



11-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ПЛЕССКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МАГНИТНЫМ ЖИДКОСТЯМ

**Сентябрь, 2004
Плес, Россия**

**Сборник
научных трудов**

Организована:
Министерством образования РФ
Академией технологических наук РФ
Верхне-Волжским отделением АТН РФ
Институтом механики Московского государственного университета
Ивановским государственным энергетическим университетом
при поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция»
проект № Б0092

11-я Международная Плесская конференция по магнитным жидкостям организована Министерством образования и науки РФ, Академией технологических наук РФ, Верхне-Волжским отделением АТН РФ, Российской академией космонавтики им. К.Э. Циолковского, Институтом механики Московского государственного университета, Ивановским государственным энергетическим университетом, проблемной научно-исследовательской лабораторией прикладной феррогидродинамики и ФГУП «СКТБ Полюс», при поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция», проект № Б0092.

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

Под общей редакцией члена-корреспондента Академии технологических наук РФ, доктора технических наук, профессора Ю.Я. Щелькалова

Отпечатано с оригиналов, представленных авторами – участниками конференции.

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. Физико-химические аспекты синтеза магнитных жидкостей	7
Грабовский Ю.П. Некоторые вопросы стабилизации магнитных жидкостей в углеводородных средах	8
Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закинян Р.Г., Нечаева О.А., Гладких Д.В. Особенности процессов структурообразования в магнитных жидкостях	14
Искакова Л.Ю., Романчук А.П., Зубарев А.Ю. Структурно-фазовые превращения в магнитореологических жидкостях	22
Канторович С.С. Цепочечные агрегаты в полидисперсных феррожидкостях	27
Лахтина Е. В., Пшеничников А. Ф. Дисперсия магнитной восприимчивости и микроструктура магнитной жидкости	33
Байбуртский Ф. С., Киселёв М. Р., Пятибратов Ю. П., Рулёв С. В., Сова А. Н., Глухоедов Н. П. Новые методы получения магнитных жидкостей и магнитно-реологических суспензий технического назначения	38
Елфимова Е. А. Образование фрактальных агрегатов в магнитной жидкости	44
Рамазанова А.Г., Королёв В.В. Исследование адсорбционных свойств магнетита. Изотермы и теплоты адсорбции жирных кислот из растворов в органических растворителях	48
Кекало Е. А., Горошко Н. Н. Разработка метода синтеза дешевых магнитных жидкостей	58
Иванов А.О., Менделев В.С. Цепочечные агрегаты в феррожидкостях: влияние магнитного поля	62
Жуков А.В. Суспензии дипольно взаимодействующих сферических частиц: равновесная структура, симметрия и вязкоупругость	68
РАЗДЕЛ 2. Физические свойства	74
Пшеничников А. Ф., Лебедев А.В. Низкотемпературное поведение магнитных жидкостей	75
Зубко Д.В., Лесникович А.И., Зубко В.И., Сицко Г.Н., Воробьева С.А. Взаимосвязь между микроструктурой и электрическими параметрами ферромагнитной жидкости	81
Чеканов В.В., Ильох П.М., Кандаурова Н.В., Киселева Т.В. Агрегирование частиц в диэлектрическом и слабопроводящем магнитном коллоиде	85
Чеканов В.В., Бондаренко Е.А., Дискаева Е.Н. Изучение приэлектродного слоя магнитной жидкости по поляризации отраженного света	90
Падалка В.В., Ерин К.В. Рассеяние света магнитной жидкостью в скрещенных электрическом и магнитном полях	96
Полунин В.М., Каменева Ю.Ю., Коварда В.В., Кобелев Н.С., Воронин В.В. Исследование упругих и электродинамических свойств магнитожидкостной мембраны	101

Лукашевич М.Г., Башмаков И.А., Лукашевич С.М., Тихонова Т.Ф. Низкотемпературный магнетизм нанокластеров кобальта в углеродной матрице	108
Азарко И.И., Лукашевич С.М., Оджаев В.Б., Лукашевич М.Г., Тихонова Т.Ф., Башмаков И.А. Магниторезонансные свойства нанокластеров кобальта в углеродной матрице	114
Борискина И.П., Мартынов С.И. Взаимодействие двух частиц в неоднородном магнитном поле	118
Семёнова О.Р., Захлевных А.Н. Поведение ферронематика с бистабильным сцеплением на границе слоя в магнитном поле	124
Балдин Д.В., Захлевных А.Н. Влияние поверхностного сцепления на переходы в ферронематике	130
Кожевников В.М., Чуенкова И.Ю., Данилов М.И., Ястребов С.С. Частотные характеристики управляемого колебательного RLC контура	136
Николаев В.И., Захарова И.Н., Потехина М.А., Шипилин А.М. «Эффекты ковалентности» в мессбауэровской спектроскопии наночастиц	141
РАЗДЕЛ 3. Гидродинамика	146
Тактаров Н.Г. Нелинейные поверхностные волны в магнитных жидкостях	147
Егерева Э.Н. Задача о распространении поверхностных волн в стратифицированной магнитной жидкости с учетом нерастворимой пленки поверхностно-активного вещества в линейном приближении	151
Шилов В.П. Поверхностное натяжение магнитной жидкости в средне-сферическом приближении	156
Белоногова А.К. Реологические характеристики бинарных систем	161
Райхер Ю.Л., Русаков В.В. Влияние вязкоупругости матрицы на коэффициент вращательной вязкости магнитной жидкости	171
Лебедев А.В. Бифуркация формы капли магнитной жидкости во вращающемся поле	179
Беджанян М.А., Закинян Р.Г., Чуенкова И.Ю., Шацкий В.П. Движение капли магнитной жидкости в магнитном поле	184
РАЗДЕЛ 4. Тепло- и массообмен	188
Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М., Белоногова А.К. Экспериментальное исследование магнетокалорического эффекта и теплоемкости ферромагнитных наносистем	189
Симоновский А.Я., Зубенко Е.В., Кобозев М.А. Влияние постоянного магнитного поля на интенсивность испарения капель магнитной жидкости	197
Симоновский А.Я., Зубенко Е.В., Кобозев М.А. Структурообразование в малых объемах магнитной жидкости на нагретой поверхности в переменном магнитном поле	202
Полянский В.А., Тятюшкин А.Н. Нагрев магнитной жидкости в переменном магнитном поле	208

Дроздова В.И., Кушнарев В.В., Шагрова Г.В. Температурные зависимости межфазного натяжения и вязкости микрокапельных агрегатов	214
Голубятников А.Н. О термодинамической устойчивости анизотропных магнитных жидкостей	220
Кажан В.А., Коровин В.М. Капиллярный распад цилиндрической конфигурации двух вязких несмешивающихся магнитных жидкостей	227
РАЗДЕЛ 5. Применение магнитных жидкостей в медицине и биологии	233
Вольтер Е.Р., Н Брусенцов.А., Полянский В.А. Взаимодействие ферромагнитных коллоидов с бактериями	234
Брусенцова Т.Н., Полянский В.А., Кузнецов В.Д., Брусенцов Н.А., Никифоров В.Н. Синтез наночастиц замещенных ферритов для медицинского применения	239
Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н., Барышников А.Ю., Полянский В.А., Кузнецов В.Д. Технологии индукционной гипертермии злокачественных опухолей	242
Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н., Барышников А.Ю., Полянский В.А., Шумаков Л.И., Вольтер Е.Р. Проблемы гипертермии	248
Вольтер Е.Р., Ахалая М.Г., Брусенцов Н.А. Ферриколлоиды приращении незаживающих язв и гнойных ран различной этиологии	254
Брусенцов Н.А., Барышников А.Ю., Брусенцова Т.Н., Полянский В.А. Финансирование и перспективы внедрения в клиническую практику технологии магнитодинамической терапии злокачественных опухолей	258
Кузнецов А.А., Подойницын С.Н., Филиппов В.И., Комиссарова Л.Х., Трусевич Н.Г. Разработка магнитоуправляемых препаратов для нейтрон-захватной терапии опухолей	268
Коваль А.А., Левитин Е.Я., Оноприенко Т.А., Матюшкин Э.В., Оноприенко В.Г. Исследование растворимости рентгеноконтрастных ферромагнитных жидкостей	270
Фаткуллина Л.Д., Голощапов А.Н. Изучение влияния деионизированной и подвергнутой воздействию магнитного поля воды на структуру биомембран	274
Байтукалов Т.А., Глушенко Н.Н., Сайфетдинова В.В., Богословская О.А., Ольховская И.П. Превращение частиц ультрадисперсного порошка железа в организме	276
Иваненко Г.Ф., Бурлакова Е.Б. Влияние введения ферромагнитных частиц железа на статус железа и титолов в организме животных	281
Ведерникова И.А., Левитин Е.Я., Оноприенко Т.А. Определение количественного состава магнитной мази на гидрофильной основе	284
РАЗДЕЛ 6. Применение магнитных жидкостей в технике	288
Михалев Ю.О., Лысенков С.Г. Новые магнитожидкостные уплотнения для ферментеров	289

