторной силы (6.4), которая является функцией H_0 и вертикального смещения z сферы от центра контейнера. Магнитная сила определяется как разность между двумя измерениями веса в нулевом и ненулевом поле H_0

$$F = F(z, H_0) - F_0. \quad (6.68)$$

Как было показано в теоретическом анализе, магнитная сила состоит из двух составляющих F_{m1} и F_{m2} (Рис. 6.8). Сила F_{m1} выражается формулой (6.25), которая количественно описывает взаимодействие между телом и немагнитной стенкой контейнера. Это сила отталкивания, которая всегда отталкивает как магнитное, так и немагнитное тело от стенки контейнера к его центру.

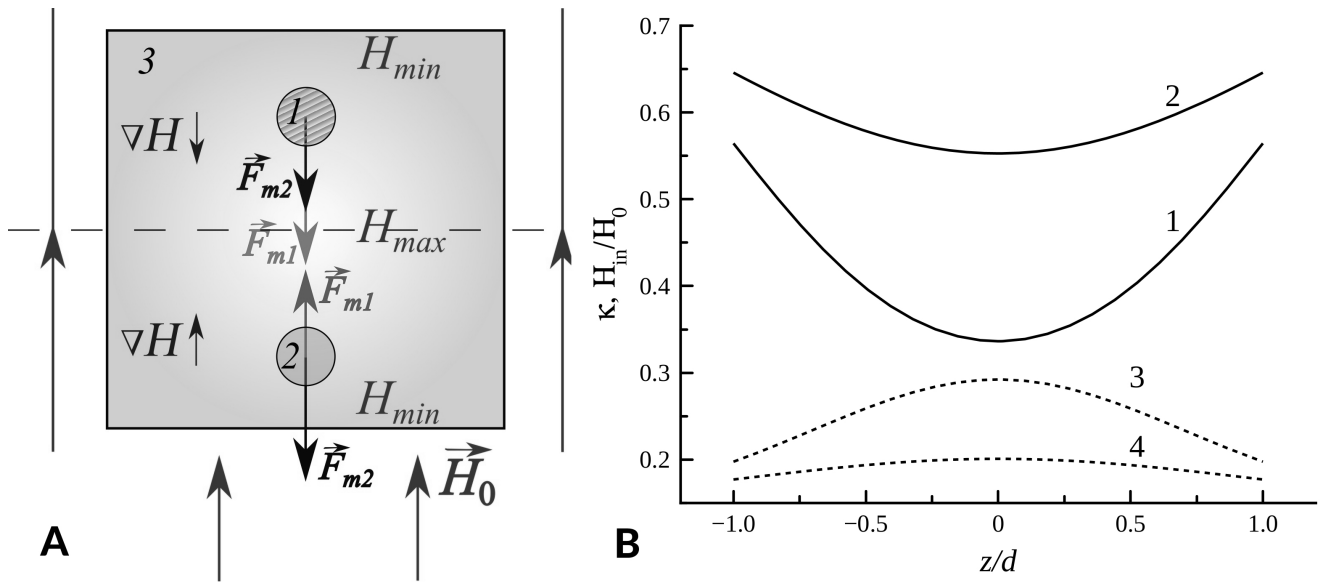


Рисунок 6.8 — (А) - силы F_{m1} и F_{m2} , действующие на (1) магнитную и (2) немагнитную сферы внутри цилиндрического контейнера с (3) МЖ, \vec{H}_0 - однородное внешнее поле. (В) - размагничивающий фактор (кривые 1, 2) и безразмерное поле (кривые 3, 4) для узкого (кривые 1, 3) и широкого (кривые 2, 4) контейнеров, соответственно.

Вторая сила F_{m2} создается градиентным размагничивающим полем контейнера (Рис. 6.8). Квазипараболическая функция $\kappa(z)$ определяет градиент поля внутри контейнера ∇H_{in} (Рис. 6.8 В). Поле имеет минимум в верхней и нижней части контейнера и достигает максимума в центре. Зависимости функции $\kappa(z)$ и безразмерного поля H_{in}/H_0 показаны на Рис. 6.8(В) для двух контейнеров: узкого ($d = 11.8$ мм, $R_2 = 13.3$ мм) и широкого ($d = 15.2$ мм, $R_2 = 30.5$ мм). Расчеты H_{in}/H_0 проводились по формулам (6.63), (6.64) с использованием экспериментально измеренной автором кривой намагничивания

МЖ(I) $\chi_0 = 8.81$ единиц СИ (Рис. 6.9). Магнитофоретическая сила F_{m2} (в от-

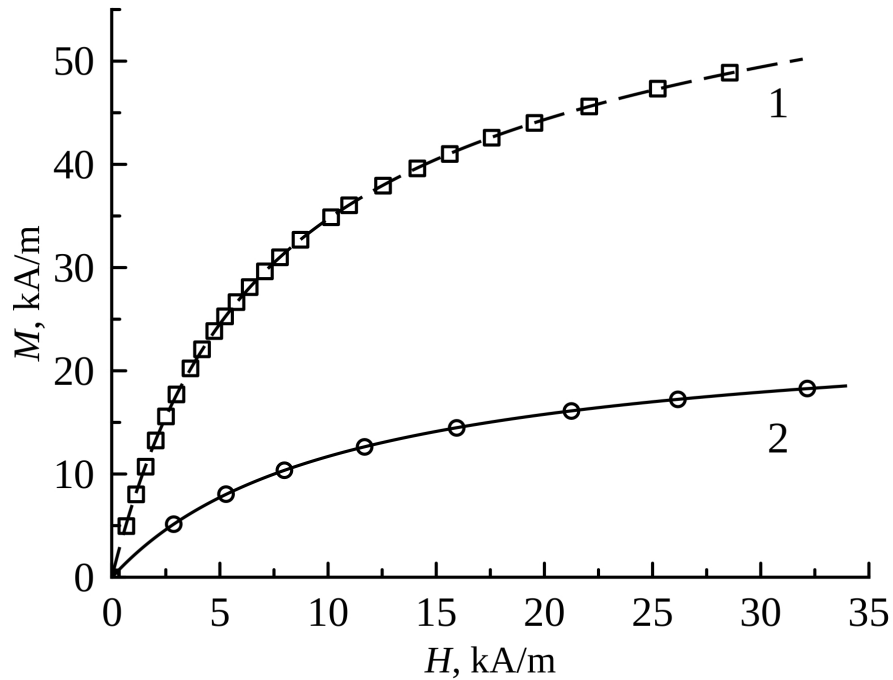


Рисунок 6.9 — Кривые намагничивания: 1 - МЖ(I), 2 - МЖ(II). Точки - эксперимент, сплошная и штриховая линии - интерполяционные кривые. Намагниченность насыщения M_s равнялась 73.6 кА/м и 26.3 кА/м; начальная восприимчивость χ_0 равнялась 8.81 и 2.23 единиц СИ для МЖ(I) и МЖ(II), соответственно.

личие от силы F_{m1}) действует на магнитные и немагнитные тела по-разному (Рис. 6.8 (А)). В случае магнитных (суперпарамагнитных) тел сила F_{m2} имеет то же направление, что и F_{m1} : она толкает тело к центру контейнера, где поле максимально. В случае немагнитных (диа- и парамагнитных) тел сила F_{m2} противоположна F_{m1} : она толкает тело к нижней или верхней части контейнера, где H_{in} минимально, так как МЖ втягивается в центральную область контейнера и выталкивает тело оттуда. Таким образом, для магнитных тел результирующая сила (6.4) монотонна с одним нулевым значением (при $z = 0$), а для немагнитных тел она немонотонна и имеет два экстремума. Интересно, что качественный анализ предсказывает появление трех нулевых значений магнитной силы: при $z \approx -d + R$, $z = 0$ и $z \approx d - R$.

6.3 Численное моделирование магнитной силы плавучести. Энергетический подход

Моделирование задачи необходимо для: (а) количественного сравнения полученных численных результатов с экспериментальными измерениями для подтверждения правильности интерпретации эксперимента; (б) детального исследования пристеночных эффектов. Численный метод позволяет исследовать пристеночные эффекты с необходимым разрешением по координате, что иногда невозможно в ходе эксперимента, особенно в случае слабого магнитного поля H_0 и малой величины силы (6.4). Другим существенным преимуществом численного подхода является то, что он позволяет заменить реальный закон намагничивания $M(H)$ МЖ идеализированной линейной функцией и проверить, что произойдет в этом случае.

Моделирование проводилось с использованием FEMM также как и в подразделе (6.1.4): решение уравнений Максвелла (6.6) в формулировке векторного потенциала ($\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$) с соответствующими граничными условиями и материальными уравнениями позволяет найти магнитные поля \vec{H} , \vec{M} , \vec{B} , чтобы далее вычислить поверхностные интегралы силы (6.4). Размеры тест-объекта (сфера, контейнер) были такими же, как в экспериментальной установке (Таблица 4, Рис. 6.1): осесимметричная область содержала диа-, пара- или суперпарамагнитную сферу, закрепленную в центре контейнера с МЖ. Приложенное поле H_0 моделировалось с помощью полноразмерного изображения лабораторного соленоида (размеры, количество витков, диаметр проволоки и величина электрического тока прописывались в программе).

Дискретизация расчётной области выполнялась треугольными элементами с помощью генератора сеток, входящего в состав пакета FEMM. Схема расчётной сетки показана на Рис. 6.10. Размер сетки z_m назначался вручную для каждой области задачи. Проверка точность и независимость решения от сетки (Рис. 6.10) осуществлялась также, как описано ранее в подразделе (6.1.4). Граница области была образована вертикальной линией, совпадающей с осью симметрии задачи, и полукруглым сегментом радиуса $R_{ext} \sim 60d$. Для векторного потенциала на полукруглом сегменте было задано открытое граничное условие (6.60) [372], а на вертикальной границе задавалось симметричное граничное условие (6.61). Свойства материала сферы (диамагнитный свинец,

парамагнитное олово), МЖ внутри и снаружи стеклянной сферы, медного провода соленоида и окружающего воздуха были заданы в явном виде в расчётной программе. Экспериментальные точки кривых намагничивания $M(H)$ (Рис. 6.9) также загружались в программу.

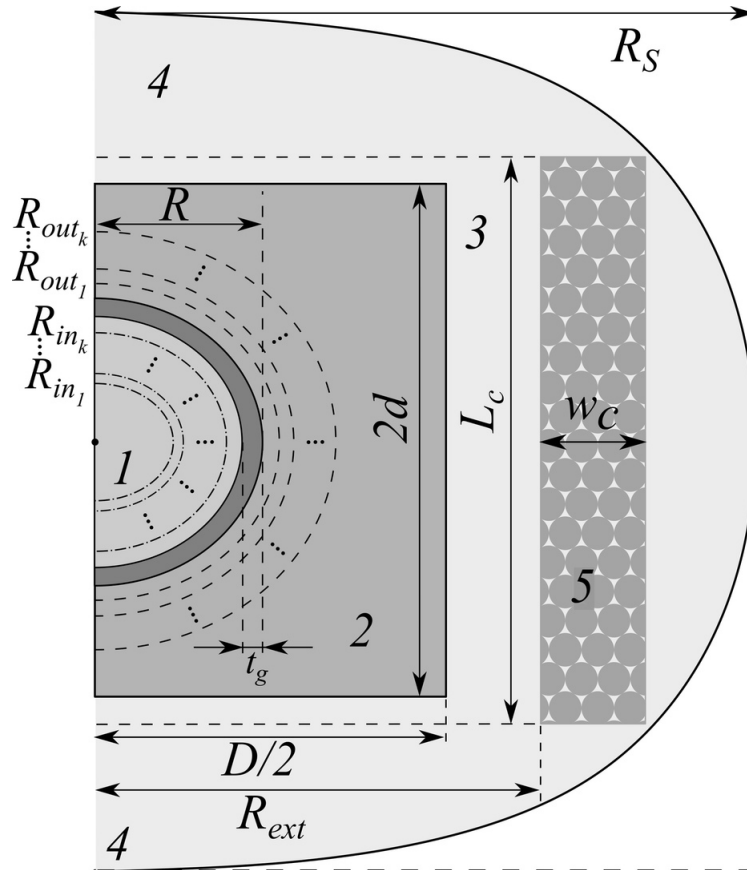


Рисунок 6.10 — Схема расчётной сетки: 1 - сферическая полость, заполненная оловом/свинцом/МЖ(I) ($z_m = 0.03$ мм) внутри стеклянной оболочки толщиной $t_g = 0.18$ мм, ($z_m = 0.01$ мм), 2 - цилиндрический контейнер с МЖ(I) или МЖ(II) ($z_m = 0.03$ мм), 3 - воздух внутри соленоида ($R_{ext} = 45$ мм, $L_c = 180$ мм, $z_m = 0.05$ мм), 4 - воздух снаружи соленоида ($R_s = 700$ мм и $z_m = 1.0$ мм), 5 - соленоид ($w_c = 45$ мм, $z_m = 0.20$ мм).

Вычислительная программа в FEMM представляла собой скрипт, написанный на языке LUA. Эта программа содержала описание геометрии задачи с начальными условиями и основной цикл расчета. Начальные условия были следующими: контейнер с МЖ установлен в верхнее положение (поднят максимально вверх), а твердая сфера почти касается дна контейнера, постоянный электрический ток, питающий соленоид, постоянен, поэтому поле H_0 тоже постоянно. Основной цикл расчета в FEMM начинался с очистки сетки

от предыдущей итерации. После этого контейнер смещался на небольшое расстояние (0.1 мм) вниз вдоль оси z (сфера оставалась на своем месте) точно так же, как и в лабораторном эксперименте. Следовательно, на новом шаге цикла создавалась новая сетка, рассчитывались векторные поля \vec{H} и \vec{B} во всей области (Рис. 6.11). Затем вычислялись интегралы (6.4), и результат записывался в файл. Расчётный цикл повторялся до тех пор, пока центр полости находился выше начала координат. Дальнейшее перемещение контейнера позволяло рассчитать вторую половину кривой $F(z)$, которая симметрична относительно начала координат (как и в лабораторных экспериментах). Таким образом, для экономии времени и вычислительных ресурсов при моделировании используется только (нижняя) половина полости.

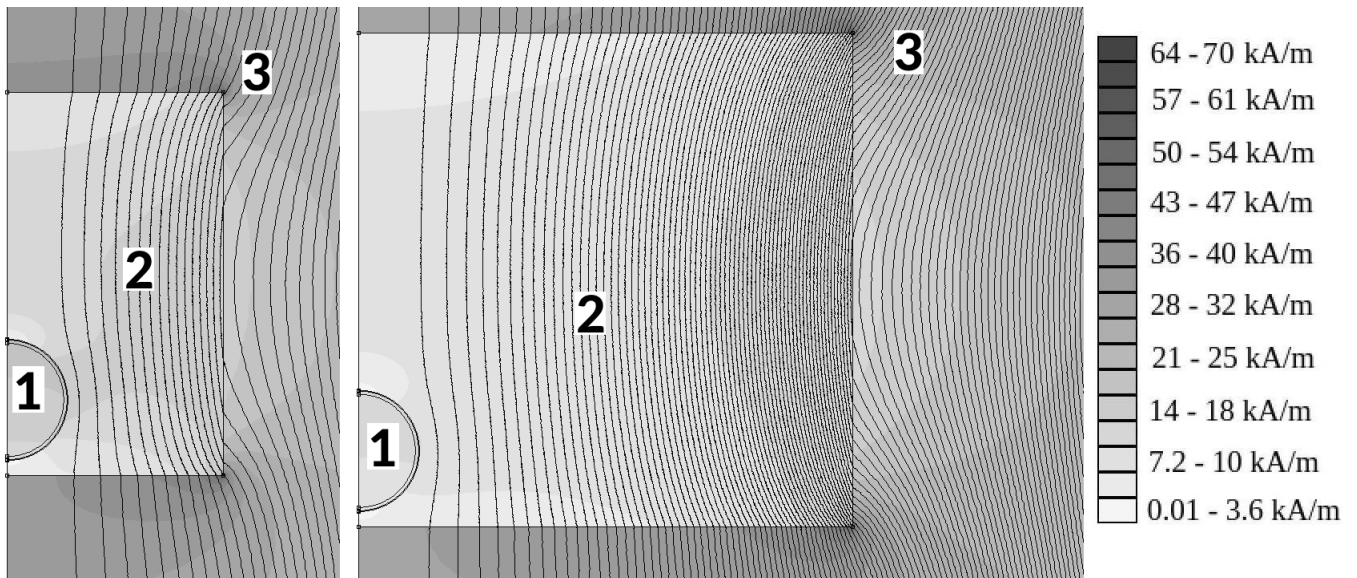


Рисунок 6.11 — Визуализация напряжённости магнитного поля H с силовыми линиями вектора индукции B , вычисленные в FEMM для узкого (слева) и широкого (справа) контейнеров с немагнитными сферами. Области 1, 2 и 3 те же что на Рис. 6.10. Внешнее однородное поле $H_0 = 25.0$ кА/м.

Интеграл (6.4) вычисляется по поверхности тела, поэтому следует обсудить трудности, возникающие при вычислении векторных полей \vec{B} и \vec{H} точно на границе раздела «тело - МЖ». Эта проблема характерна почти для всех программных пакетов, использующих метод конечных элементов для векторного потенциала \vec{A}

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_0 \mu(H)} \nabla \times \vec{A} \right) = \vec{J}, \quad (6.69)$$

где \vec{J} - вектор плотности электрического тока, а $\mu(H)$ - магнитная проницаемость вещества, зависящая от напряжённости поля. Численное решение

уравнения (6.69) позволяет получить значения векторного потенциала \vec{A} в виде кусочно-линейной функции, определённой внутри каждого отдельного конечного элемента, и поэтому его производная является кусочно-постоянной для каждого элемента. Другими словами, \vec{B} и \vec{H} вычисляются на порядок менее точно, чем \vec{A} . Ошибки вычисления B и H особенно велики в тех конечных элементах, которые примыкают к границам между телами с различной магнитной проницаемостью μ . Математически обоснованное решение этой проблемы является следующим [375], [376]: интегралы вычисляются не по поверхности тела, а по вспомогательной виртуальной поверхности, называемой «скорлупой» (eggshell), расположенной на некотором расстоянии d_e от реальной границы раздела сред, которое по крайней мере в несколько раз больше размера сетки $d_e > 2z_m$. Иногда (особенно когда поверхность скорлупы выбирается автоматически программным пакетом), расстояние d_e может быть столь же велико, как характерный размер тела $d_e \sim R$. Благодаря свойствам тензора Максвелла, поверхностные интегралы, вычисленные по поверхности тела и по поверхности скорлупы, совпадают, но только если скорлупа расположена в среде с постоянной магнитной проницаемостью (например, воздух). К сожалению, подход скорлупы неадекватен в случае МЖ, ведь их закон намагничивания существенно нелинеен (Рис. 6.9) и $\mu \neq const$. Решение этой проблемы известно [362] - его можно назвать методом «экстраполяции скорлупок», поскольку интеграл (6.4) по реальной поверхности S находится путем экстраполяции с использованием N вспомогательных значений интеграла (6.4), вычисленных по N скорлупкам, вложенным одна внутри другой наподобие матрёшек, и располагающихся в непосредственной близости от S . Автор тоже использовал этот подход: в случае диа- и парамагнитных твердых сфер интегралы (6.4) для F_1 и F_2 вычислялись по 5 вложенным друг в друга концентрическим сферам с радиусами (Рис. 6.10, 6.12(A))

$$(R_{out})_k = R + dR \cdot k \quad (k = 1, \dots, N),$$

где приращение радиуса $dR \approx 2z_m$. В случае стеклянной сферы, заполненной МЖ(I), погруженной в МЖ(II), силы F_1 , F_2 рассчитывались по 10 раз, так как в этой конфигурации было 2 раздела сред: «МЖ(I) - стекло» и «стекло - МЖ(II)» (Рис. 6.10, 6.12(B)).