Майоров Е.В., Онищук В.А. Инерционный массовый расходомер для магнитных жидкостей	294
Сизов А.П., Топорова Е.А. Применение магнитных жидкостей в смазках	296
Циммерманн К., Зейдис И., Налетова В.А., Бачурин В.Е., Турков В.А. Управление формой поверхности раздела двух сред с помощью магнитного поля	299
Морозов Н.А., Страдомский Ю.И., Щелькалов Ю.Я. Анализ положения магнитной жидкости в рабочем зазоре магнитоожидкостного герметизатора	305
Казаков Ю.Б. Определение положения границ магнитной жидкости в герметизаторах на основе адаптивных конечно-элементных сеток	309
Полунин В.М., Чистяков М.В., Эзирим К.У., Беседин А.Г., Пауков В.М. Исследование магнитоожидкостного преобразователя упругих колебаний	315
Федоров О.Л., Скроботова Т.В., Федоров С.О. Влияние процесса эмульгирования конечного объема магнитной жидкости на ресурс работы магнитоожидкостного устройства, контактирующего с жидкой немагнитной средой	321
Болотов А.Н., Новиков В.В., Новикова О.О., Созонтов К.К. Физико-химические свойства магнитных масел	329
Райхер Ю.Л., Столбов О.В. Магнитодеформационный эффект в полых образцах феррэлста	333
Мисин В.М., Глаголев Н.Н., Мисин М.В. Материал на основе поли-п-дигенилбензола для защиты от электромагнитных полей	341
Шагрова Г.В. Визуализация и определение полей рассеяния магнитных сигналограмм	345
Ковалева Г.Е. Оценка влияния переменного электромагнитного поля на подъемную силу хлебопекарных дрожжей	351
Артёмов А.В., Ружицкий А.О., Байбуртский Ф.С., Гончаров Л.А. Получение и использование дисперсных магнитных металлов в качестве катализаторов жидкофазных окислительных процессов	354
Щелькалов Ю.Я., Перминов С.М., Перминов М.С. Влияние шероховатости поверхностей рабочего зазора на работу магнитоожидкостных уплотнений	360
Щелькалов Ю.Я., Перминов С.М., Перминов М.С. Принципы формирования рабочей зоны магнитоожидкостного уплотнения нового поколения	365
Щелькалов Ю.Я., Перминов С.М., Перминов М.С. Совершенствование рабочей зоны магнитоожидкостных уплотнений	371

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ СИНТЕЗА
МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТАБИЛИЗАЦИИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Грабовский Ю.П.

Открытое акционерное общество
Научно-исследовательский и проектный институт по переработке газа
(ОАО «НИПИГазпереработка»)
350650, Краснодар, ул. Красная, 118. Факс: (8612) 75-09-71,
E-mail: breshenko @ kragas.ru



Грабовский Юрий Павлович после окончания в 1960 году Азербайджанского института Нефти и Химии работал в различных научно-исследовательских институтах. Окончил аспирантуру в институте Катализа СО РАН, где в 1974 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук. В том же году начал работать в НИПИГазпереработке, а в 1980 году возглавил сектор получения магнитных жидкостей. В 1998 году защитил докторскую диссертацию на тему: «Разработка физико-химических основ синтеза магнитных жидкостей с заданными свойствами». Имеет более 120 научных работ, в том числе 65 авторских свидетельств и патентов РФ, 4 статьи в иностранных журналах. В настоящее время – главный специалист группы экспертов НИПИГазпереработка, д. т. н., с. н. с.

В настоящее время с большой степенью достоверности установлено, что высокодисперсные частицы магнитной фазы оксидной природы в магнитных жидкостях (МЖ) имеют кристаллическое строение, хотя в некоторых работах ряд свойств таких частиц связывают с наличием аморфной фазы. Наличие аморфной фазы, а также примесей может сильно изменить физические, химические и адсорбционные свойства кристаллической фазы, что неизбежно отразится на процессе стабилизации и устойчивости образцов МЖ. Поэтому для получения частиц дисперсной фазы с воспроизводимыми адсорбционными свойствами необходимо выдержать постоянство химического состава, концентраций исходных растворов и сохранить все тонкости технологического процесса их получения. Точная зависимость свойств кристаллической фазы от строения, состава, наличия дефектов, влияющих на адсорбционные свойства, еще не установлена. Следовательно, необходимо углубленное исследование процесса стабилизации высокодисперсных частиц магнетита. Это заметно расширит круг используемых стабилизаторов и улучшит характеристики магнитных жидкостей.

Возможность стабилизации коллоидных систем за счет образования защитного адсорбционного слоя была высказана еще Ребиндером П.А. [1]. При этом важную роль в защитном действии играют прочность и жесткость защитных сло-

ев, а также способ, которым они присоединены к коллоидным частицам. В большинстве работ, посвященных изучению влияния структуры молекулы стабилизатора на свойства дисперсных систем, особое внимание уделяют полярной группе поверхностно-активного вещества (ПАВ), т.е. исследованию избирательности и прочности связи таких молекул с поверхностью дисперсных частиц.

Теоретические исследования в области синтеза МЖ заметно отстают от требований практики. Это относится как к проблемам получения высокодисперсных частиц магнитной фазы, к зарождению и регулированию формы, размера и однородности получаемых частиц, так и к проблемам стабилизации полученных частиц магнитной фазы.

Вопросы устойчивости стерически стабилизированных дисперсий в органических средах привлекли к себе внимание исследователей сравнительно недавно. Поэтому до сих пор нет разработанной теории стабилизации МЖ, а проблемы стабилизации в большинстве случаев решаются чисто эмпирическим путем.

В общем случае, как отмечается в работе [2], в качестве стабилизатора могут быть использованы жирные кислоты с числом углеродных атомов $C_8 - C_{20}$, хотя на практике используется почти исключительно олеиновая кислота.

Исследования роли жирных кислот в процессе стабилизации высокодисперсных магнитных частиц при синтезе МЖ встречаются крайне редко, и их количество совершенно несоизмеримо с технологической важностью проблемы.

Полученные результаты представляют определенный интерес при разработке новых теоретических моделей стабилизации, а сопоставление полученных результатов с уже известными помогут в ряде случаев дать хотя бы качественное представление о физико-химических процессах, протекающих на различных стадиях стабилизации частиц дисперсной фазы при синтезе МЖ.

СТАБИЛИЗАЦИЯ МЖ НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ОСНОВЕ

Изучение МЖ трудно представить без детального анализа стабилизирующих оболочек вокруг частиц магнетита и характера взаимодействия их с дисперсной средой. Отсутствие подобных работ послужило поводом для проведения исследования структуры стабилизирующих оболочек и влияния ее на свойства МЖ.

Из предложенных в литературе моделей структуры МЖ следует остановиться на двух, представленных на рисунке 1 а [3] и 1 б [4].

Обе модели предполагают присутствие в МЖ некоторого избыточного количества стабилизатора. Такое предположение вполне обосновано, так как для того, чтобы покрыть частицы мономолекулярным слоем стабилизатора, необходимо знать их общую поверхность, которая остается неопределенной, поскольку обусловлена распределением частиц по размерам. Поэтому, как правило, при синтезе МЖ количество вводимого стабилизатора значительно

превышает количество, необходимое для покрытия частиц мономолекулярным слоем.

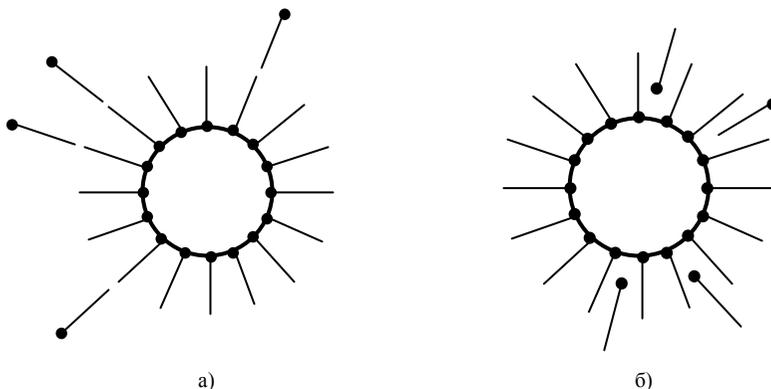


Рисунок 1. Различные структуры стабилизированных частиц в МЖ

Различие моделей заключается в том, что в одном случае (а) удаление избытка стабилизатора не должно привести к заметному изменению свойств жидкости и, в первую очередь, ее агрегативной устойчивости, а в другом (б) – удаление избытка стабилизатора или просто разбавление должны привести к потере агрегативной устойчивости жидкости. Многие исследователи придерживаются именно второй модели. Имеются даже экспериментальные данные, которые подтверждают потерю устойчивости МЖ при разбавлении [5]. Однако отсутствие подробного описания условий эксперимента не позволяет сделать окончательный вывод о причине потери устойчивости образца.

Если же наличие избыточного количества стабилизатора не связано с устойчивостью образца, то возможность его удаления приобретает практическое значение. Это связано с тем, что необходимость удаления избытка стабилизатора диктуется требованиями, предъявляемыми к их качеству.

В процессе работы использован метод удаления избытка стабилизатора путем контакта МЖ с прокаленными оксидными носителями. В качестве оксидных носителей можно использовать силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты, цеолиты различных марок. Температура прокалики образцов в зависимости от выбранного носителя колеблется от 250 до 450 °С. Охлажденные в эксикаторе прокаленные образцы оксидных носителей смешивали с МЖ, периодически помешивая суспензию. Время контакта МЖ с прокаленным оксидным носителем в проведенных опытах колебалась от 2-х до восьми часов. Контроль за полнотой удаления избытка стабилизатора вели с помощью ИК-спектроскопии. Суть предложенного способа удаления избыточного количества стабилизатора заключается в том, что прокаленные оксидные носители

прочно адсорбируют на своей поверхности молекулы, например, олеиновой кислоты, не участвующие в стабилизации магнетита, а сам процесс удаления избыточного количества стабилизатора сводится к выделению оксидных частиц. При этом разрушения защитной оболочки вокруг частиц магнетита не происходит.

Таким образом, полученные результаты подтвердили схематичные изображения стабилизации частиц магнетита олеиновой кислотой, приведенные в работах [2, 6], когда полярная группа хемосорбирована на поверхности, а неполярные «хвосты» обращены вглубь неводной дисперсионной среды. Схематичное изображение образовавшейся защитной оболочки после удаления избытка стабилизатора приведено на рисунке 2 а.

Такой схеме стабилизации в наибольшей степени удовлетворяет стеариновая кислота, хотя она считается непригодной для этих целей. Более оправданным для олеиновой кислоты следует считать изображение, представленное на рисунке 2 б, где подчеркнута наличие двойной связи в молекуле и возможность дополнительных связей между адсорбированными молекулами, которые могли бы упрочнить защитную оболочку.

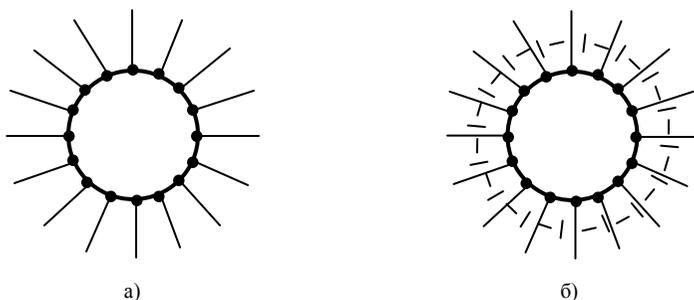


Рисунок 2. Схемы стабилизации частиц магнетита жирными кислотами

Одновременно была высказана гипотеза о причине недостаточной устойчивости МЖ, стабилизированных стеариновой кислотой. Похоже, что стабилизирующие оболочки, представленные на рисунке 2 а позволяют сближаться частицам на такое расстояние, когда силы притяжения заметно превышают силы отталкивания. Такие случаи возможны, если предположить, как это неоднократно делалось в теоретических моделях, что взаимодействие между взаимопроникающими молекулами стабилизирующих оболочек не возникает, пока расстояние между частицами больше длины этих молекул или когда стабилизирующие молекулы «шарнирно» связаны с поверхностью, что позволяет молекулам, представляющим негнувшиеся стержни, заметно отклоняться от вертикального положения по отношению к твердой поверхности. Такие случаи приведены на рисунках 3 а и 3 б.

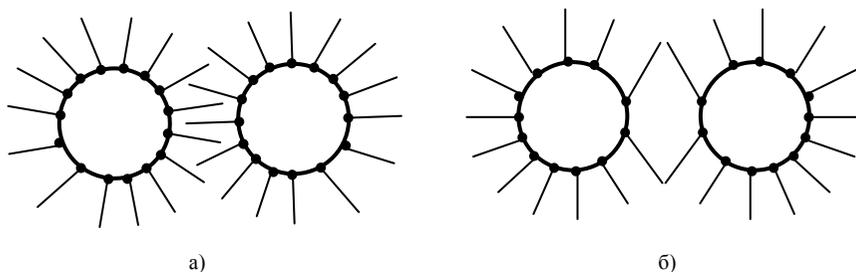


Рисунок 3. Возможные случаи агрегации частиц, стабилизированных предельными жирными кислотами

В литературе особое место уделяется «упругости» или «прочности» защитной оболочки, которая связана непосредственно со структурой защитного слоя. Поэтому возможность упрочнения стабилизирующей оболочки, образуемой вокруг частиц магнетита молекулами предельных жирных кислот, представляется весьма привлекательной.

Достаточно прочной должна быть стабилизирующая оболочка, образуемая предельными жирными кислотами изостроения, как показано на рисунке 4.

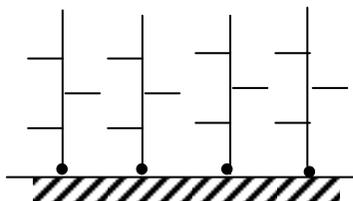


Рисунок 4. Схема защитного слоя, образуемого предельными жирными кислотами

Однако вопрос, связанный с влиянием структуры молекул стабилизатора на свойства образцов МЖ, синтезированных с их использованием, можно решить только после проведения экспериментальных исследований. В качестве стабилизатора были использованы жирные кислоты C_{10} - C_{16} или более узкие фракции, например, C_{10} - C_{13} или C_{14} - C_{16} изостроения.

Известно, что синтетические жирные кислоты производят путем окисления парафинов. Основным целевым продуктом при окислении парафинов являются одноосновные жирные кислоты нормального строения, содержащие от 10 до 20 атомов углерода в молекуле. Вместе с тем, синтетические жирные кислоты, кроме кислот нормального строения, могут содержать до 20 % кислот, содержащих разветвленные цепи. Именно поэтому фракция синтетических жирных кислот C_{10} - C_{16} при комнатной температуре является жидким продуктом, хотя все кислоты нормального строения с таким же числом угле-

родных атомов являются твердыми. Во всех опытах по разделению синтетических жирных кислот были использованы фракции C_{10} - C_{13} , C_{14} - C_{16} , C_{10} - C_{16} с Волгодонского химкомбината, этанол и мочевины марки «хч».

Для обогащения фракции жирных кислот молекулами, имеющими прямоцепочную структуру, или для выделения из фракции кислот с разветвленной структурой молекул в работе использован метод кристаллизации с мочевиной. Этот метод является наиболее эффективным методом фракционирования жирных кислот [8].

Таким образом, предложен способ получения МЖ на углеводородной основе, стабилизированных предельными жирными кислотами изостроения. Разработанный способ позволяет получать образцы МЖ, устойчивые в градиентном магнитном поле, и в заметных пределах регулировать реологические характеристики МЖ или повысить намагничённость образца при заданной вязкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ребиндер П.А. Адсорбционные слои и их влияние на свойства дисперсных систем // Изв. АН СССР, отд. математ. и естествен. наук, 1936 . – С. 640-706.
2. Khalafalla S.E., Reimers G.M. Magnetic fluids. Pat. 3843540 (USA), 1973.
3. Чубачи Р., Сато Т., Шимойизака Дз. Методы получения различных магнитных жидкостей в полярных и неполярных носителях // Тез. докл. Всесоюз. симп. «Гидродинамика и теплофизика магнитных жидкостей. – Саласпилс: Ин-т физики АН Латв. ССР . – 1980. – С. 35-46.
4. Rosensweig R.E. Method of substituting one ferrofluid solvent. Pat. 3531413 (USA), 1975.
5. Кравченко Н.Д. и др. Влияние нестабильности магнитных свойств ФМЖ на результаты МГС-сепарации // Матер. III Всесоюз. школы-семинара по магнитным жидкостям. – Плес: МГУ, 1983 . – С. 138-141.
6. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 487 с.
7. Кац Б.А., Венгерова Н.К. Карбамидный метод фракционирования смесей жирных кислот. – М.: Наука, 1963. – 274 с.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Закирян Р.Г., Нечаева О.А.,
Гладких Д.В.