Подытожим: экстраполяционный подход «скорлупок» не удобен по трём причинам. Интеграл (6.4) зависит от формы поверхности, следовательно, в слу-

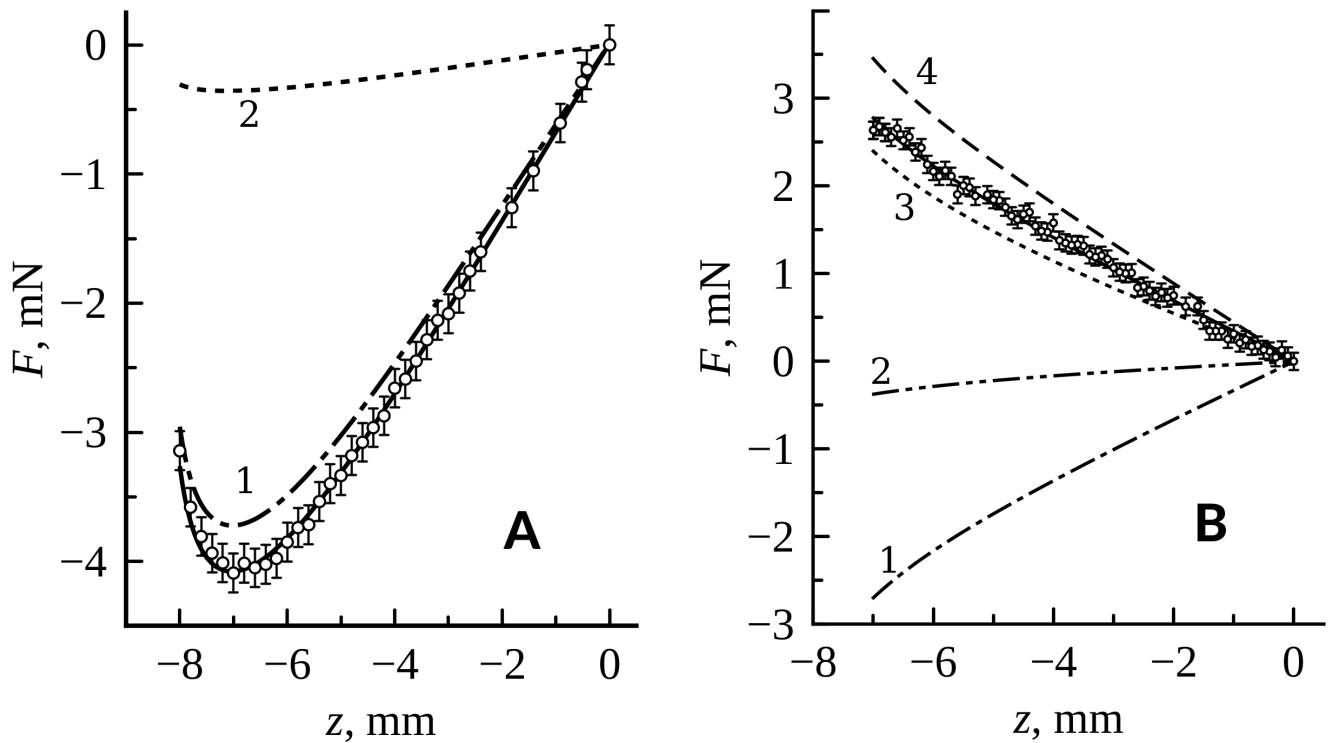


Рисунок 6.12 — Декомпозиция силы (6.4) в случае (А) немагнитной сферы и (В) стеклянной сферы, заполненной МЖ. Оба графика получены для узкого контейнера. Точки - эксперимент, кривые - численное моделирование: 1 - F_1 , 2 - F_2 , вычисленные по границе раздела сред «внешняя поверхность стеклянной оболочки - окружающая МЖ»; 3 - F_1 , 4 - F_2 вычислены по «внутренней поверхности стеклянной оболочки - внутренней МЖ», соответственно. Приложенное поле $H_0 = 17.6$ кА/м.

чае подвижного несимметричного тела математическое описание поверхности S представляет серьёзную трудность, равно как и вычисление интегралов по ней. Для получения ответа требуется совершить N вычислений. Подход является экстенсивным: в случае n твердых тел число интегралов (6.4) кратно увеличивается в n раз. Ниже описывается другой вычислительный подход, лишённый перечисленных недостатков.

Энергетический подход. Укажем основные очевидные преимущества энергетического подхода. Во-первых, энергия тела вычисляется как интеграл по его объёму и поэтому точность вычисления энергии менее подвержена упомянутым ранее ошибкам, связанным с разрывом функций V , H на поверхности тела. Во-вторых, вычисление электромагнитной энергии в программных пакетах реализовано в виде готовых функций, использование которых намного проще, чем формулы (6.4), так как последняя зависит от формы тела. В случае энергетического подхода сила, действующая на погруженное тело, вычисляется как

градиент потенциальной магнитной энергии W

$$\vec{F}_b = -\nabla W \quad (6.70)$$

Результат вычислений (6.70) зависит от двух принципиально важных обстоятельств. Во-первых, существует два способа вычисления W [194]:

$$W_e = \int_V \left(\int_0^B H(B_i) dB_i \right) dV, \quad (6.71)$$

$$W_{coe} = \int_V \left(\int_0^H B(H_i) dH_i \right) dV. \quad (6.72)$$

Величина W_e - это энергия (energy) магнитного поля. Величина W_{coe} в отечественной литературе не получила самостоятельного названия, а в иностранной именуется «soenergy». При этом внутренняя U_0 и свободная F_0 энергии тела, определенные посредством (6.71) или (6.72), имеют разный физический смысл. Так, изменение термодинамических потенциалов с dW_e (6.71) определяет работу, совершенную магнитным полем над системой при постоянных потенциалах магнитного поля (поле создаётся сверхпроводящим магнитом). В свою очередь изменение dU_0 или dF_0 , определенных через dW_{coe} (6.72), определяет работу, совершенную над системой при постоянных источниках магнитного поля (поле создаётся постоянным током в соленоиде или электромагните). Второй вариант встречается в лабораторных исследованиях значительно чаще первого, поэтому многие авторы без пояснений предлагают (6.70) в виде

$$\vec{F}_b = -\nabla W_{coe} \quad (6.73)$$

Отметим, что линейный закон намагничивания $M = \chi H$, $\chi = const$ принципиально не позволяет отличать (6.71) от (6.72), так как $B \propto H$ и поэтому $BdH = HdB$. Это значит, что численная проверка (6.70) с обоими вариантами (6.71) и (6.72) имеет определенный самостоятельный смысл. Второй вопрос, касающийся применимости энергетического подхода к описанию сил и его эквивалентности (6.4), заключается в определении границ пространства V , по объёму которого необходимо интегрировать (6.71) и (6.72).

Для точного ответа на поставленные вопросы необходимо было сравнить магнитные силы, вычисленные по формуле (6.4), с двумя значениями

(6.70), полученными с помощью энергетического подхода (6.71) и (6.72). Для достоверности и самоконтроля результаты всех вычислений сравнивались с результатами лабораторного эксперимента. Как и в общем случае, геометрия и условия вычислительной задачи в точности соответствовали параметрам лабораторной установки: оловянный шар радиуса 3.79 мм помещался в стеклянную цилиндрическую кювету диаметром 26.7 мм и высотой 13.65 мм, заполненную МЖ с реальным (нелинейным) законом намагничивания (Рис. 6.13). Для достижения цели исследования численное моделирование проводилось для значений напряженности внешнего магнитного поля $H_0 \sim 10^4$ А/м, чтобы для моделируемого образца МЖ с заданным законом намагничивания $M(H)$ заведомо не выполнялись ни условие линейности $M = \chi H$, ни безындукционное приближение. Кривая $M(H)$ и полевая зависимость магнитной восприимчивости $\chi(H)$ МЖ, использованной в лабораторном эксперименте и численном моделировании показаны на Рис. 6.13 (А), (В). Кривая намагничивания была

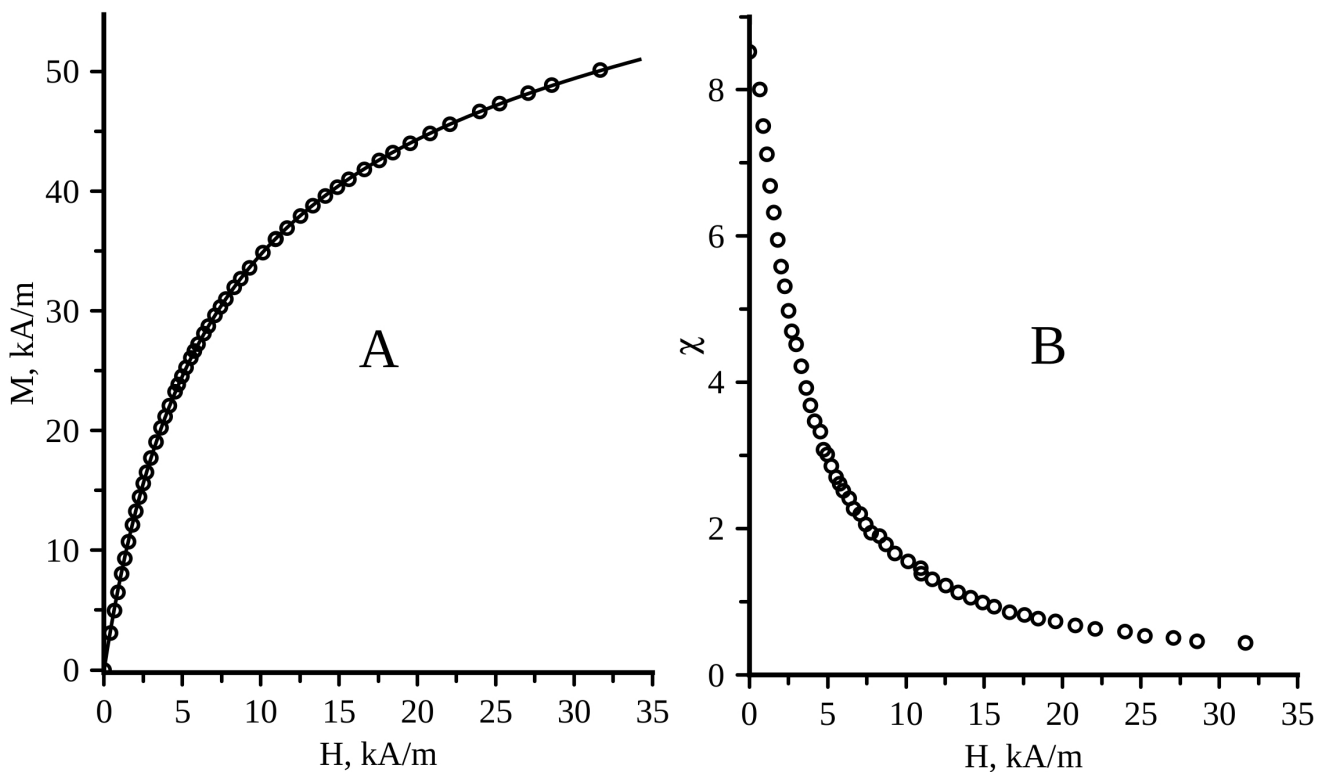


Рисунок 6.13 — (А) Кривая намагничивания $M(H)$: точки - экспериментальные измерения, сплошная линия - интерполяционная кривая (6.74); (В) полевая зависимость магнитной восприимчивости $\chi(H)$.

интерполирована с помощью модифицированной формулы Висловича [377]

$$M(H) = \frac{C_1 H}{H + C_2} + C_3 H, \quad (6.74)$$

где $C_1 = 55.37$ кА/м, $C_2 = 6.59$ кА/м, $C_3 = 13.41 \times 10^{-2}$ - подгоночные параметры, определенные методом наименьших квадратов. В целом, (6.74) является вариантом эмпирического соотношения Фрелиха-Коннелли [378], часто используемого в инженерных задачах при описании $M(H)$ ферромагнетиков. Удобство использования (6.74) заключается в том, что от аналитического выражения легко брать первообразную для вычисления определённых интегралов (6.4).

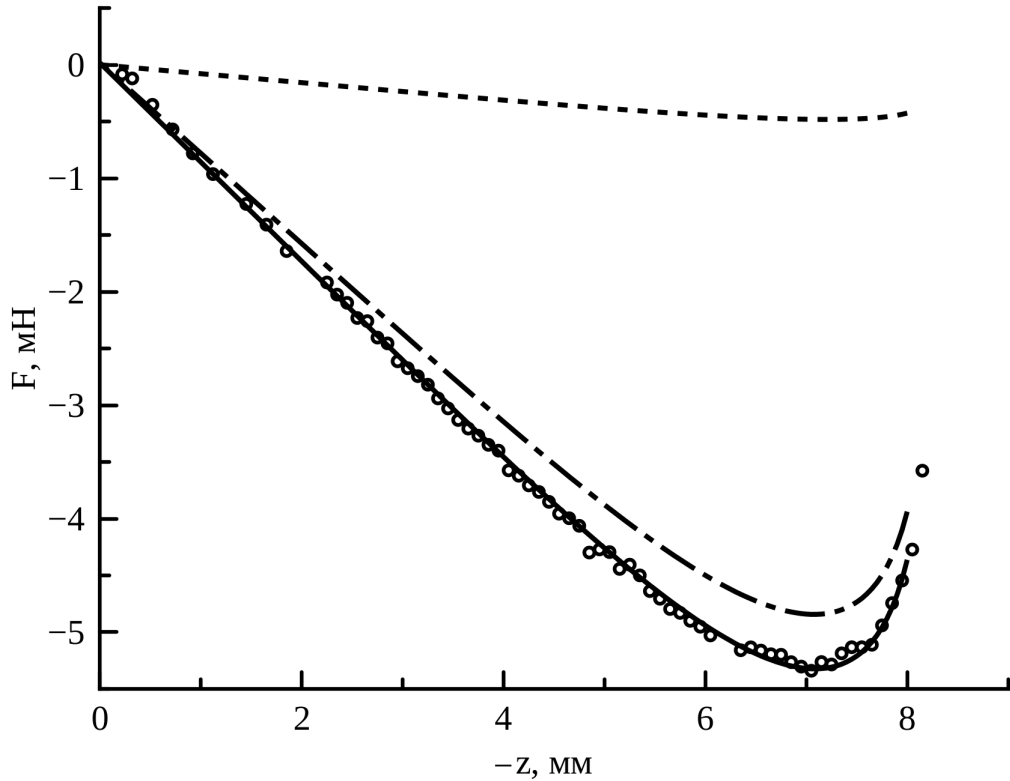


Рисунок 6.14 — Магнитная сила, действующая на оловянный шарик в МЖ(I) при $H_0 = 20$ кА/м: кружки - эксперимент, пунктирная линия - сила F_2 , штрих-пунктирная линия - сила F_1 , сплошная линия - равнодействующая обеих сил.

Результаты вычислений, выполненных для значения внешнего поля $H_0 = 20$ кА/м, представлены на Рис. 6.14, 6.15, 6.16. На первом этапе расчётов (Рис. 6.14) осуществлялась проверка формул прямого вычисления электромагнитных сил F_1 , F_2 (6.4). Результаты, приведенные на Рис. 6.14, важны по двум причинам: (i) вычисления демонстрируют хорошую точность (6.4), достаточную для описания экспериментальных измерений; (ii) прекрасное совпадение расчётной и экспериментально измеренной сил подтверждает корректность расчёта магнитного поля в FEMM, ведь в формулу (6.4) непосредственно входят значения H и B .

Далее были рассчитаны эти же магнитные силы, но уже в рамках энергетического подхода (6.70). С этой целью для трёх расчётных областей пространства

(оловянный шарик, цилиндрическая кювета с МЖ и окружающий воздух) были вычислены энергии W_e и W_{coe} по формулам (6.71) и (6.72) соответственно. При этом для объёма шарика и окружающего воздуха величины $W_e = W_{coe}$, потому что эти среды являются парамагнетиками с постоянными μ . Для объёма МЖ $W_e \neq W_{coe}$, и этот факт определяет отличие Рис. 6.15 от Рис. 6.16.

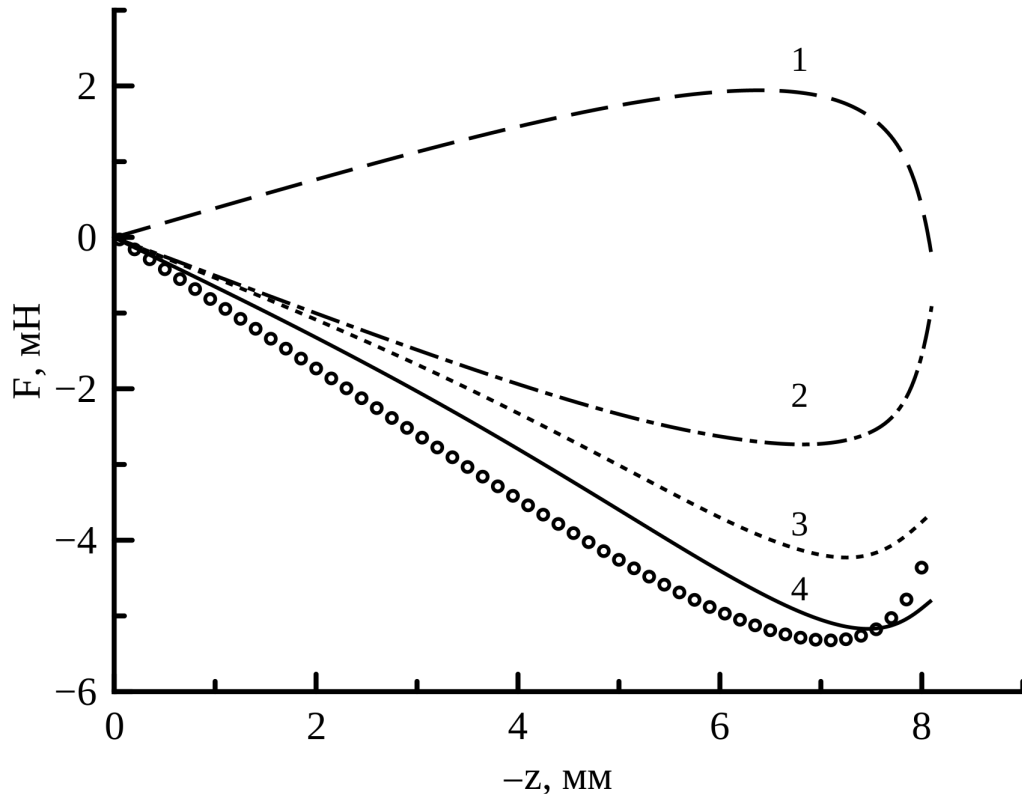


Рисунок 6.15 — Магнитные силы, вычисленные через градиент W_e по формулам (6.70), (6.71) для: 1 - оловянного шарика; 2 - объёма МЖ; 3 - воздуха, окружающего кювету с МЖ; 4 - равнодействующая сила. Точки - сила, вычисленная по (6.4). Внешнее поле $H_0 = 20$ кА/м.

Таким образом, для конкретного значения напряженности внешнего магнитного поля H_0 вычислялось три значения (6.71) и одно значение (6.72), после чего полученные данные заносились в таблицы $W_e(z)$, $W_{coe}(z)$ и обрабатывались в Wolfram Mathematica: интерполировались полиномами 32-й (Тридцать второй) степени, которые далее дифференцировались аналитически. Такое высокое значение степени полинома объясняется требованием точности численного описания пристеночных эффектов (когда сфера находится вблизи крышки и дна контейнера) - подробнее о них говорится ниже в соответствующем подразделе. Результатом обработки исходных численных данных были функции $F_b(z)$, аналогичные экспериментальным на Рис. 6.15, 6.16. Как видно из графиков, только применение $W_{coe}(z)$ для всей расчётной области позволяет корректно описать

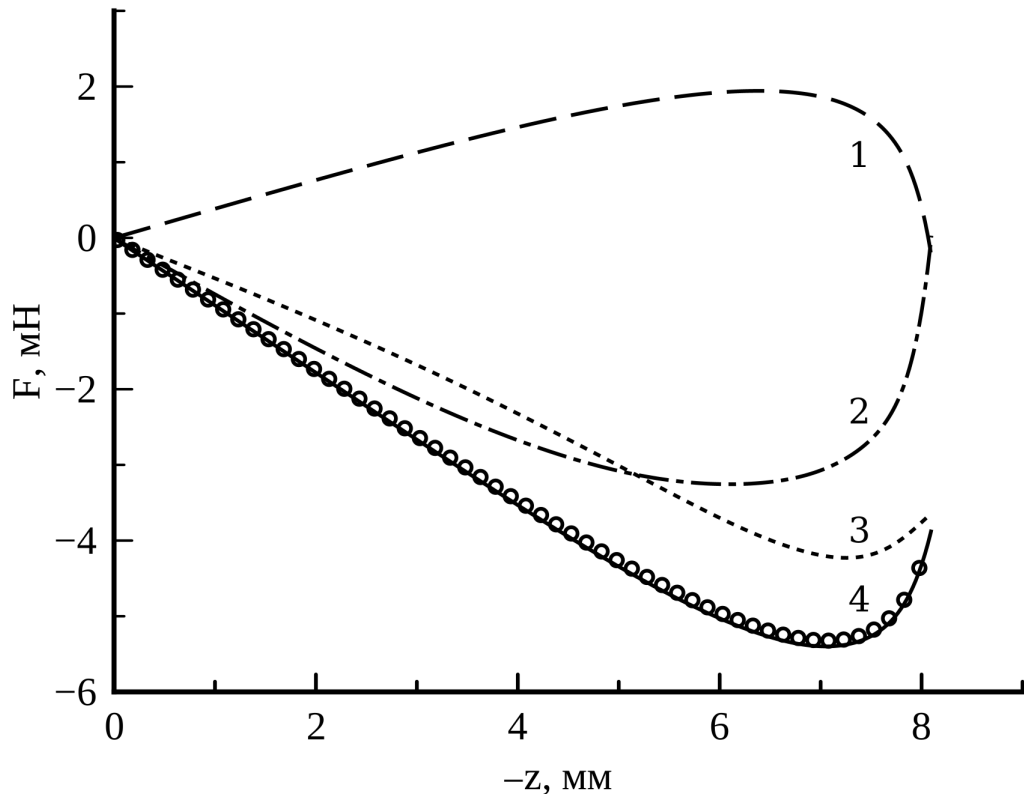


Рисунок 6.16 — Магнитные силы, вычисленные через градиент W_{coe} по формулам (6.70), (6.72). Обозначения те же, что и на Рис. 6.15.