Ставропольский государственный университет
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. E-mail: genphys@pm.stavsu.ru

Ранее [1,2] нами сообщалось о структурной организации в тонких слоях магнитной жидкости на основе керосина при воздействии на нее электрического и магнитного полей. В настоящей работе анализируются возможные причины и механизмы наблюдаемого явления, а также приведены новые результаты экспериментальных исследований процессов структурообразования в магнитных жидкостях, позволяющие утверждать о возможности магнитного упорядочения в агрегатах дисперсных однодоменных частиц.

Для изучения возникновения новой, более концентрированной фазы, а также трансформации ее структуры под воздействием различных факторов использовалось явление дифракционного рассеяния луча гелий-неонового лазера, направленного перпендикулярно тонкому слою магнитной жидкости. Измерение интенсивности рассеянного света осуществлялось с помощью фотозлемента (типа ФЭС-25) с диафрагмой или миниатюрного фоторезистора в зависимости от конкретных целей эксперимента. Измерительная ячейка состояла из двух прямоугольных стеклянных пластин с прозрачным токопроводящим покрытием. Между стеклами помещена фторопластовая пленка с круглым отверстием посередине, которое заполнялось магнитной жидкостью. Толщина слоя магнитной жидкости составляла 30-40 мкм и регулировалась подбором пленок разной толщины. Собранный таким образом кювета прижималась с помощью механического зажима к термостатирующей системе, через которую прокачивалась вода с заданной температурой с помощью жидкостного термостата. Для создания электрического поля на пластины подавалось напряжение от стабилизированного источника постоянного тока, в качестве намагничивающей системы использовались катушки Гельмгольца, создающие однородное поле в объеме, в несколько раз превышающем габариты кюветы. Эта же кювета использовалась и для визуального наблюдения процессов, происходящих в МЖ, с помощью оптического микроскопа. В качестве объекта исследования использовалась магнитная жидкость на основе керосина с магнетитовыми частицами и олеиновой кислотой в качестве стабилизатора. Объемная концентрация дисперсной фазы составляла 11 %, динамическая вязкость $5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Как показано в [3-5], воздействие электрического поля на магнитную жидкость (МЖ) приводит к повышению концентрации дисперсной фазы вблизи электродов с последующим агрегированием. Проведенные нами исследования [1] показали возможность возникновения и трансформации периодиче-

ских структурных решеток в тонких слоях МЖ в электрическом поле в приэлектродном пространстве. При этом возникновение структурных решеток наблюдалось при достижении некоторого порогового (критического) значения напряжения на электродах, величина которого зависит от температуры и напряженности дополнительно приложенного магнитного поля. Вследствие этого, был сделан вывод о возможности интерпретации полученных результатов на основе представлений о фазовых переходах в дисперсных системах. Возможность интерпретации возникновения структурных образований в магнитных жидкостях на основе термодинамических представлений о фазовых переходах рассматривалась ранее во многих работах (например, [6-8]). Вместе с тем, проведенные нами экспериментальные исследования показали, что хорошо стабилизированные магнитные жидкости на основе керосина являются достаточно устойчивыми и не претерпевают фазового расслоения за счет магнитодипольного взаимодействия и внешних магнитных полей (в области температур, соответствующих существованию таких систем). Заметим, что такое же утверждение сделано в работе [9]. Очевидно, при анализе механизмов и причин структурообразования, наблюдающегося в некоторых случаях в магнитных жидкостях, необходимо учитывать специфику коллоидного состояния системы, связанную с поверхностными свойствами дисперсных частиц. Действительно, нарушение агрегативной устойчивости магнитных жидкостей может быть вызвано введением полимерных добавок, молекулы которых приобретают форму клубков [9-11]. Согласно [10] роль таких добавок могут играть молекулы несвязанного поверхностно-активного вещества, находящегося в растворе дисперсионной среды. В этом случае, образование агрегатов связывают с известным в физике коллоидных систем явлением вытеснительной флокуляции [12], наблюдающемся при сближении дисперсных частиц до расстояний меньших размеров клубков, когда последние не в состоянии заполнить зазор между частицами. В результате этого осмотическое давление раствора создает силу, приводящую к притяжению частиц.

Отметим, что вследствие небольшого объемного содержания свободного ПАВ в наиболее распространенных магнитных жидкостях на основе керосина при рассмотрении их агрегативной устойчивости последний механизм, как правило, не учитывается [13, 14]. Вместе с тем, воздействие электрического поля может привести к повышению концентрации свободного ПАВ вблизи электродов за счет дипольфореза и адсорбционных сил. В этом случае вклад энергии взаимодействия частиц, обусловленной вытеснительными силами, способствующими образованию агрегатов из дисперсных частиц, должен увеличиться. С целью проверки возможности связи процесса агрегирования у электродов с избыточным содержанием несвязанных молекул олеиновой кислоты было предпринято удаление избыточного ПАВ из исходной магнитной жидкости. Для этого в исследуемый образец вводился порошок силикагеля (с последующим удалением), на поверхности частиц которого предполагалось

адсорбирование избыточного ПАВ. Оказалось, что после выполнения такой процедуры образование структурной решетки в электрическом поле, наблюдаемое ранее [1], не происходит, однако, оно вновь возобновляется после добавления в МЖ некоторого объема (порядка нескольких процентов от объема образца) олеиновой кислоты. На рис. 1а показана зависимость относительной величины светорассеяния слоем исследуемой магнитной жидкости от объемного содержания добавляемой в нее олеиновой кислоты при напряжении на электродах, выше критического (6В).

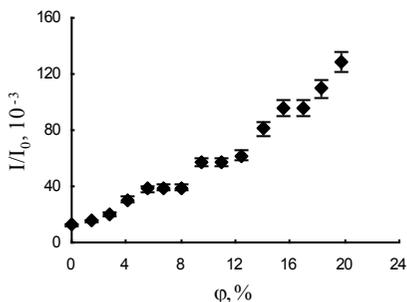


Рис. 1а.

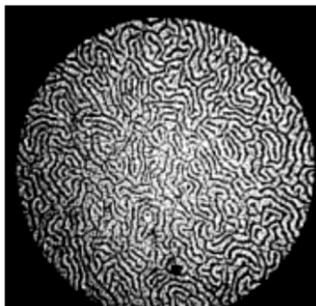


Рис. 1б.

Анализ представленной зависимости позволяет заключить, что добавление олеиновой кислоты способствует возникновению структурных образований при воздействии электрического поля (при его напряженности, превышающей критическую величину). Вместе с тем, наблюдения в оптический микроскоп показали, что устойчивые лабиринтные структурные решетки образуются только при концентрации свободного (добавленного) ПАВ, превышающей 8%. На рисунке 1б представлена фотография одной из таких структурных решеток. Заметим, что процессы структурообразования являются в этом случае обратимыми - после выключения электрического поля структурная решетка растворяется в течение нескольких минут. Это ставит под сомнение возможность идентификации наблюдаемых процессов структурирования в электрическом поле и вытеснительной флокуляции, так, как процессы агрегирования связанные с последней, как правило, необратимы. Кроме того, оказалось, что после обработки магнитной жидкости силикагелем с целью удаления избыточного ПАВ, ее электрическая проводимость существенно уменьшилась. При последующем добавлении в очищенную МЖ олеиновой кислоты процесс структурообразования в электрическом поле оказался зависимым от ее электрической проводимости, изменение которой при длительном хранении, по-видимому, связано с происходящими в ней процессами окисления. Как пока-

зали наблюдения, добавление олеиновой кислоты с пониженной проводимостью может вообще не приводить к появлению в электрическом поле наблюдаемых ранее структурных решеток. Это может указывать на связь механизма структурообразования в этом случае не только с наличием свободных молекул ПАВ, но и с увеличением концентрации ионов в дисперсионной среде.

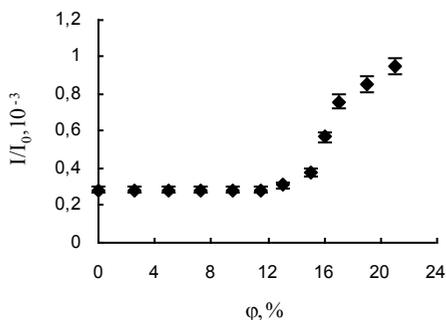


Рис. 2.

светления от концентрации несвязанной (дополнительно добавляемой) олеиновой кислоты (рис.2). На рис. 3а представлена фотография полученных в этом случае агрегатов. Оказалось, что они, в отличие от структурных образований, полученных в электрическом поле, являются квазитвердыми, как правило, анизотропной формы. При этом их число и особенности формы зависят от объемного содержания избыточного ПАВ, а при достаточно большом его содержании происходит полное расслоение жидкости.

Далее были предприняты исследования возможности агрегирования магнитной жидкости за счет действия вытеснительных сил без воздействия электрического поля. Оказалось, что при последовательном добавлении в магнитную жидкость олеиновой кислоты при некоторой ее концентрации в первоначально однородной магнитной жидкости появляются структурные образования. Иллюстрацией этого может служить зависимость светорас-

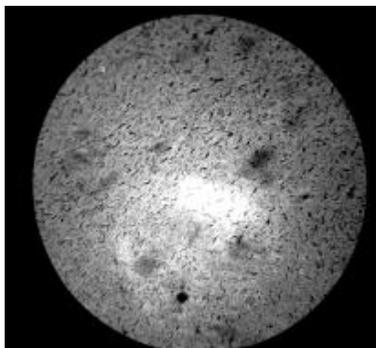


Рис. 3а.

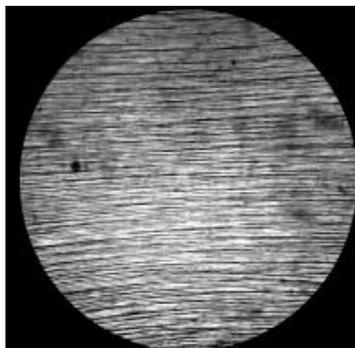


Рис. 3б.

Интересным оказался тот факт, что при концентрации ПАВ, несколько превышающей критическое значение, образуются спонтанно намагниченные агрегаты, аналогичные исследованным нами ранее в работе [15]. В магнитном поле такие образования объединяются в цепи (рис.3б) и, при изменении направления поля на противоположное, поворачиваются на 180 градусов. Это подтверждает возможность дальнего магнитного порядка в системе однодоменных коллоидных частиц. Однако такое упорядочение очевидно связано не только с действием диполь-дипольных сил, но и с особенностями коллоидного состояния системы и возникает в процессе ее агрегирования

Подтверждением возникающего в магнитной жидкости магнитного упорядочения могут служить концентрационные зависимости магнитной восприимчивости, полученные

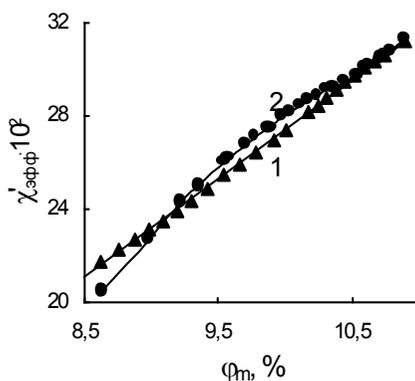


Рис. 4.

при разбавлении исходной магнитной жидкости керосином (рис. 4, кривая 1) и олеиновой кислотой (кривая 2). Отметим, что разбавление исходного образца керосином не приводило к какому-либо агрегированию в исследованном концентрационном интервале. Как видно из сравнения полученных зависимостей, начиная с концентрации, соответствующей началу возникновения структурных образований в образце, разбавляемом олеиновой кислотой, графики раздваиваются, что

связано с повышением магнитной восприимчивости системы при образовании в ней спонтанно намагниченных агрегатов.

Таким образом, можно предположить, что в последнем случае наличие свободного ПАВ в магнитной жидкости приводит к агрегированию за счет возникновения дополнительных сил взаимодействия между частицами.

Энергия взаимодействия частиц, обусловленная этим механизмом, согласно [10] зависит от концентрации полимерных клубков:

$$U_1 = -\frac{\pi}{4} n \left[\frac{2}{3} (d+b)^3 - (r+d)(d+b)^2 + \frac{1}{3} (r+d)^3 \right] \quad (1)$$

где n - концентрация полимерных клубков, b - диаметр полимерного клубка.

Так как стабилизация магнитных коллоидов достигается в основном за счет отталкивающего действия адсорбционно-сольватных оболочек, образо-

ванных длинноцепочечными молекулами ПАВ (в данном случае олеиновой кислоты), то энергия сил отталкивания может быть представлена [13] в виде:

$$U_2 = 2\pi d^2 \xi \left(2 - \frac{r+d}{\sigma} \ln \left(\frac{d+2\sigma}{r+d} \right) - \frac{r}{\sigma} \right) \quad (2)$$

где d - диаметр магнетитовой частицы, ξ - концентрация молекул олеиновой кислоты на поверхности магнетитовой частицы, σ - длина молекулы полимера.

Притяжение дисперсных частиц осуществляется за счет Ван-дер-ваальсовых сил и сил магнитодипольного взаимодействия. Энергия притяжения, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами [14]:

$$U_3 = -\frac{A}{12kT} \left(\frac{d^2}{(r+d)^2} + \frac{d^2}{(r+d)^2 - d^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{d^2}{(r+d)^2} \right) \right) \quad (3)$$

где A - постоянная Гамакера, k - постоянная Больцмана.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия может быть записана [16] в виде:

$$U_4 = -\frac{1}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{kTd^3} \right)^2 \left(\frac{d}{r+d} \right)^6 + \frac{7}{450} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{kTd^3} \right)^4 \left(\frac{d}{r+d} \right)^{12} \quad (4)$$

где m - магнитный момент частицы.

Суммарную энергию системы из двух частиц равна сумме всех рассмотренных ее компонент:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_4$$

Проведенное построение зависимости суммарной энергии U от расстояния между поверхностями частиц при различном содержании свободного ПАВ показало, что увеличение концентрации несвязанных молекул олеиновой кислоты приводит к понижению потенциального барьера и углублению вторичного минимума. Возможный диаметр клубков при этом принимался равным 1,3 нм, кроме того, при проведении расчетов полагалось, что полимерные клубки не могут оказаться между частицами при расстояниях между их твердыми поверхностями равном $2\sigma+r$ (σ - толщина защитной оболочки). При концентрации несвязанного ПАВ выше 15% потенциальный барьер практически исчезает, а глубина вторичного минимума существенно увеличивается (до 15 кТ), что указывает на возможность необратимой коагуляции в этом случае.

Как уже отмечалось ранее, возникновение структурных образований в электрическом поле также можно было бы объяснить действием вытеснительных сил – в этом случае дополнительное повышение концентрации несвязанного ПАВ у электродов может достигаться за счет действия электрического поля и адсорбционных сил. Однако, характер структурных образований без и

в электрическом поле различен. При наличии электрического поля агрегаты представляют собой более концентрированную фазу магнитной жидкости, способную сохранять эластичность и текучесть и изменять свою форму при дополнительном воздействии магнитного поля. При образовании агрегатов без электрического поля при добавлении в исходный образец избытка ПАВ агрегаты, как уже указывалось, представляют собой квазитвердые, хлопьевидные образования, характерные для явления вытеснительной флокуляции, а сам процесс агрегирования является необратимым. По-видимому, возникновение структурных решеток в тонких слоях магнитной жидкости при воздействии электрического поля все же носит иной характер и связано с действием электрического поля и формированием свободного заряда в приэлектродном пространстве. Можно предположить, что под воздействием электрического поля адсорбционно-соляватные оболочки претерпевают деформацию. Кроме того, к ослаблению действия защитных оболочек могут приводить накапливающиеся у электродов ионы. В этом случае, свободные “хвосты” молекул олеиновой кислоты, адсорбированной на поверхности частицы, могут притягиваться и, слипаясь, уменьшать энергию стерического отталкивания. Простой учет этого путем уменьшения толщины защитных оболочек и поверхностной концентрации адсорбированных молекул олеиновой кислоты приводит к некоторому углублению вторичного минимума и смещению его в сторону, соответствующую уменьшению расстояния между частицами. На основании этого можно сделать вывод, что обратимое фазовое расслоение магнитной жидкости в электрическом поле, по-видимому, связано с действием электрического поля и наличием в такой среде ионов, благодаря чему оказывается возможным формирование объемного заряда в приэлектродном пространстве.