действующие силы (кривая 4 на Рис. 6.16). Этот результат, с одной стороны, является закономерным, так как по условию задачи магнитное поле создавалось не постоянными магнитами, а соленоидом, питаемым электрическим током, и поэтому термодинамические потенциалы внутренней U_0 и свободной F_0 энергии следует определять через W_{coe} . С другой стороны, необходимость учёта всей области пространства является в некоторой мере неожиданным результатом. Так, в начале исследования в качестве основного высказывалось предположение, что магнитная сила, действующая на немагнитное тело и реально измеряемая в лабораторном эксперименте, определяется энергией (6.72) самого тела, то есть предполагалось, что интеграл (6.72) необходимо вычислять только по объёму тела (оловянного шарика). Однако численный результат показал, что необходимо рассматривать всю систему «твёрдое тело - МЖ - воздух», взаимодействующую посредством электромагнитных сил. При этом перемещение твёрдого тела приводит к изменению магнитного поля не только в нём самом, но также и в МЖ, и в окружающем пространстве, что в свою очередь оказывает (в силу третьего закона Ньютона) обратное воздействие на тело. Это взаимодействие тел имеет

магнитную природу, но проявляется в виде механической силы, которую можно измерить аналитическими весами в лабораторном эксперименте.

6.4 Результаты и обсуждения

Результаты численного моделирования и лабораторных измерений для немагнитных (диа- и парамагнитных) твёрдых тел приведены на Рис. 6.18 (А) и (В), соответственно. На Рис. 6.17 показаны результаты для случая МЖ(I) в МЖ(II). Хорошо видно, что лабораторные измерения и численное моделирование находятся в прекрасном количественном согласии для всех значений приложенного магнитного поля H_0 .

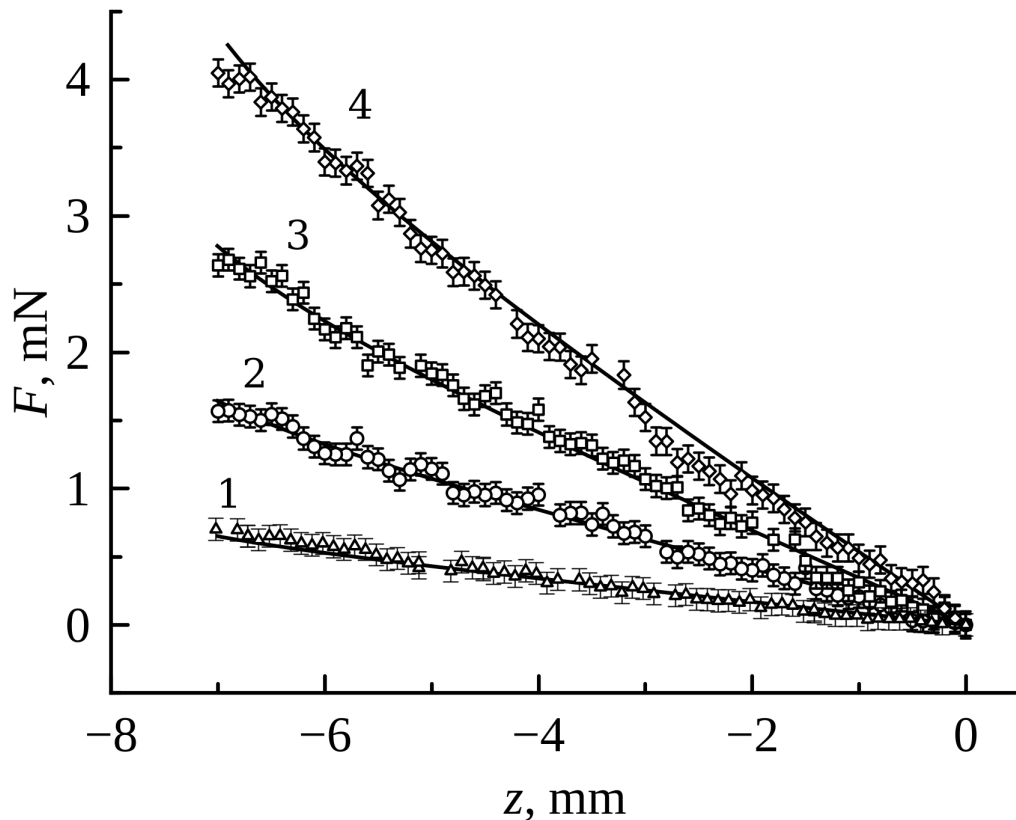


Рисунок 6.17 — Магнитная сила, действующая на полулю стеклянную сферу с МЖ(I), погружённую в узкий контейнер, заполненный МЖ(II). Точки - эксперимент, сплошные линии - численное моделирование. Приложенное поле $H_0 = 7.69$ кА/м (1), 12.6 кА/м (2), 17.6 кА/м (3), 25.0 кА/м (4).

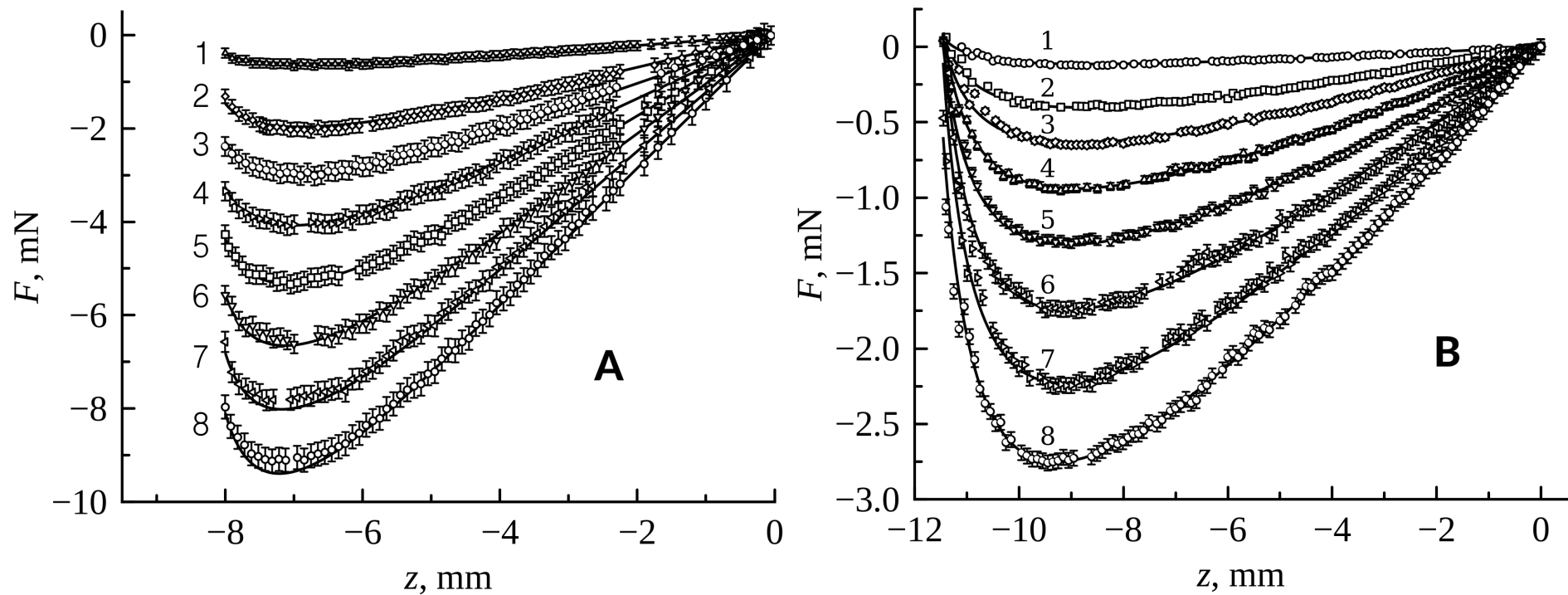


Рисунок 6.18 — Магнитная сила плавучести, действующая на: (А) оловянную сферу в узком контейнере, заполненном МЖ(I); (В) свинцовая сфера в широком контейнере, заполненном МЖ(I). Точки - экспериментальные измерения, сплошные линии - численное моделирование. Приложенное поле $H_0 = 7.69$ кА/м (1), 12.6 кА/м (2), 15.1 кА/м (3), 17.6 кА/м (4), 20.0 кА/м (5), 22.5 кА/м (6), 25.0 кА/м (7), 27.5 кА/м (8).

Магнитная сила зависит от приложенного поля H_0 и от вертикального смещения z , которое отрицательно $z \leq 0$ на Рис. 6.18 и 6.17 (моделирование и измерения проводились только для нижней половины контейнера; начало координат совпадало с его центром). Модуль силы увеличивается с полем $|F(H_1, z_0)| > |F(H_2, z_0)|$, если $H_1 > H_2$ при фиксированном z_0 . Знак силы различен для немагнитных и суперпарамагнитных тел. По мере вытеснения немагнитной сферы из центра контейнера, её вес (6.68) в нижней половине контейнера увеличивается, и проекция силы на ось z отрицательна (Рис. 6.18). Напротив, суперпарамагнитное тело втягивается в центр контейнера, его вес в нижней половине контейнера уменьшается, проекция F на ось z положительна (Рис. 6.17).

Другое качественное различие между Рис. 6.18 и 6.17 заключается в немонотонном поведении $F(z)$ для немагнитного и монотонном для суперпарамагнитного тела. Сила, действующая на немагнитные тела, возникает в результате конкуренции двух противоположных сил (Рис. 6.8(A)), поэтому она немонотонна. Рис. 6.18 наглядно демонстрирует, насколько разным может быть результат конкуренции между F_{m1} и F_{m2} в зависимости от геометрии задачи. Примечательно, что в эксперименте нет существенной разницы между диа- и парамагнитными твердыми сферами: радиусы сфер из олова и свинца почти одинаковы (3.79 мм, 3.69 мм), а магнитные восприимчивости у обоих материалов одинаково пренебрежимо малы (-0.12×10^{-6} и 4×10^{-6} для свинца и олова соответственно [238]). При этом сила, действующая на эти почти одинаковые тела, в узком контейнере в 3...4 раза больше, чем в широком, из-за размагничивающего фактора $\kappa(z)$: МЖ в узком контейнере генерирует более сильное градиентное поле (Рис. 6.8 (B)), и поэтому модуль силы возрастает многократно.

Прямое сравнение сил $F(z)$, действующих на диа- и парамагнитные сферы в одном и том же (узком) контейнере, приведено на Рис. 6.19. Как видно, сила, действующая на оловянную сферу, примерно на 10 % больше, чем на свинцовую, поскольку сила $F(z)$ является пондеромоторной, а свинцовая сфера имеет на 7.5 % меньший объём (см. Табл. 4). Рис. 6.19 наглядно показывает, что все диа- и парамагнитные материалы могут рассматриваться как общий класс «немагнитных» материалов, поскольку их проницаемость ($\mu_b \approx 1$) значительно меньше, чем у МЖ.

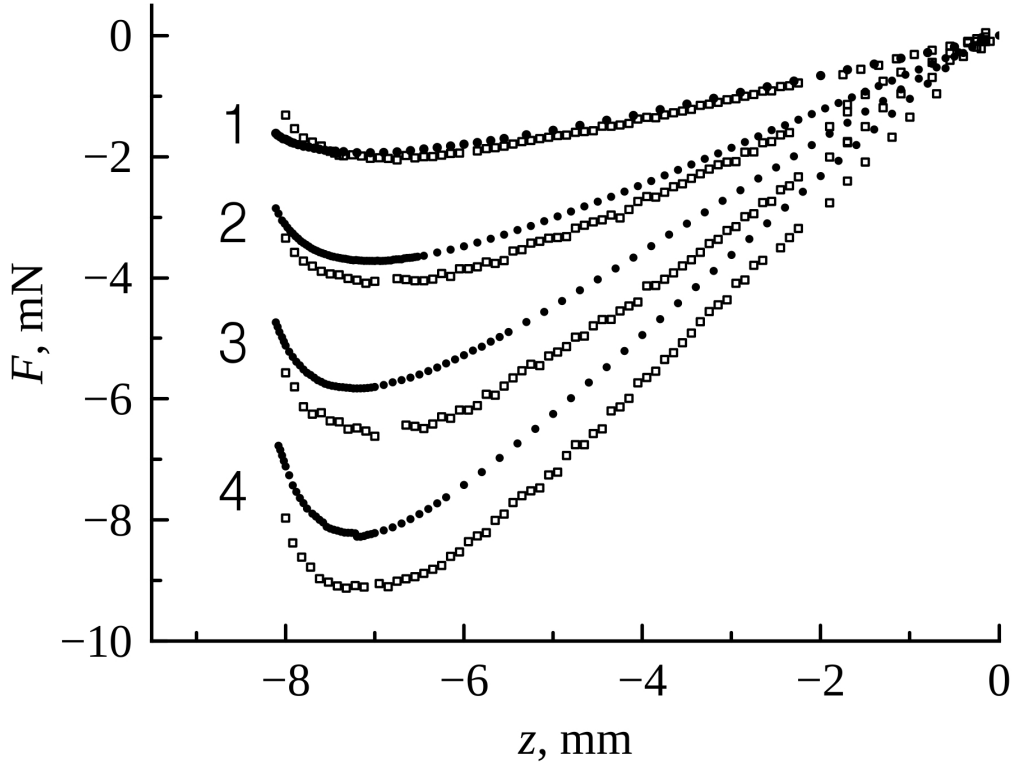


Рисунок 6.19 — Сила $F(z)$, действующая на оловянную (квадратные белые точки) и свинцовую (круглые чёрные точки) сферы, погружённые в узкий контейнер (лабораторный эксперимент). Приложенное поле $H_0 = 12.6$ кА/м (1), 17.6 кА/м (2), 22.5 кА/м (3), 27.5 кА/м (4). Доверительные интервалы не показаны для удобства восприятия.

Продemonстрируем возможности аналитического выражения применительно к описанию эксперимента (в сравнении с численным моделированием), для чего изобразим на одном Рис. 6.20 результаты, полученные всеми тремя методами. Зависимости получены для одного набора параметров: оловянная сфера в МЖ(И), узкий контейнер (см. Табл. 4). Внешнее однородное поле равно $H_0 = 10.1$ кА/м. Финальное аналитическое выражение для магнитной силы — это сумма (6.25) и (6.67)

$$(F_m)_z = \frac{9\mu_0(\mu_e - 1)^2\mu_e}{[1 + \kappa(z)(\mu_e - 1)]^3(2\mu_e + 1)} \frac{R_2^2 d}{(R_2^2 + d^2)^{5/2}} \frac{4\pi R^3}{3} H_0^2 z_0 + Le(\mu_e)\mu_0 R^2 H_0^2 \times \\ \times \left[\left(\frac{R^4}{(d + z_0)^4} - \frac{R^4}{(d - z_0)^4} \right) + 2\delta(\mu_e) \left(\frac{R^7}{(d + z_0)^7} - \frac{R^7}{(d - z_0)^7} \right) \right]. \quad (6.75)$$

Из Рис. 6.20 видно, что аналитическое выражение описывает экспериментальные данные хуже, чем прямое численное моделирование, но адекватно

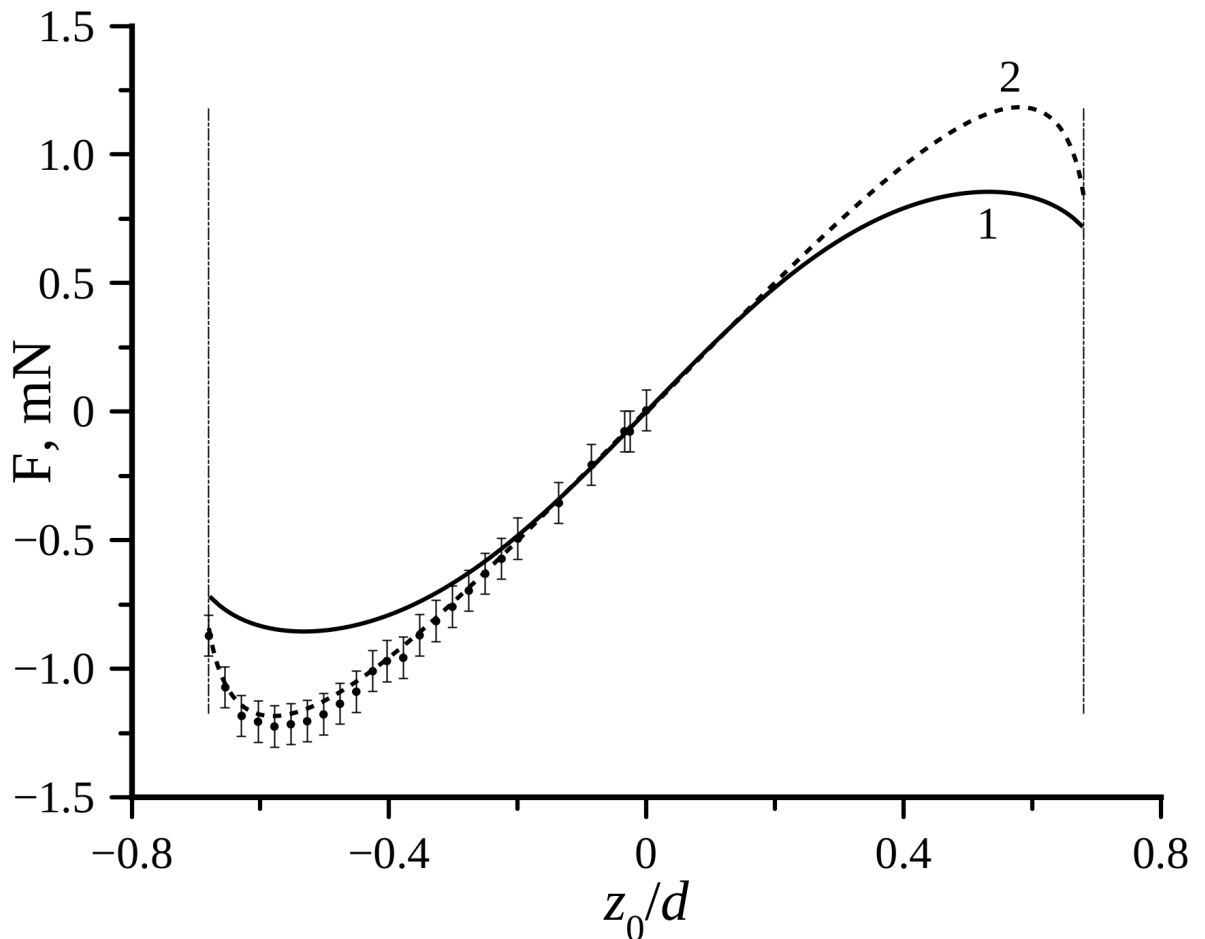


Рисунок 6.20 — Магнитная пондеромоторная сила, действующая на немагнитную сферу в узком контейнере с МЖ (I). Ось абсцисс - отношение смещения z_0 центра сферы от центра контейнера ($|z_0| \leq (d - R)$) к полувысоте контейнера d . Точки - эксперимент, сплошная линия (1) - аналитическая формула (6.75) при $\mu_e = 7.2$, пунктирная линия (2) - численное моделирование. Внешнее однородное поле $H_0 = 10.1$ кА/м.

и полностью отражает все качественные и приближенные количественные характеристики зависимости силы от координаты. В частности, правильно предсказывается немонотонный характер кривой. Ошибка в определении экстремумов по абсолютной величине силы не превышает 26 %, а по координате - 6 %. В средней части графика есть интервал величиной ≈ 30 % по координате, на котором наблюдается не только качественное, но и количественное совпадение теоретической, экспериментальной и расчётной зависимостей.

Основной недостаток выражения (6.75) - это не очевидный выбор магнитной проницаемости μ . Действительно, на Рис. 6.13 (В) показана сильная зависимость реальной магнитной восприимчивости от напряжённости поля $\chi(H)$. Например, начальная восприимчивость $\chi_0 = 8.52$, однако очевидно, что

использование $\mu_e = 9.52$ необоснованно. Для выхода из ситуации необходимо привлекать дополнительные соображения и делать субъективный выбор. Например, можно воспользоваться Рис. 6.8 (В) и рассуждать следующим образом: если внешнее поле $H_0 = 10.1$ кА/м, то максимальное поле внутри узкого контейнера будет $H \approx 3$ кА/м. На интервале $H = 0 \dots 3$ кА/м среднее значение $\langle \chi \rangle \approx 6.2$, поэтому именно оно использовалось в (6.22) $Le(7.2) = 0.080$, (6.23) $\delta(7.2) = 0.076$ и (6.75). Другая причина несовпадения эксперимента и теоретического выражения объясняется тем, что объект исследования не удовлетворяет требованиям модели: диаметр шара $2R \sim d$ совпадал по порядку величины с характерным расстоянием, на котором менялось поле: $d = 11.8$ мм, $2R = 7.58$ мм. Очевидно, это основное предположение для всех без исключения теоретических подходов, рассмотренных в подразделе (6.1.4), не выполняется. Однако выражение (6.75) достойно справляется со своей задачей даже при таких явных нарушениях границ применимости.

Последний вопрос, на который необходимо было ответить, - это сложное поведение твёрдого немагнитного тела вблизи дна контейнера (эффект стенки). На первом этапе исследований в 2020 г. было показано немонотонное поведение $F(z)$ с двумя экстремумами, но была одна фундаментальная трудность: численные и экспериментальные кривые показывали только 1 нулевое значение $F(H_0, z = 0) = 0$, тогда как некоторые аналитические кривые имели по 3 нулевых значения [356]. Численное моделирование [364] показало, что на самом деле оба случая (1 и 3 нулевых значения) гипотетически возможны в зависимости от геометрии контейнера. В 2020 г. мы не смогли доказать или опровергнуть этот результат, поскольку эксперименты с широким контейнером (Рис. 6.18(В)) были в некотором смысле неоднозначными по двум причинам:

1. Не все экспериментальные и численные кривые на Рис. 6.18(В) показали дополнительное пересечение $F(z \approx -d + R)$ с осью z . Большинство из них (при $H_0 \geq 15$ кА/м) имели только одно нулевое значение при $z = 0$.

2. Экспериментальные измерения пристеночного эффекта были довольно грубыми, поскольку наиболее интересная область вблизи стенки составляла менее 0.3 мм, а первые измерения в 2020 году были выполнены с шагом $\delta z = 0.1$ мм. Иногда всего 2 экспериментальные точки на графике могли показать, что сила F действительно меняет свой знак.

Поэтому в 2021 г. были выполнены тщательные экспериментальные измерения и дополнительное численное моделирование для изучения пристеночного

эффекта в приближении «широкого» контейнера. Для этого экспериментальная установка (Рис. 6.1) была усовершенствована, что позволило повысить точность измерения веса и перемещать твёрдое тело вблизи стенки с меньшим шагом ($\delta z = 0.01$ мм). Разрешение по координате z было увеличено благодаря использованию лазерного триангуляционного датчика RF602, который измерял абсолютное положение контейнера с МЖ внутри соленоида с погрешностью 0.01 мм. Точность измерений силы F была повышена с помощью стандартной техники накопления сигнала (доступной для весов «VesTa AB I type»): каждая точка $F(z)$ на графиках (Рис. 6.18-6.19) измерялась автоматически $k \geq 10$ раз. Это замедлило процесс измерения, но погрешность $\langle F(z) \rangle$ уменьшилась в \sqrt{k} раз (это преимущество хорошо видно при сравнении двух серий экспериментальных кривых (Рис. 6.19), измеренных в 2020 и 2021 годах, соответственно).

Численное моделирование проводилось с использованием энергетического подхода [357], поскольку он позволял смоделировать размещение сферы без вспомогательных поверхностей («скорлупок»), т.е. ближе ко дну контейнера. Экспериментальные и численные данные находятся в хорошем количественном согласии (Рис. 6.21(A)) и оба демонстрируют интересное немонотонное поведение силы $F(H_0, z \approx -d + R)$ вблизи стенки, когда твёрдое тело почти касается дна (Рис. 6.21(B)). Автором было высказано предположение, что такое немонотонное поведение может быть результатом нелинейного закона намагничивания $M(H)$ МЖ(I). Для проверки этого предположения численное моделирование было выполнено повторно с использованием «идеальной» МЖ(I) с линейным законом намагничивания $M = \chi_0 H$. Результаты на Рис. 6.21 (B) показывают, что в случае линейного закона $M(H)$ сила $F(H_0)$ положительна и монотонно возрастает. Для малых полей ($H_0 < 10$ кА/м) обе кривые практически совпадают, поскольку кривая намагничивания $M(H)$ почти линейна при $H < 3$ кА/м (см. Рис. 6.13). Однако дальнейшее увеличение H_0 вызывает значительное количественное и качественное несоответствие: реальная сила немонотонна и её знак (направление) меняется при больших H_0 . Таким образом, сила плавучести демонстрирует сложное немонотонное поведение вблизи стенки контейнера: она может быть отрицательной или положительной в зависимости как от геометрии задачи, так и от приложенного магнитного поля.

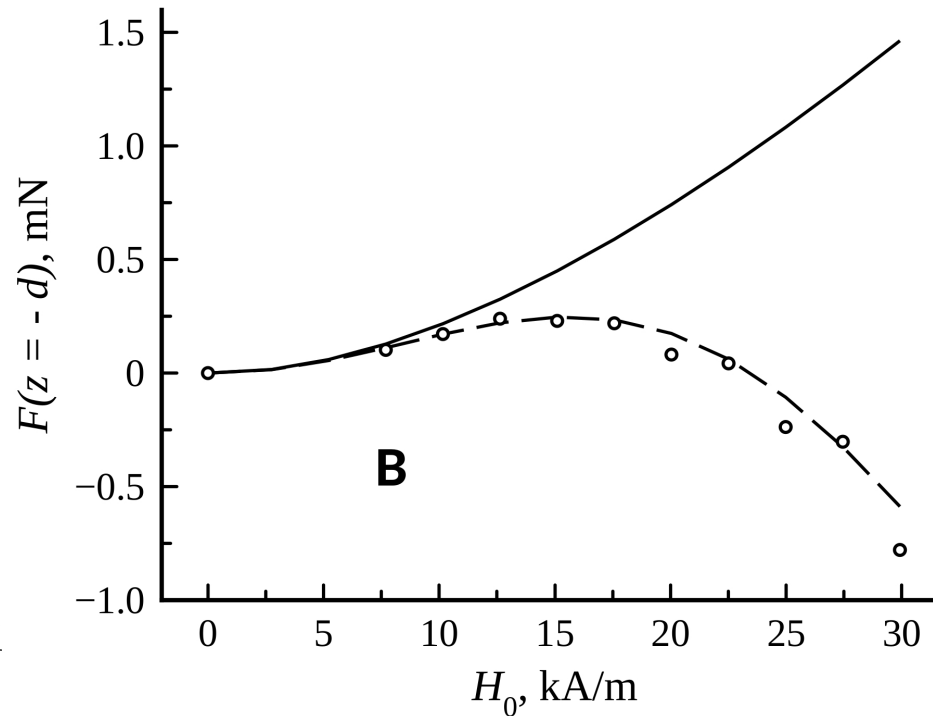
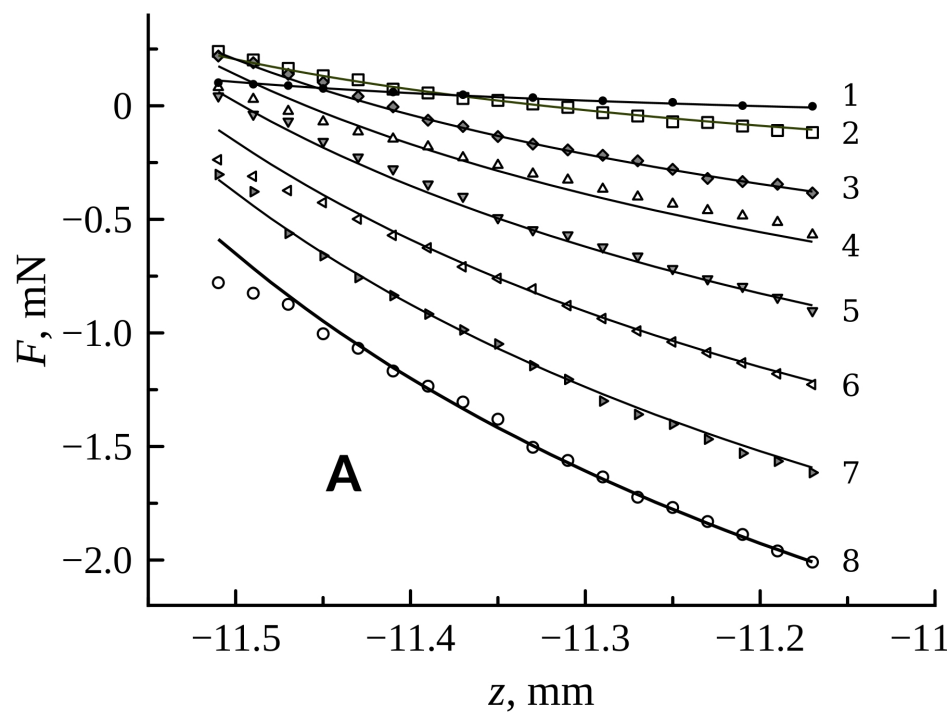


Рисунок 6.21 — Магнитная сила: (А) - то же, что на Рис. 6.18 (В). Каждая 2-я экспериментальная точка и все доверительные интервалы скрыты для удобства восприятия; (В) - сила $F(H_0)$ в точке $z = -d + R$. Круглые точки - эксперимент. Штриховая и сплошная кривые - численное моделирование, выполненное для нелинейного и линейного закона $M(H)$, соответственно.

6.5 Выводы

Результаты главы можно обобщить в виде следующих выводов:

1. Комплексно (численно, аналитически и экспериментально) изучена магнитная ponderomotorная сила, действующая на немагнитную сферу в цилиндрическом контейнере с магнитной жидкостью, намагниченной внешним однородным полем.

2. Аналитическое и численное исследование методик расчёта магнитофоретической силы, действующей на немагнитную сферу в магнитной жидкости, показало, что из пяти известных аналитических выражений наиболее точными являются формулы Х. А. Пола (H. A. Pohl) и В. А. Налётовой, а также позволило сформулировать рекомендации корректного применения энергетического подхода к вычислению магнитных сил, действующих на тела, погружённые в контейнер с магнитной жидкостью.

3. Аналитическое исследование выполнено в индукционном приближении, учитывающем магнитное поле, создаваемое магнитной жидкостью в случае линейного закона намагничивания. Численное решение краевой магнитостатической задачи и расчет сил магнитогидростатического давления на поверхности сферы выполнено в пакете программ FEMM в общем случае нелинейного закона намагничивания магнитной жидкости.

4. Показано, что у немагнитных тел есть одно неустойчивое положение равновесия в центре цилиндрического контейнера и, в некоторых случаях, два устойчивых положения равновесия вблизи его торцов. Последняя ситуация возникает при линейном законе намагничивания и слабых размагничивающих полях внутри контейнера. Если любое из этих условий нарушено, то у немагнитного тела нет устойчивых положений равновесия и оно прижимается к торцу контейнера.

Заключение

Диссертационная работа является оригинальным экспериментальным, численным и теоретическим исследованием гидродинамики капельных агрегатов, образующихся в магнитной жидкости в результате магнитоуправляемого фазового перехода вида «газ - жидкость», и плавания немагнитных тел, погруженных в немагнитный контейнер с магнитной жидкостью.

Итоги выполненного исследования. Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем:

- Экспериментально обнаружено новое явление - изотермическое вихревое течение магнитной жидкости, претерпевающей магнитоуправляемый фазовый переход вида «газ - жидкость» в неоднородном поле и сопровождающийся образованием капельных агрегатов по всему объёму (спинодальный распад).

- Экспериментально исследованы течения в окрестности локализованного источника неоднородного магнитного поля, создаваемого малым ферро- или диамагнитным телом при наличии однородного внешнего поля. Измерена скорость капельных агрегатов в изотермических вихревых течениях.

- Предложена одножидкостная модель и система гидродинамических уравнений, описывающая изотермическое течение магнитной жидкости с капельными агрегатами. Система уравнений решена численно применительно к условиям проводившихся экспериментов. Результаты численного решения, соответствующие стадии спинодального распада, правильно предсказывают характерный пространственный масштаб и структуру вихревых течений.

- Экспериментально обнаружена и исследована изотермическая концентрационная конвекция в тонком слое предварительно расслоившейся магнитной жидкости, возникающая после выключения внешнего магнитного поля.

- Экспериментально установлена степенная зависимость числа Рейнольдса от концентрационного числа Рэлея для изотермических течений магнитной жидкости в тонком вертикальном слое.

- Численно исследована нестационарная концентрационная конвекция магнитной жидкости в рамках двухжидкостной модели несмешивающихся несжимаемых жидкостей с межфазным поверхностным натяжением и диффузионным механизмом массопереноса между фазами.

- Доказана зависимость интенсивности концентрационной конвекции магнитной жидкости от степени её концентрационного расслоения, описываемого диаграммой магнитоуправляемого фазового перехода. Проведено тестирование известных аналитических и численных моделей магнитоуправляемого фазового перехода путём сравнения расчётных и экспериментальных зависимостей $Re = f(Ra)$.

- Создана оригинальная экспериментальная установка для исследования магнитоуправляемого фазового перехода в магнитной жидкости, в которой использован модифицированный шлирен-метод фоторегистрации света, рассеянного на капельных агрегатах.

- Экспериментально доказано, что в полидисперсных магнитных жидкостях фазовый переход при фиксированной температуре вида «газ - жидкость» происходит в широком диапазоне магнитных полей, ограниченном точками на кривых, аналогичных кривым ваворуса и ликвидуса для многокомпонентных жидкостей.

- Показана недостаточность стандартных параметров магнитодипольных взаимодействий и Ланжевена для описания температурной зависимости магнитоуправляемого фазового перехода в магнитных жидкостях.

- Предложен модифицированный параметр Ланжевена для капельных агрегатов, определяемый через температурозависимые средний магнитный момент и ширину распределения частиц по размерам в конденсированной фазе, с использованием которого построена универсальная кривая «ликвидуса» для всех исследованных образцов магнитных жидкостей.

- С использованием пакета программ Spartan численно определена энергия ковалентной и водородной связей, образующихся между молекулами жирных кислот и магнетитом.

- Экспериментально показано, что в магнитной жидкости вида «магнетит - олеиновая кислота - жидкие углеводороды» присутствует заметная (несколько процентов) доля молекул олеиновой кислоты, присоединённых к частицам посредством слабой водородной связи. Этот результат косвенно подтверждает гипотезу о существовании дефектов защитных оболочек частиц, объясняет причину появления наноразмерных квазисферических агрегатов и обратимость их агрегирования.

- Экспериментально подтверждено, что технологическая операция прогрева магнитной жидкости вида «магнетит - олеиновая кислота - жидкие

углеводороды» до 100 С на финальной стадии химического синтеза, предложенная проф. Е. Е. Бибиком, существенно повышает её коллоидную стабильность благодаря замене слабых водородных связей на ковалентные.

- С использованием механического центрифугирования и магнитной сепарации синтезирован образец МЖ, демонстрирующий обратимый температурно-управляемый фазовый переход вида «газ - жидкость» в нулевом магнитном поле и диапазоне температур, близких к комнатной (от 23 С до 36 С).

- Методом регуляризованного числового обращения экспериментальных кривых статической намагниченности и динамической начальной восприимчивости определено распределение магнитных моментов и времён их релаксации, соответственно. Тем самым продемонстрирована новая возможность описать магнитный отклик любой магнитной жидкости с произвольной функцией распределения и эволюционирующей микроструктурой.

- Экспериментально обнаружена аномальная (по отношению к однокомпонентным жидкостям) зависимость поверхностного натяжения капельных агрегатов от температуры: капельные агрегаты, образовавшиеся при высокой температуре, демонстрируют более сильное поверхностное натяжение, чем капельные агрегаты, образовавшиеся при низкой температуре.

- Поверхностное натяжение капельных агрегатов в диапазоне температур от 10 С до 80 С измерено двумя независимыми методами: методом вытягивания капельного агрегата в магнитном поле и анализом капиллярной неустойчивости Плато-Рэля капельных агрегатов в нулевом поле.

- Предложено физическое объяснение аномальной температурной зависимости поверхностного натяжения в рамках модельной жидкости Штокмайера. Показано, что аномальное увеличение или типичное уменьшение поверхностного натяжения при увеличении температуры зависит от конкуренции процессов магнитного упорядочения и тепловой хаотизации взаимодействующих дипольных частиц.

- Комплексно (численно, аналитически и экспериментально) изучена магнитная пондеромоторная сила, действующая на немагнитную сферу в цилиндрическом контейнере с магнитной жидкостью, намагниченной внешним однородным полем.

- Аналитическое и численное исследование методик расчёта магнитофоретической силы, действующей на немагнитную сферу в магнитной жидкости, показало, что из пяти известных аналитических выражений наиболее точными

являются формулы Х. А. Пола (H. A. Pohl) и В. А. Налётовой, а также позволило сформулировать рекомендации корректного применения энергетического подхода к вычислению магнитных сил, действующих на тела, погружённые в контейнер с магнитной жидкостью.

- Аналитическое исследование выполнено в индукционном приближении, учитывающем магнитное поле, создаваемое магнитной жидкостью в случае линейного закона намагничивания. Численное решение краевой магнитостатической задачи и расчет сил магнитогидростатического давления на поверхности сферы выполнено в пакете программ FEMM в общем случае нелинейного закона намагничивания магнитной жидкости.

- Показано, что у немагнитных тел есть одно неустойчивое положение равновесия в центре цилиндрического контейнера и, в некоторых случаях, два устойчивых положения равновесия вблизи его торцов. Последняя ситуация возникает при линейном законе намагничивания и слабых размагничивающих полях внутри контейнера. Если любое из этих условий нарушено, то у немагнитного тела нет устойчивых положений равновесия и оно прижимается к торцу цилиндрического контейнера.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы. Представленная диссертационная работа имеет ярко выраженный фундаментальный уклон, однако все исследования проводились в контексте актуальных прикладных задач.