Таким образом, полученные результаты исследований, позволяют предположить, что происходящие процессы структурирования в магнитных коллоидах не могут быть интерпретированы при использовании только общих термодинамических подходов. Очевидно, необходим учет процессов, связанных с поверхностными свойствами коллоидных частиц, строением адсорбционных защитных оболочек, наличием примесей в дисперсионной среде и, возможно, с кинетикой процессов структурообразования. По-видимому, с влиянием этих факторов и связано обнаруженное в настоящей работе явление магнитного упорядочения в агрегатах дисперсных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 04-02-16901) и при частичной поддержке гранта Минобразования РФ (А03-2.9-783).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dikansky Yu. I., Nechaeva O.A. On the phase transition in a magnetic fluid in electric and magnetic field. // *Magnetohydrodynamics*.- Vol. 37, 2001.- № 4.- P. 894-397.
2. Диканский Ю.И., Нечаева О.А. Структурные превращения в магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях.// *Коллоидный журнал*. - 2003. - Т. 65. - № 3. - С. 338-342.
3. Чеканов В.В., Кандаурова Н.В., Бондаренко Е.А. Изменение концентрации магнитной жидкости вблизи электродов в электрическом поле. //Сборник научных трудов, серия "физико-химическая", Сев. Кав. ГТУ, Ставрополь, 1998. - С. 80 - 83.
4. Кожевников В.М., Ларионов Ю.А., Морозова Т.Ф.// *Материалы 8-й Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям*. Плес.-1998.- С. 40-42.
5. Kozhevnikov V.M., Morozova T.F. // *Magnetohydrodynamics*.- Vol. 37, 2001.- № 4.- P. 383-388.
6. Чеканов В.В. О взаимодействии частиц в магнитных коллоидах/ В кн. Гидродинамика и теплофизика магнитных жидкостей.- Саласпилс, 1980.- С.69-76.
7. Цеберс А.О. Термодинамическая устойчивость магнитных жидкостей.//*Магнитная гидродинамика*.-1982.-№2.- С.42-48.
8. Бувич Ю.А., Зубарев А.Ю., Иванов А.О. Броуновская диффузия в концентрированных ферроколлоидах // *Магнитная гидродинамика*.- 1989.-№2.- С.39-43.
9. G.A. van Ewijk, G.J.Vroege, B.W.M. Kuipers and A.P. Philipse. Thermodynamic (in)stability of ferrofluid-polymer mixtures // *JMMM*.- Vol.252., Nos. 1-3.- 2002.- P.32-34
10. Цеберс А.О. К вопросу о причинах образования микрокапельных агрегатов в коллоидах ферромагнетиков.// *Магнитная гидродинамика*.-1987.-№3.- С. 143-145.
11. P. Bartlett and R.H. Ottewile. Geometric interaction in binary colloidal dispersions. // *Langmuir*. - 1992. - v. 8. - P. 1919 - 1925.
12. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986, 487 с.
13. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика.-М.: Мир.-1989.- С. 59-61.
14. Бибик Е.Е. Влияние взаимодействия частиц на свойства феррожидкостей. / В кн.: Физические свойства магнитных жидкостей. - Свердловск: УНЦ АН СССР. - 1983. С. 3 - 21.
15. Диканский Ю.И., Балабанов К.А., Киселев В.В., Борисенко О.В. Магнитное упорядочение в магнитной жидкости с квазитвердыми агрегатами.// *Магнитная гидродинамика*.- 1997.- Т.33, №2.-С. 243-245.
16. Иванов А.О. Фазовое расслоение ионных феррожидкостей. // *Коллоидный журнал*. - 1997. - т. 59.- № 4. - С. 482 - 941.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Искакова Л.Ю., Романчук А.П., Зубарев А.Ю.

Уральский государственный университет,
620083, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51. Факс (343) 3507401.

E-mail: Andrey.Zubarev@usu.ru



Искакова Лариса Юрьевна окончила Уральский госуниверситет (УрГУ) в 1987 г. В 1990 году окончила аспирантуру при УрГУ, в 1991 г. защитила диссертацию к.ф.-м.н. по специальности «Теплофизика и молекулярная физика». С 1991 г. работает на математико-механическом факультете УрГУ, доцент. Область научных интересов – физика сложных жидкостей. Работы в области физики феррожидкостей поддерживались грантами РФФИ, Министерства Образования РФ, фонда DAAD (Германия). Имеет около тридцати работ, опубликованных в российских и зарубежных журналах



Зубарев Андрей Юрьевич. В 1979 году окончил физический факультет УрГУ. В 1986 году - аспирантуру при математико-механическом факультете УрГУ и защитил диссертацию к.ф.-м.н. по специальности «Теплофизика и молекулярная физика». В 1993 году защитил диссертацию д.ф.-м.н. по специальности «Физическая химия». С 1986 года работает на математико-механическом факультете УрГУ, профессор. Область научных интересов – физика сложных жидкостей, коллоидов и жидких кристаллов. В 1994 году получил стипендию Президента РФ для выдающихся ученых России. В 1997 – стипендию для выдающихся ученых – молодых докторов наук. Работы в области физики магнитоактивных жидкостей регулярно поддерживаются грантами РФФИ, Министерства Образования РФ, фондом «Университеты России», а также зарубежными программами – научной программой НАТО, Министерством Образования Испании, фондами DFG и VMBF (Германия), фондом CRNS (Франция), Royal Society (Великобритания), фондом ИНТАС.



Романчук Алексей Петрович в 2002 году окончил математико-механический факультет УрГУ. Аспирант УрГУ. Научная работа посвящена исследованию фазовых превращений в магнито- и электрореологических жидкостях. Работа поддерживалась грантами Министерства Образования РФ и научной программы НАТО.

Магнитореологические жидкости (магнитореологические суспензии – МРС) привлекают большой, быстро растущий интерес исследователей и практиков во всем мире. Объясняется это богатым набором уникальных свойств МРС, находящих все более активное использование в современных высоких технологиях. Одно из наиболее интересных и важных для практического использования свойств этих систем является их способность более чем на несколько десятичных порядков изменять свои реологические свойства под действием весьма умеренных или даже слабых магнитных полей. Физическая природа этих сильных магнитореологических эффектов состоит в том, что частицы МРС под влиянием магнитного поля образуют разнообразные гетерогенные структуры – цепочечные, каплеобразные, очень плотные колончатые и т.д. Цель этой работы – теоретические исследования структурно-фазовых превращений в бесконечных и ограниченных объемах МРС.

Типичные МРС состоят из многодоменных или парамагнитных частиц, взвешенных в немагнитной жидкой среде. Учитывая это, мы рассматриваем модель, состоящую из одинаковых парамагнитных сфер. Магнитный момент сферы линейно зависит от приложенного поля. Мы предполагаем, что, как это и бывает во многих экспериментах, МРС заполняет плоскую щель, толщина L которой много больше диаметра d частицы. Внешнее магнитное поле H перпендикулярно плоскости щели.

Эксперименты показывают, что при увеличении приложенного поля частицы МРС вначале собираются в линейные гетерогенные цепочки. При дальнейшем увеличении поля цепочки, сохраняя свою индивидуальность, конденсируются вначале в каплеподобные структуры, затем – в очень плотные колончатые агрегаты, выделить отдельную цепочку в которых невозможно. Наша первая цель – оценить распределение частиц по линейным цепочкам. Вторая – исследовать конденсацию цепочек в каплеподобные кластеры. В отличие от предыдущих исследований, мы учитываем конечность толщины L контейнера (щели) с МРС и исследуем влияние L на характеристики возникающих структур.

Несложные оценки показывают, что если цепочки сохраняют индивидуальность, то магнитное взаимодействие между ними слабее, чем взаимодействие частиц внутри одной цепочки. Следовательно, в первом приближении, распределение частиц по цепочкам может быть исследовано в пренебрежении межцепочечными взаимодействиями.

Обозначим g_n количество n -частичных цепочек в единице объема МРС. Пренебрегая взаимодействием цепочек, свободную энергию F единицы объема можно представить в виде:

$$F = kT \sum_{n=1}^N \left[g_n \ln \frac{g_n v}{e} - g_n \frac{M_n H}{2kT} \right], \quad v = \frac{\pi}{6} d^3 \quad (1)$$

Здесь $N=L/d$ - максимальное число частиц, которое может уместиться на толщине щели, M_n - магнитный момент n -частичной цепочки. Первое слагаемое в скобках (1) соответствует энтропии идеального газа цепочек, второе – свободной энергии цепочек в поле H . Равновесная функция распределения g_n обеспечивает минимум F при условии нормировки

$$\sum_{n=1}^N n g_n = \frac{\varphi}{v} \quad (2)$$

где φ - объемная концентрация частиц в МРС.

Стандартные математические преобразования дают

$$g_n = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{M_n H}{2kT} - \lambda n\right) \quad (3)$$

где λ - неопределенный множитель Лагранжа. Чтобы его определить, нужно подставить (3) в (2), что приводит к трансцендентному уравнению относительно λ . Однако для того, чтобы рассчитать λ , нужно найти зависимость M_n от поля H и числа частиц n в цепочке. Основная проблема заключается в том, что аналитическое выражение для размагничивающего фактора цепочки сферических частиц не известно.

Чтобы получить физические разумные оценки, мы моделируем цепочку эллипсоидом вращения с малой осью равной диаметру частицы d , большой – nd . Важно отметить, что объем этого эллипсоида равен суммарному объему частиц в цепочке. Размагничивающий фактор эллипсоида вращения хорошо известен. Это дает возможность оценить M_n , используя классические результаты электродинамики сплошных сред.

Используя это приближение, мы оценили g_n и, далее, объемную концентрацию $\rho_n = n g_n$ частиц, собранных в n -частичные цепочки. Результаты расчетов показывают, что если магнитное поле меньше некоторого критического H_1 , концентрация ρ_n быстро убывает с ростом n . Это означает, что МРС состоит, в основном, из одиночных частиц и немногочисленных коротких цепочек. Если же $H \geq H_1$, функция ρ_n имеет максимум при больших (порядка сотен или тысячи) n . Величина максимума ρ_n и соответствующее значение n увеличивается с ростом поля. Физически это означает, что при достаточно больших значениях поля в системе появляются длинные цепочечные агрегаты.

Чтобы оценить эффекты межцепочечного взаимодействия, мы рассматриваем МРС как систему цепочек, распределение которых по размерам определяется из соотношений (1-3). Свободную энергию такой системы можно представить в виде:

$$F(\varphi) = kT \sum_{n=1}^N \left[g_n \ln \frac{g_n V}{e} + g_n f^m + g_n f^{st} \right] \quad (4)$$

Здесь f^m – безразмерная свободная энергия цепочки в среде, содержащей другие цепочки, помещенной в магнитное поле H , f^{st} – энергия стерического взаимодействия цепочки с остальными цепочками.

Величину f^m можно оценить, используя известные выражения для свободной энергии гомогенной парамагнитной среды с эффективной магнитной проницаемостью μ_{ef} . Эффективную проницаемость суспензии с цепочками оцениваем по известной формуле Максвелла – Вагнера, по-прежнему моделируя цепочки однонаправленными эллипсоидами вращения. Свободную энергию f^{st} стерического взаимодействия цепочек можно рассчитать, используя известные результаты теории нематических жидких кристаллов. В результате свободная энергия F выражается в виде явной функции от объемной концентрации частиц φ и магнитного поля H . Далее, используя стандартные соотношения, находим химический потенциал частиц $\chi(\varphi)$ и осмотическое давление $p(\varphi)$. Анализ показывает, что эти функции монотонно возрастают с φ когда магнитное поле меньше некоторого критического H_2 . Если же $H > H_2$, на графиках этих функций появляются характерные петли Ван дер Вальса, что говорит о возможности наступления фазового перехода типа «газ - жидкость» в системе цепочек. Во всех случаях $H_2 > H_1$, т.е., в соответствии с известными численными и лабораторными экспериментами, появление цепочек предшествует расслоению МРС на две фазы с различной концентрацией частиц.

Эксперименты показывают, что конденсационные фазовые переходы в ограниченных объемах МРС имеют качественное отличие от переходов в бесконечных системах, описываемых классическими теориями этих явлений. А именно, на финальной стадии перехода происходит не расслоение системы на две массивные фазы с различными концентрациями частиц, а выделение системы устойчивых плотных доменов новой фазы, вытянутых вдоль приложенного поля. Размеры и плотность расположения доменов зависят от поля и размеров образца. Физическая причина образования системы дискретных доменов новой фазы состоит в том, что, в силу размагничивающих эффектов, магнитное поле внутри плотного домена меньше, чем в окружающей среде и тем меньше, чем больше радиус домена. Представим, что в метастабильной МРС появился зародыш новой плотной фазы. Приложенное магнитное поле вытягивает его вдоль силовых линий. После того как растущий зародыш перекрывает область (щель), заполненную МРС, увеличение его объема происходит только за счет увеличения его диаметра. При этом уменьшается поле внутри домена, что делает состояние частиц внутри него все менее термодинамически выгодным. При достижении некоторого критического диаметра домена, дальнейший его рост становится термодинамически невыгодным. Ис-

ходя из этих соображений, и учитывая стандартные условия равновесия домена с окружающей средой (равенство химических потенциалов частиц в зародыше и в окружающей среде, а также баланс осмотических давлений на его поверхности с учетом капиллярных эффектов), мы оценили зависимость диаметра D домена плотной фазы от толщины L щели и напряженности приложенного поля. Полученная зависимость $D \sim L^{1/2}$ соответствует известным экспериментам. При увеличении поля D быстро уменьшается, плотность же частиц в домене растет. Этот результат также соответствует известным экспериментам.

Таким образом, предлагается модель конденсационных фазовых переходов в бесконечных и конечных объемах МРС. Эта модель включает в себя как линейно-цепочечные кластеры, так и объемные плотные фазы, возникающие под действием приложенного магнитного поля. Из модели следует, что, в соответствии со всеми известными экспериментами, появление линейных цепочек предшествует образованию объемных плотных фаз, которые возникают в результате конденсации цепочек, а не отдельных частиц, как это предполагается в классических теориях фазовых переходов. Финальная стадия фазового перехода в конечных объемах соответствует не расслоению МРС на две несвязные области с различной концентрацией частиц, а образованию доменов плотной фазы, вытянутых вдоль поля. Найденные зависимости размеров доменов от толщины слоя МРС и приложенного поля соответствуют известным экспериментам.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ, проекты 03-02-04001, 04-02-16142, 04-02-16078, Министерства Образования РФ, грант ЕО-3.2-164, гранта «Университеты России» УР 01.01.061.

ЦЕПОЧЕЧНЫЕ АГРЕГАТЫ В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОЖИДКОСТЯХ

Канторович С.С.

Уральский государственный университет, 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51
тел. (3432)557541; факс (3432)557401; e-mail: sue.kantorovich@usu.ru



Канторович Софья Сергеевна в настоящее время является аспиранткой на кафедре математической физики математико-механического факультета Уральского государственного университета. Научная работа связана с теоретическим описанием микроструктуры магнитных жидкостей.

Изучение микроструктуры таких систем как ферроколлоиды является весьма непростой задачей. Однако именно микроструктура магнитных жидкостей и делает их такими притягательными как с общетеоретической, так и с практической точек зрения. Особенностью феррожидкостей является нецентральный характер магнитного межчастичного взаимодействия - магнитного диполь-дипольного взаимодействия. Из-за свойств последнего в системе возникают энергетически выгодные расположения магнитных моментов соседних частиц – «голова-хвост». Такого рода ориентирующее взаимодействие приводит к тому, что в магнитных коллоидах могут возникать цепочечные агрегаты.

Традиционный теоретический подход к описанию равновесного процесса формирования цепочек в магнитных жидкостях основан на минимизации свободной энергии системы (например, [1]). Общим результатом этих работ является высокая степень заагрегированности системы, причем, средняя длина цепочек является быстро растущей функцией концентрации магнитной фазы. Наличие длинных цепочек в реальных феррожидкостях не получает экспериментального подтверждения. Более того, практически все известные теоретические исследования и компьютерные эксперименты оперируют модельной монодисперсной системой.

Теоретический подход, разработанный в [2], позволяет учесть влияние полидисперсности на процесс образования агрегатов. Оказалось, что уже на примере бидисперсного коллоида удается обнаружить существенное влияние полидисперсности на эффективные характеристики модельной жидкости. Известно, что реальный разброс диаметров магнитных ядер частиц по размерам хорошо описывается непрерывными распределениями с максимумом в области 7-9 нм (например, гамма-распределение или логарифмически нормальное). Для получения модельного бидисперсного распределения на базе такого непрерывного удобно использовать метод, разработанный в [3]. Последний основан на совпадении магнитных свойств реального и модельного ферроколло-

идов. Примеры бидисперсных распределений для реальных феррожидкостей приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

Бидисперсная система (F1), использованная при компьютерном моделировании [Зуо], бидисперсная аппроксимация реальных феррожидкостей (образцы F2—F3). Подробное описание образца F4 приведено в тексте

	x_1	x_2	φ_1	ρ_m	e_{11}	e_{12}	e_{22}	Ссылки
F1	10.	16.	-	-	0.59	1.3	5.1	[5]
F2	7.0	14.4	0.94	0.072	0.007	0.1	1.6	[8]
F3	6.1	12.7	0.94	0.072	0.004	0.03	1.2	[8]
F4	12	19.9	0.96	0.014	0.805	1.3	4.56	[11]