Основное направление дальнейшей разработки темы диссертации - это теоретическое описание и прикладное применение магнитоуправляемой манипуляции, транспорта, тепло- и массопереноса в средах, относящихся к классу мягких материалов с сильными магнитными свойствами (soft magnetic matter). Главной, бурно развивающейся сферой применения таких материалов является биомедицина, нуждающаяся в решении задач транспорта немагнитных и намагничивающихся включений: гранулы, капсулы, мелкодисперсные капли, эмульсии, пузырьки. К этой же области знаний относятся технологии магнитной сепарации биологических клеток, транспорта лекарств, синтеза лекарственных препаратов (инкапсулирование активных веществ в нейтральные защитные оболочки в микрофлюидных чипах). Развитие и прикладное применение подобных технологий напрямую зависит от уровня научного развития медицины и биомедицины не только в мире, но и в конкретной стране. Положительным примером тому является Германия, где уже в 2016 году было 6

клиник в городах Берлин, Гёттинген, Кёльн, Мюнстр, Киль и Франкфурт-на-Майне, в которых регулярно применялись магнитные жидкости для лечения рака методом гипертермии. Подобные терапевтические методики неизбежно появятся в России либо в виде отечественных разработок, либо (с запозданием) в виде импорта технологий. На сегодняшний день в России наиболее перспективным направлением дальнейшего развития темы диссертации является не биомедицинское, а техническое: конструирование инерционных датчиков (сейсмодатчиков, датчиков угла наклона, акселерометров), магнитожидкостных сепараторов сыпучих материалов, газовых и жидкостных дозаторов.

Продолжение темы диссертации фактически уже начато: под руководством автора в лаборатории «Динамики дисперсных систем» ИМСС УрО РАН стартовали работы по инженерно-физическому проектированию нового поколения инерционных магнитожидкостных датчиков [379], [380] и магнито-механических демпферов [381] в сотрудничестве с коллегами из ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» (г. Москва). В 2023-м году начались работы над двухлетним проектом РНФ № 23-21-00100 «Гидродинамика конечного объема магнитной жидкости в цилиндрическом зазоре при поступательном движении стенок» (руководитель - автор диссертации), целью которого является фундаментальное исследование гидродинамики магнитной жидкости в магнитожидкостных акселерометрах.

Согласно стратегии научно-технологического развития Российской Федерации перечисленные работы относятся к направлению Н1 «**Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования**, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта».

Список литературы

1. Розенцвейг, Р. Феррогидродинамика / Р. Розенцвейг. — Москва : Мир, 1989. — 356 с.
2. Шлиомис, М. И. Магнитные жидкости / М. И. Шлиомис // Успехи Физических Наук. — 1974. — т. 112, № 3. — с. 427—458.
3. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. — Москва : Химия, 1975. — 512 с.
4. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 544 с.
5. Справочник химика, том VI «Сырье и продукты промышленности органических веществ» / под ред. Б. П. Никольский. — 2-е изд, перераб. и доп. — Ленинград : Издательство «Химия» Ленинградское отделение, 1967. — 1012 с.
6. Герметизаторы на основе нанодисперсных магнитных жидкостей и их моделирование / Ю. Б. Казаков [и др.]. — Иваново : ГОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина», 2010. — 184 с.
7. Radionov, A. Finite-element analysis of magnetic field and the flow of magnetic fluid in the core of magnetic-fluid seals for rotational shaft / A. Radionov, A. Podoltsev, A. Zahorulko // XIIIth International Scientific and Engineering Conference «HERVICON-2011». Procedia Engineering. — 2012. — No. 39. — P. 327—338.
8. Weibull, W. A statistical distribution function of wide applicability / W. Weibull // Journal of Applied Mechanics. — 1951. — Vol. 18, no. 3. — P. 293—297.
9. Chantrell, R. W. Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids / R. W. Chantrell, J. Popplewell, S. W. Charles // IEEE Transactions on Magnetics. — 1978. — Vol. 14, no. 5. — P. 975—977.
10. Charles, S. Progress in the development of ferromagnetic liquids / S. Charles, J. Popplewell // IEEE Transactions on Magnetics. — 1980. — Vol. 16, no. 2. — P. 172—177.

11. Phase diagram of an ionic magnetic colloid: experimental study of the effect of ionic strength / J.-C. Bacri [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1989. — Vol. 132, no. 1. — P. 43–53.
12. Quantum size effects in light absorption spectra of magnetite fine particles dispersed in magnetic fluids / S. Taketomi [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1991. — Vol. 60, no. 10. — P. 3426–3432.
13. Колмогоров, А. Н. О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении / А. Н. Колмогоров // *Доклады академии наук СССР*. — 1941. — т. XXXI, № 2. — с. 99–101.
14. Mott, N. F. Fragmentation of shell cases / N. F. Mott // *Proceedings of the Royal Society A*. — 1947. — Vol. 189, no. 1018. — P. 300–308.
15. Кузнецов, В. М. О некоторых схемах осколкообразования / В. М. Кузнецов, Н. Н. Фаддеенков // *Физика горения и взрыва*. — 1975. — № 4. — с. 637–645.
16. Growth model interpretation of planet size distribution / L. Zeng [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. — 2019. — Vol. 116, no. 20. — P. 9723–9728.
17. Hussain, N. Fundamental limits from chaos on instability time predictions in compact planetary systems / N. Hussain, D. Tamayo // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. — 2019. — Vol. 491, no. 20. — P. 5258–5267.
18. McNab, T. K. Some magnetic properties of magnetite (Fe_3O_4) microcrystals / T. K. McNab, R. A. Fox, A. J. F. Boyle // *Journal of Applied Physics*. — 1968. — Vol. 39, no. 12. — P. 5703–5711.
19. Papell, S. S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles : U.S. Patent 3,215,572 / S. S. Papell. — 1966.
20. Bitter, F. On inhomogeneities in the magnetization of ferromagnetic materials / F. Bitter // *Physical Review*. — 1931. — Vol. 38, no. 10. — P. 1903–1905.
21. Bitter, F. Experiments on the Nature of Ferromagnetism / F. Bitter // *Physical Review*. — 1932. — Vol. 41, no. 4. — P. 507–515.
22. Elmore, W. C. Properties of the surface magnetization in ferromagnetic crystals / W. C. Elmore // *Physical Review*. — 1937. — Vol. 51, no. 11. — P. 982–988.

23. Elmore, W. C. The magnetic structure of cobalt / W. C. Elmore // *Physical Review*. — 1938. — Vol. 53, no. 9. — P. 757–764.
24. Макаров, Ю. И. Технологическое оборудование химических и нефтегазо-перерабатывающих заводов / Ю. И. Макаров, А. Э. Генкин. — Москва : Машиностроение, 1976. — 366 с.
25. Elmore, W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures / W. C. Elmore // *Physical Review*. — 1938. — Vol. 54, no. 4. — P. 309–310.
26. Библик, Е. Е. Приготовление феррожидкости / Е. Е. Библик // *Коллоидный журнал*. — 1973. — т. 35, № 6. — с. 1141–1142.
27. Пшеничников, А. Ф. Магнитогранулометрический анализ ферроколлоидов / А. Ф. Пшеничников, В. А. Силаев, Л. А. Авдеева // *Приборы и методы измерения физических параметров ферроколлоидов: Сб. науч. трудов*. — Свердловск : УрО АН СССР, 1991. — с. 3–8.
28. Pshenichnikov, A. F. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids / A. F. Pshenichnikov, V. V. Mekhonoshin, A. V. Lebedev // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1996. — Vol. 161, no. 4. — P. 94–102.
29. Пшеничников, А. Ф. Влияние межчастичного взаимодействия на магнитостатические свойства магнитных жидкостей / А. Ф. Пшеничников, А. В. Лебедев, К. И. Морозов // *Магнитная гидродинамика*. — 1987. — т. 23, № 1. — с. 37–43.
30. Ivanov, A. O. Magnetic properties of dense ferrofluids: an influence of interparticle correlations / A. O. Ivanov, O. B. Kuznetsova // *Physical Review E*. — 2001. — Vol. 64, no. 4. — P. 041405–12.
31. Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: a critical comparison between experiment, theory, and computer simulation / A. O. Ivanov [et al.] // *Physical Review E*. — 2007. — Vol. 75, no. 6. — P. 061405–12.
32. Bragg, W. H. XXX. The structure of the spinel group of crystals / W. H. Bragg // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. — 1915. — Vol. 30, no. 176. — P. 305–315.
33. Бретшнайдер, С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчёта / С. Бретшнайдер. — Москва-Ленинград : Химия, 1966. — 536 с.
34. Петров, Д. А. Физика мягких конденсированных сред. Межчастичные взаимодействия и фазовые переходы / Д. А. Петров. — Пермь :

- Издательский центр Пермского государственного национального исследовательского университета, 2019. — 88 с.
35. Сорокин, В. Г. Марочник сталей и сплавов / В. Г. Сорокин, С. А. Вяткин, А. В. Волосникова. — Москва : RUGRAM, 2012. — 640 с.
 36. Zhang, L. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles / L. Zhang, R. He, H.-C. Gu // *Applied Surface Science*. — 2006. — Vol. 253, no. 5. — P. 2611—2617.
 37. Magnetic monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles / S. Si [et al.] // *Crystal Growth and Design*. — 2005. — Vol. 5, no. 2. — P. 391—393.
 38. Скибин, Ю. Н. Двойное лучепреломление в ферромагнитной жидкости / Ю. Н. Скибин, В. В. Чеканов, Ю. Л. Райхер // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 1977. — т. 72, № 3. — с. 949—955.
 39. Скибин, Ю. Н. Динамическое двулучепреломление света в магнитной жидкости / Ю. Н. Скибин, Ю. Л. Райхер // *Доклады АН СССР*. — 1988. — т. 302, № 5. — с. 1088—1091.
 40. Field dependence of magnetic birefringence of magnetic fluid in low-magnetic-field region / S. Taketomi [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1990. — Vol. 59, no. 9. — P. 3077—3080.
 41. Raikher, Y. L. Dynamic birefringence in magnetic fluids. The effect of mechanical and magnetic degrees of freedom of the particles / Y. L. Raikher, V. I. Stepanov // *Europhysics Letters*. — 1995. — Vol. 32, no. 7. — P. 589—594.
 42. Бузмаков, В. М. Двойное лучепреломление в концентрированных ферроколлоидах / В. М. Бузмаков, А. Ф. Пшеничников // *Коллоидный журнал*. — 2001. — т. 63, № 3. — с. 305—312.
 43. Магнито-оптические свойства бинарных ферроколлоидов / А. Ф. Пшеничников [и др.] // *Вестник Пермского университета. Физика*. — 2017. — т. 37, № 3. — с. 54—59.
 44. Скибин, Ю. Н. Молекулярно-кинетический механизм электро- и магнито-оптических явлений магнитных жидкостей : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.14 / Ю. Н. Скибин. — Ставрополь, 1996. — 319 с.
 45. Yerin, S. V. Particles size distribution in diluted magnetic fluids / S. V. Yerin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Vol. 431. — P. 27—29.

46. Characterization of magnetite-silica magnetic fluids by laser scattering / E. N. Velichko [et al.] // Applied Sciences. — 2021. — Vol. 11, no. 1. — P. 183–194.
47. Belykh, S. S. Magneto-optic effect in water-based magnetic emulsions / S. S. Belykh, C. V. Yerin // Magnetohydrodynamics. — 2018. — Vol. 54, no. 1/2. — P. 5–10.
48. Иванов, А. С. Магнитофорез и диффузия коллоидных частиц в тонком слое магнитной жидкости : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.02.05 / А. С. Иванов. — Пермь, 2011. — 148 с.
49. Russel, W. B. The Dynamics of Colloidal Systems / W. B. Russel. — London : University of Wisconsin Press, 1987. — 119 p.
50. Chong, J. S. Rheology of concentrated suspensions / J. S. Chong, E. B. Christiansen, A. D. Baer // Journal of Applied Polymer Science. — 1971. — Vol. 15, no. 8. — P. 2007–2021.
51. Pedersen, J. S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting / J. S. Pedersen // Advances in Colloid and Interface Science. — 1997. — Vol. 70. — P. 171–210.
52. Авдеев, М. В. Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей / М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов // Успехи физических наук. — 2010. — т. 180, № 10. — с. 1009–1034.
53. Structural investigations of poly(ethylene glycol)-dodecylbenzenesulfonic acid complexes in aqueous solutions / O. P. Artykulnyi [et al.] // Journal of Molecular Liquids. — 2020. — Vol. 308. — P. 113045.
54. Michels, A. Magnetic small-angle neutron scattering: a probe for mesoscale magnetism analysis / A. Michels. — Oxford : Oxford University Press, 2021. — 384 p.
55. Avdeev, M. V. ECHIDNA: a decade of high-resolution neutron powder diffraction at OPAL / M. V. Avdeev, J. R. Hester // Journal of Applied Crystallography. — 2018. — Vol. 51. — P. 1597–1604.
56. Авдеев, М. В. Об определении «атомного» и «магнитного» размеров наночастиц в феррожидкостях методом малоуглового рассеяния нейтронов / М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов, А. В. Феоктистов. — Дубна : Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований, 2011. — 28 с.

57. Bean, C. P. Magnetic granulometry and super-paramagnetism / C. P. Bean, I. S. Jacobs // *Journal of Applied Physics*. — 1956. — Vol. 27, no. 12. — P. 1448–1452.
58. Dikanskii, Y. I. Experimental investigation of effective magnetic fields in a magnetic fluid / Y. I. Dikanskii // *Magneto hydrodynamics*. — 1982. — Vol. 18, no. 3. — P. 237–240.
59. Wertheim, M. S. Exact solution of the mean spherical model for fluids of hard spheres with permanent electric dipole moments / M. S. Wertheim // *The Journal of Chemical Physics*. — 1971. — Vol. 55, no. 9. — P. 4291–4298.
60. Morozov, K. I. The effect of magneto-dipole interactions on the magnetization curves of ferrocolloids / K. I. Morozov, A. V. Lebedev // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1990. — Vol. 85, no. 1–3. — P. 51–53.
61. Ivanov, A. O. Magnetostatic properties of moderately concentrated ferrocolloids / A. O. Ivanov // *Magneto hydrodynamics*. — 1992. — Vol. 28, no. 4. — P. 353–359.
62. Buyevich, Y. A. Equilibrium properties of ferrocolloids / Y. A. Buyevich, A. O. Ivanov // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 1992. — Vol. 190, no. 3/4. — P. 276–294.
63. Ivanov, A. O. Magnetogrulometric analysis of ferrocolloids: second-order modified mean field theory / A. O. Ivanov, O. B. Kuznetsova // *Colloid Journal*. — 2006. — Vol. 68. — P. 430–440.
64. Thermodynamic properties of concentrated ferrofluids and the modified mean-field conception / E. A. Elfimova [et al.] // *Magneto hydrodynamics*. — 2013. — Vol. 49, no. 1. — P. 111–118.
65. Modified mean-field theory of the magnetic properties of concentrated, high-susceptibility, polydisperse ferrofluids / A. Y. Solovjova [et al.] // *Physical Review E*. — 2017. — Vol. 96, no. 5. — P. 052609–15.
66. Иванов, А. С. Поперечная восприимчивость и магнитогранулометрический анализ магнитных жидкостей / А. С. Иванов, А. Ф. Пшеничников // *Вестник Пермского университета. Серия: физика*. — 2007. — № 1. — с. 56–61.

67. Иванов, А. С. Измерение поперечной восприимчивости и намагниченности магнитных жидкостей / А. С. Иванов, А. Ф. Пшеничников // Приборы и техника эксперимента. — 2008. — № 3. — с. 147—152.
68. Лондон, Ф. Общая теория молекулярных сил / Ф. Лондон // Успехи физических наук. — 1937. — т. 17, № 4. — с. 421—446.
69. Дерягин, Б. В. Молекулярное притяжение конденсированных тел / Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лифшиц // Успехи физических наук. — 1958. — т. 64, № 3. — с. 493—528.
70. Дзялошинский, И. Е. Общая теория ван-дер-Ваальсовых сил / И. Е. Дзялошинский, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский // Успехи физических наук. — 1961. — т. 73, № 3. — с. 381—422.
71. Vold, M. J. The effect of adsorption on the van der waals interaction of spherical colloidal particles / M. J. Vold // Journal of Colloid Science. — 1961. — Vol. 16, no. 1. — P. 1—12.
72. Van Oss, C. J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems / C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good // Chemical Reviews. — 1988. — Vol. 88, no. 6. — P. 927—941.
73. Evaluation of colloidal stability, kinematic viscosity and flash point of B10 diesel/biodiesel blends using nano-structured additives based on Al_2O_3 and oleic acid / A. Herrera [et al.] // CTF - Ciencia, Tecnologia y Futuro. — 2017. — Vol. 6, no. 5. — P. 71—82.
74. Лунина, М. А. Автокоагуляция частиц алкозолей железа и цинка, стабилизированных неионогенными поверхностно-активными веществами / М. А. Лунина, Н. Н. Ромина, А. Д. Корнев // Коллоидный журнал. — 1989. — т. LI. — с. 774—777.
75. Дерягин, Б. В. Изучение кинетики коагуляции гидрофобных коллоидов при помощи поточного ультрамикроскопа / Б. В. Дерягин, Н. М. Кудрявцева // Коллоидный журнал. — 1964. — т. 26, № 1. — с. 61—65.
76. Лунина, М. А. Основные закономерности агрегативной устойчивости и коагуляции лиофобных коллоидных систем / М. А. Лунина, Ф. С. Байбуртский, И. И. Сенатская // 10-я юбилейная международная Плесская конференция по магнитным жидкостям. Сборник научных трудов. — Плесь, Россия : Ивановский государственный энергетический университет, 2002. — с. 4—10.

77. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles / T. Sato [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — Vol. 65, no. 2/3. — P. 252–256.
78. The magnetostatic properties of colloidal magnetite / E. E. Bibik [et al.] // Magneto hydrodynamics. — 1973. — Vol. 9, no. 1. — P. 58–62.
79. Faure, B. Hamaker constants of iron oxide nanoparticles / B. Faure, G. Salazar-Alvarez, L. Bergstrom // Langmuir. — 2011. — Vol. 27, no. 14. — P. 8659–8664.
80. Hamaker, H. C. The London - van der Waals attraction between spherical particles / H. C. Hamaker // Physica. — 1937. — Vol. 4, no. 10. — P. 1058–1072.
81. Bergstrom, L. Hamaker constants of inorganic materials / L. Bergstrom // Advances in Colloid and Interface Science. — 1997. — Vol. 70. — P. 125–169.
82. Self organization in oleic acid-coated CoFe_2O_4 colloids: a SAXS study / M. B. Fernandez van Raap [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. — 2012. — Vol. 14, no. 9. — P. 1072–10.
83. Krutikova, E. V. The role of van der Waals forces in ferrofluid phase separation / E. V. Krutikova, A. O. Ivanov // Physics Procedia. — 2010. — Vol. 9. — P. 49–53.
84. Иванов, А. О. Фазовое расслоение ферроколлоидов: роль ван-дер-ваальсового взаимодействия / А. О. Иванов, Е. В. Новак // Коллоидный журнал. — 2007. — т. 69, № 3. — с. 332–341.
85. Sano, K. Theory of agglomeration of ferromagnetic particles in magnetic fluids / K. Sano, M. Doi // Journal of the Physical Society of Japan. — 1983. — Vol. 52, no. 8. — P. 2810–2815.
86. Крутикова, Е. В. Термодинамические и структурные свойства ферроколлоидов : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 02.00.04 / Е. В. Крутикова. — Екатеринбург, 2010. — 116 с.
87. Wang, Y. A review on synthesis and application of solvent-free nanofluids / Y. Wang, D. Yao, Y. Zheng // Advanced Composites and Hybrid Materials. — 2019. — Vol. 2. — P. 608–625.
88. Lebedev, A. V. Poly(dimethylsiloxane)-stabilized magnetic fluid remains flowable in the absence of a carrier medium / A. V. Lebedev, S. N. Lysenko, V. G. Gilev // Colloid Journal. — 2020. — Vol. 82. — P. 288–294.

89. Лебедев, А. В. Магнитная жидкость, стабилизированная линолевой кислотой / А. В. Лебедев // Коллоидный журнал. — 2013. — т. 75, № 4. — с. 431—435.
90. Lebedev, A. V. Magnetic fluids stabilized by polypropylene glycol / A. V. Lebedev, S. N. Lysenko // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2011. — Vol. 323, no. 10. — P. 1198—1202.
91. Lebedev, A. V. Stabilization of magnetic fluid with polydimethylsiloxane kills three birds with one stone / A. V. Lebedev // Soft Materials. — 2022. — Vol. 20, sup1. — S30—S33.
92. Using nitrated lignosulfonates for the synthesis of a water-based magnetic fluid / Y. G. Khabarov [et al.] // International Journal of Nanoscience. — 2019. — Vol. 18, no. 2. — P. 1850018.
93. Charles, S. W. The preparation of magnetic fluids / S. W. Charles // Ferrofluids: magnetically controllable fluids and their applications. Vol. 594 / ed. by S. Odenbach. — Berlin : Springer, 2002. — P. 3—18.
94. Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media / R. Massart // IEEE Transactions on Magnetics. — 1981. — Vol. 17, no. 2. — P. 1247—1248.
95. Ionic ferrofluids: a crossing of chemistry and physics / J.-C. Bacri [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1990. — Vol. 85, no. 1—3. — P. 27—32.
96. Борн, М. Атомная физика / М. Борн. — Москва : Издательство «Мир», 1965. — 479 с.
97. Ivanov, A. S. Magnetophoresis and diffusion of colloidal particles in a thin layer of magnetic fluids / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2010. — Vol. 322, no. 17. — P. 2575—2580.
98. Pshenichnikov, A. F. Magnetophoresis, sedimentation, and diffusion of particles in concentrated magnetic fluids / A. F. Pshenichnikov, E. A. Elfimova, A. O. Ivanov // The Journal of Chemical Physics. — 2011. — Vol. 134, no. 18. — P. 184508.
99. Ivanov, A. S. Dynamics of magnetophoresis in dilute magnetic fluids / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // Magnetohydrodynamics. — 2010. — Vol. 46, no. 2. — P. 125—136.

100. Ivanov, A. S. Dynamics of magnetophoresis in dilute magnetic fluids / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // *Physics Procedia*. — 2010. — Vol. 9. — P. 96—100.
101. Иванов, А. С. О влиянии агрегатов на магнитофорез и диффузию частиц в магнитной жидкости / А. С. Иванов, А. Ф. Пшеничников // *Вестник Пермского университета. Серия: Физика*. — 2010. — т. 38, № 1. — с. 9—16.
102. Kuznetsova, O. B. Spontaneous orientational ordering in magnetic fluids / O. B. Kuznetsova, A. O. Ivanov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2005. — Vol. 289. — P. 226—229.
103. Elfimova, E. A. Thermodynamics of dipolar hard spheres with low-to-intermediate coupling constants / E. A. Elfimova, A. O. Ivanov, P. J. Camp // *Physical Review E*. — 2012. — Vol. 86, no. 2. — P. 021126—9.
104. Thermodynamics of the Stockmayer fluid in an applied field / E. A. Elfimova [et al.] // *Molecular Physics*. — 2015. — Vol. 113, no. 23. — P. 3717—3728.
105. Vtulkina, E. D. Fourth and fifth virial coefficients and thermodynamic properties of the dipolar hard sphere fluids in zero external magnetic field / E. D. Vtulkina, E. A. Elfimova // *Fluid Phase Equilibria*. — 2016. — Vol. 417. — P. 109—114.
106. Cebers, A. O. Thermodynamic stability of magnetofluids / A. O. Cebers // *Magneto hydrodynamics*. — 1982. — Vol. 18, no. 2. — P. 137—142.
107. Глинка, Н. Л. *Общая химия* / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабинович. — 20-е изд, испр. — Ленинград : Издательство «Химия» Ленинградское отделение, 1978. — 720 с.
108. Чеканов, В. В. Возникновение агрегатов как фазовый переход в магнитных коллоидах / В. В. Чеканов // *Физические свойства магнитных жидкостей: Сб. статей*. — Свердловск : УНЦ АН СССР, 1983. — с. 42—49.
109. Чеканов, В. В. Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в коллоидных ферромагнетиках : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.11 / В. В. Чеканов. — Ставрополь, 1985. — 362 с.
110. Hayes, C. F. Observation of association in a ferromagnetic colloid / C. F. Hayes // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1975. — Vol. 52, no. 2. — P. 239—243.

111. Peterson, E. A. Reversible, field induced agglomeration in magnetic colloids / E. A. Peterson, D. A. Krueger // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1977. — Vol. 62, no. 1. — P. 24–34.
112. Bacri, J.-C. Optical scattering on ferrofluid agglomerates / J.-C. Bacri, D. Salin // *Journal de Physique Lettres*. — 1982. — Vol. 43, no. 22. — P. 771–777.
113. Aggregation and magnetization change in a magnetic liquid / V. V. Chekanov [et al.] // *Magneto hydrodynamics*. — 1984. — Vol. 20, no. 1. — P. 1–6.
114. Пшеничников, А. Ф. Динамика областей с повышенной концентрацией ферромагнитных частиц / А. Ф. Пшеничников, Ш. И. Ю. // *Статические и динамические свойства магнитных жидкостей: Сб. науч. трудов*. — Свердловск : УНЦ АН СССР, 1987. — с. 49–54.
115. Пшеничников, А. Ф. Расслоение магнитных жидкостей: условия образования и магнитные свойства капельных агрегатов / А. Ф. Пшеничников, И. Ю. Шурубор // *Известия АН СССР. Серия: физика*. — 1987. — т. 51, № 6. — с. 1081–1087.
116. Диканский, Ю. И. Магнитная восприимчивость магнитной жидкости с микрокапельной структурой / Ю. И. Диканский, Н. Г. Полихрониди, К. А. Балабанов // *Магнитная гидродинамика*. — 1988. — т. 24, № 2. — с. 87–91.
117. Pshenichnikov, A. F. The effect of temperature on the separation of polydisperse magnetic fluids / A. F. Pshenichnikov, I. Y. Shurubor // *Magneto hydrodynamics*. — 1988. — Vol. 24, no. 4. — P. 417–420.
118. Балабанов, К. А. Экспериментальное исследование структурных превращений в магнитных жидкостях / К. А. Балабанов, Ю. И. Диканский, Н. Г. Полихрониди // *Магнитная гидродинамика*. — 1989. — т. 25, № 1. — с. 117–118.
119. Шурубор, И. Ю. Расслоение ферроколлоидов: условия образования и магнитные свойства капельных агрегатов : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.11 / И. Ю. Шурубор. — Свердловск, 1989. — 157 с.
120. Хиженков, П. К. Фазовая диаграмма магнитной жидкости / П. К. Хиженков, Л. В. Дорман, Ф. Г. Барьяхтар // *Магнитная гидродинамика*. — 1989. — т. 25, № 1. — с. 35–40.

121. Морозов, К. И. Антиферромагнитная модель агрегирования магнитной жидкости / К. И. Морозов // Магнитная гидродинамика. — 1987. — т. 23, № 1. — с. 44—48.
122. Морозов, К. И. Термодинамика магнитных жидкостей / К. И. Морозов // Известия АН СССР, Серия физика. — 1987. — т. 51, № 6. — с. 1073—1080.
123. Zubarev, A. Y. Kinetics of a magnetic fluid phase separation induced by an external magnetic field / A. Y. Zubarev, A. O. Ivanov // Physical Review E. — 1997. — Vol. 55, no. 6. — P. 7192—7202.
124. Иванов, А. О. Фазовое расслоение магнитных жидкостей : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.14 / А. О. Иванов. — Екатеринбург, 1998. — 295 с.
125. Pshenichnikov, A. F. Phase separation in dipolar systems: numerical simulation / A. F. Pshenichnikov, V. V. Mekhonoshin // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. — 2000. — Vol. 72. — P. 182—185.
126. Pshenichnikov, A. F. Cluster structure and the first-order phase transition in dipolar systems / A. F. Pshenichnikov, V. V. Mekhonoshin // The European Physical Journal E. — 2001. — Vol. 6. — P. 399—407.
127. Zubarev, A. Y. Condensation phase transitions in ferrofluids / A. Y. Zubarev, L. Y. Iskakova // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. — 2004. — т. 335, № 3. — с. 325—338.
128. Iskakova, L. Y. Condensation phase transitions in ferrofluids / L. Y. Iskakova, G. A. Smelchakova, A. Y. Zubarev // Physical Review E. — 2009. — Vol. 79, no. 1. — P. 399—407.
129. Барьяхтар, Ф. Г. Динамика доменной структуры магнитных жидкостей / Ф. Г. Барьяхтар, П. К. Хиженков, В. Л. Дорман // Физические свойства магнитных жидкостей: Сб. статей. — Свердловск : УрО АН СССР, 1983. — с. 50—57.
130. Хиженков, П. К. Структурированные магнитные жидкости / П. К. Хиженков, М. В. Нецветов, И. М. Макмак. — Донецк : Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, 2008. — 142 с.
131. Берковский, Б. М. Магнитные жидкости / Б. М. Берковский, В. Ф. Медведев, М. С. Краков. — Москва : Издательство «Химия», 1989. — 240 с.

132. Bushueva, C. A. Drop structures formed by ferrofluid in the uniform magnetic field / C. A. Bushueva // *Magnetohydrodynamics*. — 2013. — Vol. 49, no. 3/4. — P. 598—602.
133. Experimental and theoretical investigations on agglomeration of magnetic colloidal particles in magnetic fluids / S. Taketomi [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1991. — Vol. 60, no. 5. — P. 1689—1707.
134. Quantitative measurement of the magnetic moment of individual magnetic nanoparticles by magnetic force microscopy / S. Sievers [et al.] // *Small*. — 2012. — Vol. 8, no. 17. — P. 2675—2679.
135. Moore, E. Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice / E. Moore, V. Molinero // *Nature*. — 2011. — Vol. 479. — P. 506—508.
136. De Gennes, P. G. Pair correlations in a ferromagnetic colloid / P. G. De Gennes, P. A. Pincus // *Physik der kondensierten Materie*. — 1970. — т. 11. — с. 189—198.
137. Weis, J. Chain formation in low density dipolar hard spheres: A Monte Carlo study / J. Weis, D. Levesque // *Physical Review Letters*. — 1993. — Vol. 71, no. 17. — P. 2729—2732.
138. Osipov, M. A. Structure of strongly dipolar fluids at low densities / M. A. Osipov, P. I. C. Teixeira, M. M. Telo da Gama // *Physical Review E*. — 1996. — Vol. 54, no. 3. — P. 2597—2609.
139. Camp, P. J. Isotropic fluid Phases of dipolar hard spheres / P. J. Camp, J. C. Shelley, G. N. Patey // *Physical Review Letters*. — 2000. — Vol. 84, no. 1. — P. 115—118.
140. Zubarev, A. Y. Effect of chainlike aggregates on dynamical properties of magnetic liquids / A. Y. Zubarev, L. Y. Iskakova // *Physical Review E*. — 2000. — Vol. 61, no. 5. — P. 5415—5421.
141. Pelster, R. Microstructure and effective properties of nanocomposites: ferrofluids as tunable model systems / R. Pelster, A. Spanoudaki, T. Kruse // *Journal Of Physics D: Applied Physics*. — 2004. — Vol. 37, no. 3. — P. 307—317.

142. Kantorovich, S. S. Microstructure analysis of monodisperse ferrofluid monolayers: theory and simulation / S. S. Kantorovich, J. J. Cerda, C. Holm // *Physical Chemistry and Chemical Physics*. — 2008. — Vol. 10, no. 14. — P. 1883—1895.
143. Morozov, K. I. Microstructure analysis of monodisperse ferrofluid monolayers: theory and simulation / K. I. Morozov, M. I. Shliomis // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2004. — Vol. 23, no. 16. — P. 3807—3818.
144. Morozov, K. I. The preparation of magnetic fluids / K. I. Morozov, M. I. Shliomis // *Magnetic fluid as an assembly of flexible chains*. Vol. 594 / ed. by S. Odenbach. — Berlin : Springer, 2002. — P. 162—184.
145. Исакова, Л. Ю. К теории фазовых переходов в магнитореологических суспензиях / Л. Ю. Исакова, А. Ю. Зубарев, А. Н. Романчук // *Коллоидный журнал*. — 2005. — т. 67, № 5. — с. 623—632.
146. How to calculate structure factors of self-assembling anisotropic particles / S. Kantorovich [et al.] // *Soft matter*. — 2013. — Vol. 9, no. 17. — P. 4412—4427.
147. Gudkova, A. V. Self-assembly in the systems of magnetic anisotropic nanoparticles / A. V. Gudkova, E. S. Pyanzina // *Physics of the Solid State*. — 2017. — Vol. 59, no. 11. — P. 2179—2182.
148. Adsorption transition of a grafted ferromagnetic filament controlled by external magnetic fields / P. A. Sanchez [et al.] // *Physical Review E*. — 2020. — Vol. 102, no. 2. — P. 022609.
149. Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy / K. Butter [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2003. — Vol. 15, no. 15. — P. 1451—1470.
150. Иванов, А. О. Начальная магнитная восприимчивость ферроколлоидов: влияние цепочечных агрегатов / А. О. Иванов // *Коллоидный журнал*. — 2004. — т. 66, № 6. — с. 756—765.
151. Иванов, А. О. Агрегирование ферроколлоидов в магнитном поле / А. О. Иванов // *Коллоидный журнал*. — 2004. — т. 66, № 6. — с. 766—774.
152. Цеберс, А. О. К ассоциации феррозолей магнитодипольными силами / А. О. Цеберс // *Магнитная гидродинамика*. — 1974. — т. 10, № 2. — с. 36—40.

153. Buzmakov, V. M. On the structure of microaggregates in magnetite colloids / V. M. Buzmakov, A. F. Pshenichnikov // Journal of colloid and interface science. — 1996. — Vol. 182, no. 1. — P. 63–70.
154. Лахтина, Е. В. Дисперсия магнитной восприимчивости и микроструктура магнитной жидкости / Е. В. Лахтина, А. Ф. Пшеничников // Коллоидный журнал. — 2006. — т. 68, № 3. — с. 1–11.
155. Menzel, A. Tuned, driven, and active soft matter / A. Menzel // Physics Reports. — 2015. — Vol. 554. — P. 1–45.
156. Actuating soft matter with magnetic torque / R. M. Erb [et al.] // Advanced functional materials. — 2016. — Vol. 26, no. 22. — P. 3859–3880.
157. Label-free manipulation via magneto-archimedes effect: fundamentals, methodology and applications / Q.-H. Gao [et al.] // Materials Horizons. — 2019. — Vol. 6, no. 7. — P. 1359–1379.
158. Industrial separators based on magnetic fluids (a survey) / V. V. Gogosov [et al.] // Magneto hydrodynamics. — 1994. — Vol. 30, no. 1. — P. 96–103.
159. Kazakov, Y. B. Calculation of the performance of the electromagnetic magnetic fluid separator non-magnetic materials / Y. B. Kazakov, V. A. Filipov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2020. — Vol. 950. — P. 012003–8.
160. Dynamic behavior of gas bubble detached from single orifice in magnetic fluid / H. Yamasaki [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2020. — Vol. 501. — P. 166446.
161. Polunin, V. M. Dynamics of the gas bubbles in the magnetic fluid in the non-uniform magnetic field / V. M. Polunin, P. Ryapolov, E. A. Sokolov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2019. — Vol. 581. — P. 012037–4.
162. Controlled drug delivery using the magnetic nanoparticles in non-Newtonian blood vessels / N. H. Abu-Hamdeh [et al.] // Alexandria Engineering Journal. — 2020. — Vol. 59, no. 6. — P. 4049–4062.
163. Gul, A. Simulation of targeted magnetic drug delivery: two-way coupled biomagnetic fluid dynamics approach / A. Gul, E. E. Tzirtzilakis, S. S. Makhanov // Physics of Fluids. — 2022. — Vol. 34, no. 2. — P. 021911.

164. Marszall, M. P. Application of magnetic nanoparticles in pharmaceutical sciences / M. P. Marszall // *Pharmaceutical Research*. — 2011. — Vol. 28. — P. 480–483.
165. Microfluidic magnetic mixing at low Reynolds numbers and in stagnant fluids / E.-S. Shanko [et al.] // *Micromachines*. — 2019. — Vol. 10, no. 11. — P. 731.
166. Dynamics of nonmagnetic inclusions in a microchannel with a magnetic fluid in an inhomogeneous magnetic field / E. Sokolova [et al.] // *AIP Advances*. — 2022. — Vol. 12, no. 3. — P. 035333.
167. Mixed convection flow over an elastic, porous surface with viscous dissipation: a robust spectral computational approach / L. Zhang [et al.] // *Fractal and Fractional*. — 2022. — Vol. 6, no. 5. — P. 263.
168. Hybrid nanofluid flow towards an elastic surface with tantalum and nickel nanoparticles, under the influence of an induced magnetic field / L. Zhang [et al.] // *The European Physical Journal Special Topics*. — 2022. — Vol. 6, no. 5. — P. 521–533.
169. Баштовой, В. Г. Введение в термомеханику магнитных жидкостей / В. Г. Баштовой, Б. М. Берковский, А. Н. Вислович. — Москва : Институт высоких температур АН СССР, 1985. — 188 с.
170. Фертман, В. Е. Магнитные жидкости. Справочное пособие / В. Е. Фертман. — Минск : «Вышэйшая школа», 1988. — 184 с.
171. Магнитные жидкости в машиностроении / Д. В. Орлов [и др.]. — Москва : «Машиностроение», 1993. — 272 с.
172. Алексеев, А. Г. Магнитные эластомеры / А. Г. Алексеев, А. Е. Корнев. — Москва : Издательство «Химия», 1987. — 240 с.
173. Ultra magnetic liposomes for MR imaging, targeting, and hyperthermia / G. Bealle [et al.] // *Langmuir*. — 2012. — Vol. 28, no. 32. — P. 11834–11842.
174. Heating efficiency of magnetic nanoparticles decreases with gradual immobilization in hydrogels / U. M. Engelmann [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2019. — т. 471. — с. 486–494.
175. Magnetic fluid hyperthermia: Advances, challenges, and opportunity / B. Kozissnik [et al.] // *International Journal of Hyperthermia*. — 2013. — Vol. 29, no. 8. — P. 706–714.

176. Etemadi, H. Magnetic fluid hyperthermia based on magnetic nanoparticles: physical characteristics, historical perspective, clinical trials, technological challenges, and recent advances / H. Etemadi, P. Plieger // *Advanced Therapeutics*. — 2020. — Vol. 3, no. 11. — P. 2000061.
177. Abu-Bakr, A. F. On the theory of magnetic hyperthermia: clusterization of nanoparticles / A. F. Abu-Bakr, A. Y. Zubarev // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. — 2020. — Vol. 378, no. 2171. — P. 20190251.
178. Ryzhkov, A. V. Numerical modeling of a magnetic polymersome in a uniform magnetic field / A. V. Ryzhkov, Y. L. Raikher // *IEEE Magnetics Letters*. — 2019. — Vol. 10, no. 6108904. — P. 1–4.
179. Ryzhkov, A. V. Simulation of shape and structure response of nonspherical magnetosensitive vesicles subjected to magnetic fields / A. V. Ryzhkov, Y. L. Raikher // *IEEE Magnetics Letters*. — 2022. — Vol. 13, no. 6100905. — P. 1–5.
180. Creighton, F. M. Magnetic-based systems for treating occluded vessels. U.S. Patent No. 8,308,628. / F. M. Creighton. — 2012.
181. Magnetic-based systems and methods for manipulation of magnetic particles. U.S. Patent No. 9,883,878. / F. M. Creighton [et al.]. — 2018.
182. To the theory of ferrohydrodynamic circulating flow induced by running magnetic field / A. Y. Zubarev [et al.] // *The European Physical Journal Special Topics*. — 2020. — Vol. 229, no. 2205. — P. 2961–2966.
183. Nonlinear theory of macroscopic flow induced in a drop of ferrofluid / A. Y. Zubarev [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. — 2021. — Vol. 379, no. 2205. — P. 20200323.
184. To the theory of magnetically induced flow in a ferrofluid cloud: effect of the cloud initial shape / D. Chirikov [et al.] // *The European Physical Journal Special Topics*. — 2022. — Vol. 231, no. 2205. — P. 1187–1194.
185. Rosensweig, R. E. Buoyancy and stable levitation of a magnetic body immersed in a magnetizable fluid / R. E. Rosensweig // *Nature*. — 1966. — Vol. 210. — P. 613–614.
186. Rosensweig, R. E. Fluidmagnetic buoyancy / R. E. Rosensweig // *American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal*. — 1966. — Vol. 4, no. 10. — P. 1751–1758.

187. Барков, Ю. Д. Экспериментальное исследование плавления магнитных тел в намагничивающейся жидкости / Ю. Д. Барков, В. Е. Фертман // Магнитная гидродинамика. — 1978. — т. 14, № 1. — с. 23—26.
188. Цеберс, А. О. Левитация постоянного цилиндрического магнита в феррожидкости / А. О. Цеберс // Девятое Рижское совещание по магнитной гидродинамике. Тезисы докладов. — Саласпилс : Институт физики АН Латвийской ССР, 1978. — с. 129—130.
189. Блум, Э. Я. Магнитные жидкости / Э. Я. Блум, М. М. Майоров, А. О. Цеберс. — Рига : Издательство «Зинатне», 1989. — 386 с.
190. Вислович, А. Н. К расчёту сил, действующих на магнит, взвешенный в магнитной жидкости / А. Н. Вислович, М. С. Краков // Одиннадцатое Рижское совещание по магнитной гидродинамике. Тезисы докладов. т. III. Магнитные жидкости. — Саласпилс : Институт физики АН Латвийской ССР, 1984. — с. 187—190.
191. Стругов, В. Г. О взаимодействии немагнитных тел в магнитной жидкости / В. Г. Стругов, В. В. Чеканов // Одиннадцатое Рижское совещание по магнитной гидродинамике. Тезисы докладов. т. III. Магнитные жидкости. — Саласпилс : Институт физики АН Латвийской ССР, 1984. — с. 103—106.
192. Vislovich, A. N. Interaction of solids suspended in magnetic fluid in a uniform magnetic field / A. N. Vislovich, S. I. Lobko, G. S. Lobko // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — Vol. 65, no. 2/3. — P. 289—292.
193. Сермонс, Г. Динамика твердых тел в электромагнитном поле / Г. Сермонс. — Рига : Издательство «Зинатне», 1974. — 248 с.
194. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред. (Серия: «Теоретическая физика», том VIII) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : Издательство «Наука», 1982. — 620 с.
195. Khokhryakova, S. A. Determination of the weight of a non-magnetic body, immersed in a magnetic fluid exposed to uniform magnetic fluid / S. A. Khokhryakova, A. F. Pshenichnikov, A. V. Lebedev // Magnetohydrodynamics. — 2019. — Vol. 55, no. 1. — P. 73—78.
196. Сила, действующая на немагнитное тело в магнитной жидкости / А. Ф. Пшеничников [и др.] // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. — 2018. — т. 41, № 3. — с. 39—44.

197. Kvitantsev, A. S. Levitation of magnets and paramagnetic bodies in vessels filled with magnetic fluid / A. S. Kvitantsev, V. A. Naletova, V. A. Turkov // *Fluid Dynamics*. — 2002. — Vol. 37. — P. 361–368.
198. Квитанцев, А. С. Левитация магнитов и тел из магнитомягких материалов в сосудах, заполненных магнитной жидкостью / А. С. Квитанцев, В. А. Налетова, В. А. Турков // *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. — 2002. — № 3. — с. 12–20.
199. Naletova, V. A. Movement of a magnet and a paramagnetic body inside a vessel with a magnetic fluid / V. A. Naletova, A. S. Kvitantsev, V. A. Turkov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2003. — Vol. 258/259. — P. 439–442.
200. Lifting of magnetic and non-magnetic fluids along a magnetizable body in a uniform magnetic field / D. Pelevina [et al.] // *Magnetohydrodynamics*. — 2019. — Vol. 55, no. 1/2. — P. 161–166.
201. Spherical magnetizable body partially immersed in a magnetic fluid in a uniform magnetic field / D. A. Pelevina [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2020. — Vol. 494. — P. 165751.
202. Levitation and motion of a magnet partially immersed into a magnetic fluid / D. Pelevina [et al.] // *EPJ Web of Conferences*. — 2018. — Vol. 185. — P. 09008–4.
203. Motion of a spherical magnetizable body along a layer of magnetic fluid in a uniform magnetic field / O. A. Sharova [et al.] // *Physics of Fluids*. — 2021. — Vol. 33, no. 8. — P. 087107.
204. Freundorfer, A. Can a magnetic snail creep uphill? / A. Freundorfer, I. Rehberg, R. Richter // 15th German Ferrofluid Workshop. Book of Abstracts. — Germany : Universitat Rostock, 2015. — P. 74–75.
205. Коровин, М. В. Увлечение магнитной жидкости движущейся границей плоскопараллельного слоя / М. В. Коровин, Ю. Л. Райхер // *Магнитная гидродинамика*. — 1987. — т. 23, № 1. — с. 49–52.
206. Магнитная система к ультразвуковому преобразователю для работы с магнитожидкостным контактном слоем / В. М. Коровин [и др.] // *Дефектоскопия*. — 1989. — № 3. — с. 33–39.

207. Саблин, А. Ю. Исследование пленок магнитной жидкости в датчиках угла наклона / А. Ю. Саблин, А. Ю. Чухров, М. М. Майоров // *Магнитная гидродинамика*. — 1993. — т. 29, № 1. — с. 82—86.
208. Ferrofluidic pumps: a valuable implementation without moving parts / В. Ando [и др.] // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. — 2009. — т. 58, № 9. — с. 3232—3237.
209. Modeling of mass transfer enhancement in a magnetofluidic micromixer / С. Kumar [и др.] // *Physics of Fluids*. — 2019. — т. 31, № 6. — с. 063603.
210. Bailey, R. L. Lesser known applications of ferrofluids / R. L. Bailey // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1983. — Vol. 39, no. 1/2. — P. 178—182.
211. Piso, M. I. Applications of magnetic fluids for inertial sensors / M. I. Piso // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1999. — Vol. 201, no. 1—3. — P. 380—384.
212. Magnetic fluids in aerodynamic measuring devices / N. Попа [и др.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1999. — т. 201, № 1. — с. 385—390.
213. Qian, L. Use of magnetic fluid in accelerometers / L. Qian, D. Li // *Journal of sensors*. — 2014. — Vol. 2014. — P. 375623—9.
214. Казаков, Ю. Б. Расчет силы, действующей на немагнитное тело в магнитной жидкости в присутствии неоднородного магнитного поля / Ю. Б. Казаков, Ю. И. Страдомский, В. А. Филиппов // III Всероссийская научная конференция «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». Сборник научных трудов. — Ставрополь : ФГБОУ ВПО «Ставропольский государственный университет», 2011. — с. 113—118.
215. Филиппов, В. А. Исследование влияния заполнения зазора магнитожидкостного сепаратора немагнитными частицами на рабочий процесс / В. А. Филиппов, Ю. И. Страдомский, И. М. Арефьев // V Всероссийская научная конференция «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». Сборник научных трудов. — Ставрополь : ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», 2015. — с. 266—270.

216. Lagutkina, D. Y. The research and development of inclination angle magnetic fluid detector with a movable sensing element based on permanent magnets / D. Y. Lagutkina, M. S. Saikin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — т. 431. — с. 149–151.
217. Heat transfer in boiling magnetic fluid in a magnetic field / A. A. Yanovskiy [et al.] // *Solid State Phenomena*. — 2015. — Vol. 233/234. — P. 339–342.
218. Simonovskii, A. Phase transformations in steels under controlled quenching in magnetic fluid / A. Simonovskii, I. Chuenkova // *Magneto hydrodynamics*. — 2018. — Vol. 54, no. 4. — P. 391–401.
219. Experimental study of an oscillating system with an air cavity held by levitation forces / V. M. Polunin [et al.] // *Magneto hydrodynamics*. — 2012. — Vol. 48, no. 3. — P. 557–566.
220. Air cavity captured by magnetic fluid in «magnetic vacuum» of annular magnet / V. M. Polunin [et al.] // *Magneto hydrodynamics*. — 2018. — Vol. 54, no. 3. — P. 211–223.
221. Ivanov, A. S. Vortex flows induced by drop-like aggregate drift in magnetic fluids / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // *Physics of Fluids*. — 2014. — Vol. 26, no. 1. — P. 012002–9.
222. Ivanov, A. S. Isothermal vortex flows in the vicinity of ferro- and diamagnetic condensation cores in magnetic fluids undergoing first-order phase transition / A. S. Ivanov, P. V. Melenev // *Physics of Fluids*. — 2014. — Vol. 26, no. 11. — P. 112001–15.
223. Structural changes in liquid crystals doped with spindle magnetic particles / P. Bury [et al.] // *Physica E: low-dimensional system and nanostructure*. — 2021. — Vol. 134. — P. 114860.
224. Ferromagnetic and antiferromagnetic liquid crystal suspensions: experiment and theory / S. Burylov [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. — 2021. — Vol. 321. — P. 114467.
225. Investigation of mineral oil-based nanofluids effect on oil temperature reduction and loading capacity increment of distribution transformers / A. A. Taheri [et al.] // *Energy Reports*. — 2021. — Vol. 7. — P. 4325–4334.

226. Magnetic field effect on thermal, dielectric, and viscous properties of a transformer oil-based magnetic nanofluid / M. Rajnak [et al.] // *Energies*. — 2019. — Vol. 12, no. 23. — P. 4532.
227. Review on the recent progress in the preparation and stability of graphene-based nanofluids / T. Le Ba [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2020. — Vol. 142. — P. 1145—1172.
228. Heat transfer and entropy generation analysis of hybrid graphene/Fe₃O₄ ferro-nanofluid flow under the influence of a magnetic field / M. Mehrali [et al.] // *Powder Technology*. — 2017. — Vol. 308. — P. 149—157.
229. Nanofluids: key parameters to enhance thermal conductivity and its applications / H. Younes [et al.] // *Applied Thermal Engineering*. — 2022. — Vol. 207. — P. 118202.
230. Jafari, K. An experimental study of novel nanofluids based on deep eutectic solvents (DESs) by choline chloride and ethylene glycol / K. Jafari, M. Fatemi, L. Lugo // *Journal of Molecular Liquids*. — 2022. — Vol. 360. — P. 119521.
231. Nanoparticle halos: a new colloid stabilization mechanism / V. Tohver [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. — 2001. — Vol. 98. — P. 8950—8954.
232. Lopez-Lopez, M. T. Repulsive force between two attractive dipoles, mediated by nanoparticles inside a ferrofluid / M. T. Lopez-Lopez, A. Y. Zubarev, G. Bossis // *Soft Matter*. — 2010. — Vol. 6, no. 18. — P. 4346—4349.
233. Haloing in bimodal magnetic colloids: the role of field-induced phase separation / C. Magnet [et al.] // *Physical Review E*. — 2012. — Vol. 86, no. 1. — P. 011404.
234. Atkins, M. D. Chapter 5 - Velocity field measurement using particle image velocimetry (PIV) / M. D. Atkins // *Application of Thermo-Fluidic Measurement Techniques* / ed. by T. Kim, T. J. Lu, S. J. Song. — Butterworth-Heinemann, 2016. — P. 125—166.
235. Blums, E. Y. Thermomagnetic convection in transverse flow over a cylinder / E. Y. Blums, G. E. Kronkalns, A. G. Fedin // *Magnetohydrodynamics*. — 1977. — Vol. 13, no. 1. — P. 22—26.

236. Blums, E. Y. Free convection heat transfer on a magnetic cylinder in a uniform magnetic field / E. Y. Blums, G. E. Kronkalns // *Magnetohydrodynamics*. — 1979. — Vol. 15, no. 5. — P. 264–268.
237. Zablockis, D. Investigation of heat efficiency of thermomagnetic convection in ferrofluids / D. Zablockis, V. Frishfelds, E. Blums // *Magnetohydrodynamics*. — 2009. — Vol. 45, no. 3. — P. 371–376.
238. Чечерников, В. И. Магнитные измерения / В. И. Чечерников. — Москва : Издательство Московского Университета, 1969. — 388 с.
239. Rosensweig, R. E. Magnetic Fluids / R. E. Rosensweig // *Annual Review of Fluid Mechanics*. — 1987. — Vol. 19. — P. 437–461.
240. Arkhipenko, V. I. Shape of a drop of magnetized fluid in a homogeneous magnetic field / V. I. Arkhipenko, Y. D. Barkov, V. G. Bashtovoi // *Magnetohydrodynamics*. — 1978. — Vol. 14, no. 3. — P. 373–376.
241. Bacri, J.-C. Dynamics of the shape transition of a magnetic ferrofluid drop / J.-C. Bacri, D. Salin // *J. Physique Lett.* — 1983. — Vol. 44, no. 11. — P. 415–420.
242. Drop shape and interfacial tension for a magnetic liquid in a homogeneous magnetic field / V. V. Chekanov [et al.] // *Magnetohydrodynamics*. — 1988. — Vol. 24, no. 3. — P. 372–375.
243. Налётова, В. А. Сила, действующая на тело со стороны магнитной жидкости в неоднородном магнитном поле / В. А. Налётова, И. А. Шкель // *Магнитная гидродинамика*. — 1987. — т. 23, № 2. — с. 67–70.
244. Zubarev, A. Y. Nucleation stage of ferrocolloid phase separation induced by an external magnetic field / A. Y. Zubarev, A. O. Ivanov // *Physica A*. — 1998. — Vol. 251, no. 3/4. — P. 332–347.
245. Зельдович, Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я. Б. Зельдович // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 1942. — т. 12, № 11/12. — с. 525–538.
246. Cebers, A. O. Role of surface interactions in stratification of magnetic fluids / A. O. Cebers // *Magnetohydrodynamics*. — 1982. — Vol. 18, no. 4. — P. 345–350.

247. Zubarev, A. Y. Non-Linear evolution of a system of elongated drop-like aggregates in a metastable magnetic fluid / A. Y. Zubarev, A. O. Ivanov // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 1998. — т. 251, № 3/4. — с. 348—367.
248. Zubarev, A. Y. Structural transformations in ferrofluids / A. Y. Zubarev, L. Y. Iskakova // *Physical Review E*. — 2003. — Vol. 68, no. 6. — P. 061203.
249. Тарунин, Е. Л. Компьютерный эксперимент в задачах свободной конвекции / Е. Л. Тарунин. — Иркутск : Издательство Иркутского университета, 1990. — 228 с.
250. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя / Г. Шлихтинг. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1956. — 528 с.
251. Ландау, Л. Д. Гидродинамика. (Серия: «Теоретическая физика», том VI) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : Издательство «Наука», 1986. — 736 с.
252. Роуч, П. Вычислительная гидродинамика / П. Роуч. — Москва : Издательство «Мир», 1976. — 616 с.
253. Ivanov, A. S. On natural solutal convection in magnetic fluids / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // *Physics of Fluids*. — 2015. — Vol. 27, no. 9. — P. 092001—8.
254. Ivanov, A. S. Natural solutal convection in magnetic fluids: first-order phase transition aspect / A. S. Ivanov // *Physics of Fluids*. — 2016. — Vol. 28, no. 10. — P. 102002—10.
255. Зуев, А. Л. Особенности концентрационно-капиллярной конвекции / А. Л. Зуев, К. Г. Костарев // *Успехи физических наук*. — 2008. — т. 178, № 8. — с. 1065—1085.
256. Blum, E. Y. Heat and mass transfer in MHD flow past bodies / E. Y. Blum // *Magnetohydrodynamics*. — 1970. — Vol. 6, no. 2. — P. 212—218.
257. Bozhko, A. A. Thermomagnetic convection as a tool for heat and mass transfer control in nanosize materials under microgravity conditions / A. A. Bozhko, G. F. Putin // *Microgravity Science and Technology*. — 2009. — Vol. 21. — P. 89—93.

258. Thermomagnetic convective flows in a vertical layer of ferrocolloid: perturbation energy analysis and experimental study / S. A. Suslov [et al.] // *Physical Review E*. — 2012. — Vol. 86, no. 1. — P. 016301.
259. Sidorov, S. A. The influence of an oblique magnetic field on convection in a vertical layer of magnetic fluid / S. A. Sidorov // *Magnetohydrodynamics*. — 2016. — Vol. 52, no. 1/2. — P. 223–234.
260. Косков, М. А. Термомагнитная конвекция феррожидкости в вертикальном гидродинамическом контуре: интенсификация теплообмена в магнитном поле / М. А. Косков, А. Ф. Пшеничников // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 2022. — т. 162, № 6. — с. 926–940.
261. Kikura, H. Natural convection of a magnetic fluid in a cubic enclosure / H. Kikura, T. Sawada, T. Tanahashi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1993. — Vol. 122, no. 1–3. — P. 315–318.
262. Magnetic field driven micro-convection in the Hele-Shaw cell / K. Erglis [et al.] // *Journal of Fluid Mechanics*. — 2013. — Vol. 714. — P. 612–633.
263. Modal analysis of magnetic microconvection / F. G. Ergin [et al.] // *Magnetohydrodynamics*. — 2014. — Vol. 714, no. 4. — P. 339–352.
264. Magnetic field driven micro-convection in the Hele-Shaw cell: the Brinkman model and its comparison with experiment / G. Kitenbergs [et al.] // *Journal of Fluid Mechanics*. — 2015. — Vol. 774. — P. 170–191.
265. Pshenichnikov, A. F. Magnetophoresis of particles and aggregates in concentrated magnetic fluids / A. F. Pshenichnikov, A. S. Ivanov // *Physical Review E*. — 2012. — Vol. 86, no. 5. — P. 051401–11.
266. Гершуни, Г. З. Устойчивость конвективных течений / Г. З. Гершуни, Е. М. Жуховицкий, А. А. Непомнящий. — Москва : Издательство «Наука», 1989. — 320 с.
267. Kostarev, K. G. Gravitational convection of a liquid mixture in a horizontal cylindrical gap at moderate Grashof numbers / K. G. Kostarev, A. F. Pshenichnikov // *Cosmic Research*. — 2004. — Vol. 42. — P. 109–116.
268. Posmentier, E. S. The role of double-diffusive interleaving in mesoscale dynamics: an hypothesis / E. S. Posmentier, A. D. Kirwan // *Journal of Marine Research*. — 1985. — Vol. 43, no. 3. — P. 541–552.

269. Тернер, Д. Эффекты плавучести в жидкостях / Д. Тернер. — Москва : Издательство «Мир», 1977. — 432 с.
270. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques / H. G. Weller [et al.] // *Computers in Physics*. — 1998. — Vol. 12, no. 6. — P. 620—631.
271. Нигматулин, Р. И. Основы механики гетерогенных сред / Р. И. Нигматулин. — Москва : Издательство «Наука», 1978. — 336 с.
272. Лебедев, А. В. Вязкость концентрированных коллоидных растворов магнетита / А. В. Лебедев // *Коллоидный журнал*. — 2009. — т. 71, № 1. — с. 78—83.
273. Колчанов, Н. В. Вязкость магнитных коллоидных жидкостей при различных температурах и объёмных долях твёрдых частиц / Н. В. Колчанов, Е. В. Колесниченко // *Вестник Пермского университета. Серия: Физика*. — 2017. — т. 38, № 4. — с. 37—45.
274. Zagumennyi, I. V. Diffusion induced flows on a strip: theoretical, numerical and laboratory modeling / I. V. Zagumennyi, Y. D. Chashechkin // *Procedia IUTAM*. — 2013. — Vol. 8. — P. 257—266.
275. Бьюзен, Т. Супермышление / Т. Бьюзен, Б. Бьюзен. — Минск : Издательство «Попурри», 2014. — 280 с.
276. Chashechkin, Y. D. Differential fluid mechanics – basis of the theory of flows with combustion / Y. D. Chashechkin // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2022. — Vol. 1891. — P. 012023—6.
277. Chashechkin, Y. D. Transfer of the substance of a colored drop in a liquid layer with travelling plane gravity-capillary waves / Y. D. Chashechkin // *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*. — 2022. — Vol. 58. — P. 188—197.
278. Ivanov, A. S. Temperature dependence of the magneto-controllable first-order phase transition in dilute magnetic fluids / A. S. Ivanov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Vol. 441, no. 10. — P. 620—627.
279. Иванов, А. С. О причинах обратимого агрегирования магнетитовых феррожидкостей при их разбавлении чистым носителем в нулевом магнитном поле / А. С. Иванов // *Коллоидный журнал*. — 2022. — т. 84, № 6. — с. 732—739.

280. Distribution functions of magnetic moments and relaxation times for magnetic fluids exhibiting controllable microstructure evolution / A. S. Ivanov [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. — 2022. — Vol. 367. — P. 120550—11.
281. Hayes, C. F. Observation of magnetically induced polarization in a ferrofluid / C. F. Hayes, S. R. Hwang // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1977. — Vol. 60, no. 3. — P. 443—447.
282. Усанов, Д. А. Визуальное наблюдение агломератов в объёме магнитной жидкости / Д. А. Усанов, А. В. Скипаль, С. А. Ермолаев // *Письма в ЖТФ*. — 1995. — т. 21, № 22. — с. 82—85.
283. Хауф, В. Оптические методы в теплопередаче / В. Хауф, У. Григуль. — Москва : Издательство «Мир», 1973. — 242 с.
284. Sebers, A. O. Phase separation kinetics of magnetic colloids / A. O. Sebers // *Magneto hydrodynamics*. — 1994. — Vol. 30, no. 1. — P. 1—7.
285. Макаров, Г. Н. Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц / Г. Н. Макаров // *Успехи физических наук*. — 2010. — т. 180, № 2. — с. 185—207.
286. Magnetic properties of ferrocolloids / M. I. Shliomis [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1990. — Vol. 85, no. 1—3. — P. 40—46.
287. Horowitz, P. The art of electronics / P. Horowitz, W. Hill. — Cambridge : Cambridge University Press, 1980. — 1041 p.
288. Rosensweig, R. E. Method of substituting one ferrofluid solvent for another. U.S. Patent No. 3,531,413. / R. E. Rosensweig. — 1970.
289. Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers / M. T. Lopez-Lopez [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2005. — Vol. 291, no. 1. — P. 144—151.
290. Osmotic attraction: a new mechanism of nanoparticle aggregation / S. N. Ly-senko [et al.] // *Langmuir*. — 2022. — Vol. 38, no. 46. — P. 14313—14325.
291. Дроздова, В. И. Исследование структуры разбавленных магнитных жидкостей по анизотропному светорассеянию / В. И. Дроздова, Ю. Н. Скибин, Г. В. Шагрова // *Магнитная гидродинамика*. — 1987. — т. 23, № 2. — с. 63—66.

292. Матусевич, Н. П. Получение магнитных жидкостей методом пептизации / Н. П. Матусевич, В. К. Рахуба // Гидродинамика и теплофизика магнитных жидкостей. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. — Саласпилс : Институт физики АН Латвийской ССР, 1980. — с. 21—28.
293. Магнитное упорядочение в магнитной жидкости с квазитвёрдыми агрегатами / Ю. И. Диканский [и др.] // Магнитная гидродинамика. — 1997. — т. 33, № 2. — с. 243—245.
294. О возможности структурного и магнитного упорядочения в магнитных коллоидах / Ю. И. Диканский [и др.] // Коллоидный журнал. — 2005. — т. 67, № 2. — с. 1—6.
295. Reimers, G. W. Production of magnetic fluids by peptization techniques. U.S. Patent No. 3,843,540. / G. W. Reimers, S. E. Khalafalla. — 1974.
296. A., F.-P. Studies of nanoconstrictions, nanowires and Fe₃O₄ thin films electrical conduction and magnetic properties. Fabrication by focused electron/ion beam : PhD thesis / A. Fernandez-Pacheco. — Berlin, Heilderberg : The school where the thesis was written, 2011.
297. Шуленина, А. В. Исследования структурных особенностей стабилизации систем биосовместимых наночастиц магнетита методами рассеяния рентгеновского излучения : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / А. В. Шуленина. — Москва, 2019. — 157 с.
298. Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide silver ion reduction in aqueous medium / J. P. Jolivet [et al.] // Journal of colloid and interface science. — 1990. — Vol. 138, no. 2. — P. 465—472.
299. Dilution induced instability in ferrofluids / R. W. Chantrell [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1982. — Vol. 53, no. 11. — P. 8341—8343.
300. Применение Метода ИК-спектроскопии для анализа магнитных жидкостей / Е. В. Шавленкова [и др.] // III Всесоюзное совещание по физике магнитных жидкостей. Тезисы докладов. — Ставрополь : Типография ПВВКИУ, 1986. — с. 118—119.
301. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles / N. Wu [et al.] // Nano Letters. — 2004. — Vol. 4, no. 2. — P. 383—386.

302. Zhang, L. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles / L. Zhang, R. He, H.-C. Gu // *Applied Surface Science*. — 2006. — Vol. 253, no. 5. — P. 2611–2617.
303. Исследование электропроводности магнитных жидкостей / А. И. Жакин [и др.] // *Электронная обработка материалов*. — 2022. — т. 58, № 1. — с. 41–57.
304. Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions / Q. Lan [et al.] // *Journal of colloid and interface science*. — 2007. — Vol. 310, no. 1. — P. 260–269.
305. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles / K. Yang [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2010. — Vol. 256, no. 10. — P. 3093–3097.
306. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt [et al.] // *Journal of Computational Chemistry*. — 1993. — Vol. 14, no. 11. — P. 1347–1363.
307. Gordon, M. S. Chapter 41 - Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later / M. S. Gordon, M. W. Schmidt // *Theory and Applications of Computational Chemistry* / ed. by C. E. Dykstra [et al.]. — Amsterdam : Elsevier, 2005. — P. 1167–1189.
308. Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package / Y. Shao [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 8. — P. 3172–3191.
309. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / J. J. P. Stewart // *Journal of Computational Chemistry*. — 1989. — Vol. 10, no. 2. — P. 209–220.
310. Hehre, W. J. A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations / W. J. Hehre. — Irvine CA : Wavefunction, Inc., 2003. — 796 p.
311. Закинян, А. Р. Электрокинетические явления в магнитной жидкости на основе керосина / А. Р. Закинян, Ж. Г. Верега, О. В. Борисенко // *Журнал Технической Физики*. — 2012. — т. 82, № 3. — с. 30–36.
312. Лифшиц, Е. М. Физическая кинетика / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. — Москва : Издательство «Наука», 1979. — 527 с.

313. Ivanov, A. O. Chain formation and phase separation in ferrofluids: the influence on viscous properties / A. O. Ivanov, A. Y. Zubarev // *Materials*. — 2020. — Vol. 13, no. 18. — P. 3956–26.
314. К оценке качества магнитных жидкостей для магнитожидкостных устройств / В. Г. Баштовой [и др.] // *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*. — 2016. — т. 59, № 6. — с. 582–590.
315. Pshenichnikov, A. F. Effect of interaction between particles on the magnetostatic properties of magnetic liquids / A. F. Pshenichnikov, A. V. Lebedev, K. I. Morozov // *Magnetohydrodynamics*. — 1987. — Vol. 23, no. 1. — P. 31–36.
316. A magnetic fluid for operation in strong gradient fields / A. F. Pshenichnikov [et al.] // *Colloid Journal*. — 2015. — Vol. 77, no. 2. — P. 196–201.
317. Pshenichnikov, A. F. A mutual-inductance bridge for analysis of magnetic fluids / A. F. Pshenichnikov // *Instruments and Experimental Techniques*. — 2007. — Vol. 50. — P. 509–514.
318. Пшеничников, А. Ф. Измерение динамической восприимчивости и времени релаксации намагниченности ферромагнитных коллоидов / А. Ф. Пшеничников // *Одиннадцатое Рижское совещание по магнитной гидродинамике. Тезисы докладов. т. III. Магнитные жидкости*. — Саласпилс : Институт физики АН Латвийской ССР, 1984. — с. 27–30.
319. Лебедев, А. В. О непригодности вибрационного магнитометра для измерения кривых намагничивания магнитных жидкостей / А. В. Лебедев // *Вестник Пермского университета. Серия: Физика*. — 2022. — № 2. — с. 20–25.
320. Brianzi, P. On the regularized inversion of the Laplace transform / P. Brianzi, M. Frontini // *Inverse problems*. — 1991. — Vol. 7, no. 3. — P. 355.
321. Kryzhniy, V. V. Numerical inversion of the Laplace transform: analysis via regularized analytic continuation / V. V. Kryzhniy // *Inverse problems*. — 2006. — Vol. 22, no. 2. — P. 579.
322. Distribution functions of magnetic nanoparticles determined by a numerical inversion method / P. Bender [et al.] // *New Journal of Physics*. — 2017. — Vol. 19, no. 7. — P. 073012.

323. Analysis of the ferrofluid microstructure based on the static magnetic measurements / S. A. Sokolsky [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2021. — Vol. 537, no. 1. — P. 168169.
324. Vasin, V. V. Ill-posed problems with a priori information / V. V. Vasin, A. L. Ageev. — Berlin, Boston : De Gruyter, 2013.
325. Васин, В. В. Аппроксимация компонент решения некорректных задач методом Тихонова с обращённой вариацией / В. В. Васин, В. В. Беляев // *Доклады Академии Наук*. — 2018. — т. 480, № 6. — с. 639—643.
326. Vasin, V. V. Iterative processes for ill-posed problems with a monotone operator / V. V. Vasin // *Siberian Advances in Mathematics*. — 2019. — Vol. 29, no. 3. — P. 217—229.
327. Hansen, S. Bayesian estimation of hyperparameters for indirect Fourier transformation in small-angle scattering / S. Hansen // *Journal of Applied Crystallography*. — 2000. — Vol. 33, no. 6. — P. 1415—1421.
328. Vestergaard, B. Application of Bayesian analysis to indirect Fourier transformation in small-angle scattering / B. Vestergaard, S. Hansen // *Journal of Applied Crystallography*. — 2006. — Vol. 39, no. 6. — P. 797—804.
329. Langevin, P. Magnetisme et theorie des electrons / P. Langevin // *Annales de Chimie et de Physique*. — 1905. — Vol. 5. — P. 70—128.
330. Determination of core and hydrodynamic size distributions of CoFe_2O_4 nanoparticle suspensions using ac susceptibility measurements / F. Ludwig [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Vol. 108, no. 3. — P. 033918.
331. Camp, P. How chains and rings affect the dynamic magnetic susceptibility of a highly clustered ferrofluid / P. Camp, A. Ivanov, J. Sindt // *Physical Review E*. — 2021. — Vol. 103, no. 6. — P. 062611.
332. Temperature-dependent dynamic correlations in suspensions of magnetic nanoparticles in a broad range of concentrations: A combined experimental and theoretical study / A. Ivanov [et al.] // *Physical Chemistry and Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 18, no. 27. — P. 18342—18352.
333. Ivanov, A. S. Anomalous interfacial tension temperature dependence of condensed phase drops in magnetic fluids / A. S. Ivanov // *Physics of Fluids*. — 2018. — Vol. 30, no. 5. — P. 052001—9.

334. Ivanov, A. S. Several aspects of surface tension temperature dependence of drop-like aggregates in magnetic fluids / A. S. Ivanov // *Magnetohydrodynamics*. — 2018. — Vol. 54, no. 1/2. — P. 33–37.
335. Ivanov, A. S. Plateau-Rayleigh instability of ferrofluid drop-like aggregates in zero magnetic field / A. S. Ivanov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. XXI-th Winter School on Continuous Media Mechanics. — 2019. — Vol. 581. — P. 012019–6.
336. Ivanov, A. S. Experimental verification of anomalous tension temperature dependence at the interface between coexisting liquid-gas phases in magnetic and Stockmayer fluids / A. S. Ivanov // *Physics of Fluids*. — 2019. — Vol. 31, no. 5. — P. 052001–7.
337. Bacri, J.-C. Study of the deformation of ferrofluid droplets in a magnetic field / J.-C. Bacri, D. Salin, R. Massart // *Journal de Physique Lettres*. — 1982. — Vol. 43, no. 6. — P. 179–184.
338. Sudo, S. Measurements of the surface tension of a magnetic fluid and interfacial phenomena / S. Sudo, H. Hashimoto, A. Ikeda // *JSME international journal*. Ser. 2. — 1989. — Vol. 32, no. 1. — P. 47–51.
339. Bashtovoi, V. G. Some effects associated with the discontinuity of magnetization at the interface between magnetic liquids / V. G. Bashtovoi, E. M. Taitis // *Magnetohydrodynamics*. — 1985. — Vol. 21, no. 2. — P. 148–153.
340. Luttinger, J. M. Theory of dipole interaction in crystals / J. M. Luttinger, L. Tisza // *Physical Review*. — 1946. — Vol. 70, no. 11/12. — P. 954–964.
341. Korolev, V. V. Magnetocaloric effect and the heat capacity of ferrimagnetic nanosystems in magnetic fluids / V. V. Korolev, I. M. Aref'ev, A. G. Ramazanova // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. — 2007. — Vol. 81. — P. 1677–1680.
342. Bacri, J.-C. Instability of ferrofluid magnetic drops under magnetic field / J.-C. Bacri, D. Salin, R. Massart // *Journal de Physique Lettres*. — 1982. — Vol. 43, no. 17. — P. 649–654.
343. Bacri, J.-C. Bistability of ferrofluid magnetic drops under magnetic field / J.-C. Bacri, D. Salin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1983. — Vol. 39, no. 1/2. — P. 48–50.

344. Aref'ev, I. M. Determination of maximum particle size in magnetic fluids / I. M. Aref'ev, A. V. Lebedev // *Colloid Journal*. — 2016. — Vol. 78. — P. 269—272.
345. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения магнитной жидкости и ее основы в магнитном поле / К. А. Хохрякова [и др.] // *Вестник Пермского университета. Серия: Физика*. — 2023. — № 1.
346. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids / B. Smit [et al.] // *Molecular Physics*. — 1989. — Vol. 68, no. 3. — P. 765—769.
347. Stevens, M. J. Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field / M. J. Stevens, G. S. Grest // *Physical Review E*. — 1995. — Vol. 51, no. 6. — P. 5976.
348. Крокстон, К. Физика жидкого состояния – статистическое введение / К. Крокстон. — Москва : Издательство «Мир», 1978. — 400 с.
349. Гиршфельдер, Д. Молекулярная теория газов и жидкостей / Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1961. — 929 с.
350. Ono, S. Molecular theory of surface tension in liquids / S. Ono, S. Kondo ; ed. by S. Flugg. — Berlin : Springer, 1960.
351. Macleod, D. B. On a relation between surface tension and density / D. B. Macleod // *Transactions of the Faraday Society*. — 1923. — Vol. 19. — P. 38—41.
352. Sugden, S. The variation of surface tension with temperature and some related functions / S. Sugden // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. — 1924. — Vol. 125. — P. 32—41.
353. Зельдович, Я. Б. О поверхностном натяжении границы раздела взаимно растворимых жидкостей / Я. Б. Зельдович // *Журнал физической химии*. — 1949. — т. XXIII, № 8. — с. 931—935.
354. Tomotika, S. On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid / S. Tomotika, G. I. Taylor // *Proceedings of the Royal Society A*. — 1935. — Vol. 150, no. 870. — P. 322—337.
355. Pekker, L. On Plateau-Rayleigh instability of a cylinder of viscous liquid / L. Pekker // *Journal of Imaging Science and Technology*. — 2018. — Vol. 62, no. 4. — P. 40405—8.

356. Ivanov, A. S. Floating of solid non-magnetic bodies in magnetic fluids: Comprehensive analysis in the framework of inductive approach / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov, C. A. Khokhryakova // *Physics of Fluids*. — 2020. — Vol. 32, no. 11. — P. 112007–11.
357. Иванов, А. С. Энергетический подход к вычислению магнитных сил, действующих на твёрдые тела в феррожидкости / А. С. Иванов // *Вычислительная механика сплошных сред*. — 2020. — т. 13, № 3. — с. 311–319.
358. Ivanov, A. S. Energy approach to calculation of forces acting on solid bodies in ferrofluids / A. S. Ivanov, C. A. Khokhryakova // *AIP Conference Proceedings*. — 2021. — Vol. 2371, no. 1. — P. 050004–6.
359. Ivanov, A. S. Non-magnetic solid body in ferrofluid containers: wall effects / A. S. Ivanov, C. A. Khokhryakova // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — Vol. 1945, no. 1. — P. 012011–6.
360. Floating of dia-, para-, and superparamagnetic bodies in magnetic fluids: Analysis of wall effects in the framework of inductive approach / A. S. Ivanov [et al.] // *Physics of Fluids*. — 2021. — Vol. 33, no. 11. — P. 112001–10.
361. Ivanov, A. S. Magnetostatic buoyancy force acting on a non-magnetic sphere immersed in a ferrofluid magnetized by a gradient field / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2023. — Vol. 565. — P. 170294–8.
362. Пшеничников, А. Ф. О силах, действующих на постоянный магнит, помещенный в прямоугольную полость с магнитной жидкостью / А. Ф. Пшеничников, Е. Н. Буркова // *Вычислительная механика сплошных сред*. — 2014. — т. 7, № 1. — с. 5–14.
363. Пшеничников, А. Ф. Сегрегация частиц в магнитной жидкости при совместном действии магнитного и гравитационного полей / А. Ф. Пшеничников, Е. Н. Буркова, А. Н. Кондрашов // *Вестник Пермского университета. Физика*. — 2018. — т. 39, № 1. — с. 5–16.
364. Chukhrov, A. Y. Magnetohydrodynamics levitation of bodies magnetized by an external field within a magnetic fluid / A. Y. Chukhrov // *Magnetohydrodynamics*. — 1990. — Vol. 26, no. 3. — P. 392–395.
365. Wetting of ferrofluids: phenomena and control / M. Latikka [et al.] // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. — 2018. — Vol. 36. — P. 118–129.

366. Bratukhin, Y. K. Conditions for stable equilibrium of dielectric spheres in an electrostatic field / Y. K. Bratukhin, V. A. Semenov // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* — 1982. — Vol. 83. — P. 2170–2175.
367. Boundary interface condition of magnetic fluid determines the magnetic levitation force experienced by a permanent magnet suspended in the magnetic fluid / J. Yu [et al.] // *Physics of Fluids.* — 2018. — Vol. 30. — P. 092004.
368. Krakov, M. S. Effect of diffusion of magnetic particles on the parameters of the magnetic fluid seal: a numerical simulation / M. S. Krakov, I. V. Nikiforov // *Magnetohydrodynamics.* — 2014. — Vol. 50, no. 1. — P. 35–44.
369. Иродов, И. Е. Задачи по общей физике: учебное пособие для вузов / И. Е. Иродов. — 13-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2020. — 431 с.
370. Pohl, H. A. The motion and precipitation of suspensoids in divergent electric fields / H. A. Pohl // *Journal of Applied Physics.* — 1951. — Vol. 22, no. 7. — P. 869–871.
371. Pohl, H. A. Some effects of nonuniform fields on dielectrics / H. A. Pohl // *Journal of Applied Physics.* — 1958. — Vol. 29, no. 8. — P. 1182–1188.
372. Meeker, D. Improvised open boundary conditions for magnetic finite elements / D. Meeker // *IEEE Transactions on Magnetics.* — 2013. — Vol. 49, no. 10. — P. 5243–5247.
373. Pshenichnikov, A. F. Magnetic field in the vicinity of a single magnetic / A. F. Pshenichnikov // *Magnetohydrodynamics.* — 1993. — Vol. 29, no. 1. — P. 33–36.
374. Shliomis, M. I. The onset of thermomagnetic convection in stratified ferrofluids / M. I. Shliomis, B. L. Smorodin, S. Kamiyama // *Philosophical Magazine.* — 2003. — Vol. 83, no. 17/18. — P. 2139–2153.
375. Coulomb, J. L. A methodology for the determination of global electromechanical quantities from a finite element analysis and its application to the evaluation of magnetic forces, torques and stiffness / J. L. Coulomb // *IEEE Transactions on Magnetics.* — 1983. — Vol. 19, no. 6. — P. 2514–2519.
376. Henrotte, F. Computation of electromagnetic force densities: Maxwell stress tensor vs. virtual work principle / F. Henrotte, K. Hameyer // *Journal of Computational and Applied Mathematics.* — 2004. — Vol. 168, no. 1/2. — P. 235–243.

377. Вислович, А. Н. Феноменологическое уравнение статического намагничивания магнитных жидкостей / А. Н. Вислович // Магнитная гидродинамика. — 1990. — т. 26, № 2. — с. 54—60.
378. Piecewise linear model for field-responsive fluids / С. Н. Lee [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. — 2001. — Vol. 37, no. 1. — P. 558—560.
379. Косков, М. А. Магнитная система одноосного инерционного магнитожидкостного акселерометра / М. А. Косков, А. С. Иванов // Вестник ИГЭУ. — 2022. — № 6. — с. 26—36.
380. 2788591 С1 Рос. Федерация: МПК G01С 9/20. Магнитожидкостное устройство для измерения линейных ускорений и угла наклона [текст] / А. С. Иванов, М. А. Косков (Российская Федерация). — № 2022105942 ; заявл. 04.03.2022 ; опубл. 23.01.2023, Бюл. № 3. — 10 с.
381. Косков, М. А. Демпфер на основе эластомера с порошковым наполнителем из магнитомягкого материала / М. А. Косков, Г. В. Степанов, А. С. Иванов // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. — 2019. — № 4. — с. 5—10.