Здесь, x_1 и x_2 диаметры магнитных ядер частиц соответственно мелко- и крупнодисперсной фракций (соответствующие магнитные моменты m_1 и m_2). Объемы этих частиц, учитывая наличие поверхностного немагнитного слоя $l \sim 2.5 \text{ nm}$, равны $v_j = \pi/6(x_j + 2l)^3$, $j=1,2$; величина φ_1 – молярная доля мелких частиц, тогда, $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$ обозначает молярную долю крупнодисперсной фракции. Общая концентрация магнитной фазы в процентах обозначена ρ_m . Выражения для эффективных энергий взаимодействия мелкой и мелкой (e_{11}), мелкой и крупной (e_{12}) и крупной и крупной (e_{22}) частицами в единицах kT (тепловая энергия) могут быть найдены, например, в работе [4]. Как показала минимизация функционала плотности свободной энергии модельной бидисперсной системы, преобладают следующие три топологических класса [2]. Цепочки первого топологического класса (класс I) состоят из n только крупных частиц, а их равновесная концентрация обозначена через $g(I, n, 0)$. Три переменных в функции g обозначают следующее: i (здесь $i = I$) – номер топологического класса, n – число крупных частиц в цепочке и m – число мелких частиц в цепочке (здесь $m = 0$). Цепочки II-ого топологического класса получаются из цепочек I-ого класса путем добавления одной мелкой частицы на край. Такие цепочки обладают концентрацией $g(II, n, 1)$. Цепочки, состоящие из крупных частиц, на обоих краях которых находится по одной мелкой, образуют III-ий класс. Равновесная концентрация этих цепочек определяется функцией $g(III, n, 2)$. Также выяснилось, что вероятность нахождения в системе цепочек с мелкими частицами, заключенными между крупными, ничтожно мала. Этот результат отлично согласуется с выводами работы [5] по компьютерному моделированию бидисперсной феррожидкости, согласно которому «... if a small particle is a member of a chain, it is predominantly attached to the end of the chain». * Рассмотрим модельную систему, состоящую только из крупных частиц ($\rho_2 = \text{const}$, где через ρ_2 обозначена объемная концентрация крупнодис-

* Если в цепочке есть мелкая частица, то она преимущественно расположена на краю этой цепочки (перевод автора).

персной фракции). Оказывается, что при добавлении мелких частиц (при увеличении ρ_1 – концентрации мелких частиц) среднее число крупных частиц в цепочках $\langle n \rangle$ начинает уменьшаться. Заметим, что при увеличении концентрации магнитной фазы в монодисперсных моделях средняя длина становится больше(!). В бидисперсной модели эффект укорачивания цепочек вызван появлением агрегатов II-ого и III-его классов. Мелкая частица, налипая на край цепочки из крупных, делает дальнейший рост агрегата в этом направлении энергетически невыгодным. Этот эффект был назван «эффектом отравления». Подобный эффект был обнаружен при компьютерном моделировании бидисперсной системы [5]. На Рис. 1 приведен результат сравнения теоретического и экспериментально наблюдаемого относительного уменьшения средней длины цепочечных агрегатов. Сплошная линия, соответствующая теоретическому расчету для параметров образца F1 (Таблица 1) полностью соответствует экспериментальным точкам [5].

Окончательно, анализ бидисперсной модели приводит к следующей

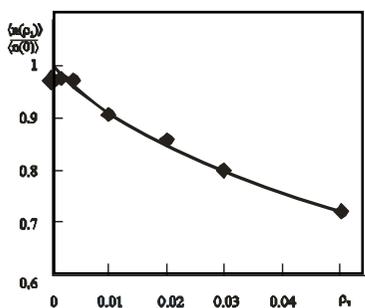


Рис. 1. "Эффект отравления". Зависимость $\langle n \rangle$ от объемной концентрации мелких частиц ρ_1 . Точки соответствуют результатам [5] (F1, Таблица 1), сплошная линия – теоретический результат.

концепции микроструктуры реальных ферроколлоидов. Основная часть частиц (мелкие частицы с пренебрежимо малыми энергиями взаимодействия) находятся в свободном незаагрегированном состоянии, в то время как почти вся крупнодисперсная фракция (с интенсивным межчастичным взаимодействием, но низкой концентрацией) объединена в короткие агрегаты, на концах которых располага-

ются мелкие частицы (цепочки III-его класса); концентрация цепочек достаточно высока, но их длина оказывается существенно меньше, чем в монодисперсном приближении. Построенная концепция была применена к описанию магни-

товязкого эффекта и эффекта немонотонного изменения сигнала ЭДС в скрещенных полях.

Возрастание вязкости магнитной жидкости с увеличением напряженности внешнего магнитного поля было обнаружено более 30 лет назад МакТагом [6]. Известная теория Шлиомиса [7], позволила описать наблюдаемый магнитовязкий эффект. Однако при малых скоростях сдвига, в некоторых геометриях течений [8], резкое возрастание вязкости в умеренно концентрированных ферроколлоидах не удастся теоретически описать в предположении о наличии лишь одиночных невзаимодействующих частиц [7]. Рассмотрим образцы феррожидкостей, для которых известны фракционный состав и относительное возрастание вязкости во внешнем поле [8] (F2 и F3) при малых скоростях

сдвига в плоско-коническом реометре. Образцы F2 и F3 соответствуют жидкостям F3 и F5 в [8] (см. с.87).

Заменим цепочки трех основных классов эллипсоидами с отношениями полуосей $s_I=n$, $s_{II}=n+x_I/x_2$, $s_{III}=n+2x_I/x_2$, магнитными моментами $m_I=nm_2$, $m_{II}=nm_2+m_1$, $m_{III}=nm_2+2m_1$ и объемами $V_I=nv_2$, $V_{II}=nv_2+v_1$, $V_{III}=nv_2+2v_1$. В этом предположении относительный рост вязкости системы эллипсоидов, взвешенных в несущей жидкости $S(H)=[\eta(H)-\eta(H)]/\eta(0)$ зависит от равновесного распределения цепочечных агрегатов, то есть от концентраций соответствующих эллипсоидов. Здесь $\eta(H)$ – вязкость системы, как функция внешнего магнитного поля H :

$$\eta(H) = \eta^s(H) + \eta^a(H) + \frac{5}{2}\rho_1^*, \quad \eta^s(H) = 1 + \frac{5}{2}\rho_2^* + \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=I,II,III} g(i,n,m)V_i\sigma_{xx}^s(s_i),$$

$$\eta^s(H) = \frac{3}{2} \left[\frac{\rho_2^* \kappa_2 L(\kappa_2)}{\kappa_2 - L(\kappa_2)} + \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=I,II,III} g(i,n,m)V_i\sigma_{xz}^a(s_i) \right], \quad \kappa_2 = m_2 \mathbf{H} / kT, \quad (1)$$

где ρ_1^* , ρ_2^* соответственно концентрации незаагрегированных мелких и крупных частиц; σ_{xx}^s и σ_{xz}^a обозначают симметричную и антисимметричную части тензора вязких напряжений (выражения для них могут быть найдены в [9]); Функция $L(x)=\coth(x)-1/x$ - функция Ланжевена.

Оказалось, что, несмотря на уменьшение средней длины агрегатов, рост их объемной концентрации позволяет достичь наблюдаемого возрастания вязкости (Рис. 2.) и получить хорошее согласие с экспериментом. Физически этот результат объясняется ростом концентрации коротких цепочечных агрегатов.

Поведение магнитной жидкости в скрещенных постоянном и переменном магнитных полях исследовалось в работах [10]. Ось измерительная катушки (с числом витков $N(=4000)$) намотанной на цилиндрический образец сечения $S(=60.2 \text{ мм})$ совпадает с направлением постоянного поля. Слабое переменное поле $h_0(=675 \text{ А/м})$ перпендикулярно основному (с частотой $\omega(=40 \text{ Гц})$). Характерной особенностью эксперимента является немонотонное изменение сигнала с увеличением, напряженности подмагничивающего поля (эффект Прокопиу). Колебания вектора суммарного поля (а с ним и вектора суммарной намагниченности) индуцируют ЭДС в измерительной катушке.

Произведем следующее приближение. Аналогично описанному в [11] подходу выберем диаметр x_c – минимальный диаметр частиц, которые могут

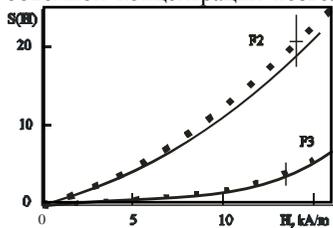


Рис. 2. Магнитовязкий эффект. Зависимость $S(H)$ от внешнего поля H . Точки – эксперимент [8] Сплошные линии получены из выражения (1) для образцов F2 и F3.

образовывать агрегаты. Все частицы, обладающие диаметром $x < x_c$ (с концентрацией n_c^s), будут аппроксимироваться непрерывным распределением $f(x)$, а их вклад в намагниченность будет описываться в рамках модифицированной модели среднего поля (магнитный момент таких частиц зависит от диаметра по закону $m(x) = \pi/6 M_0 x^3$, где M_0 – намагниченность насыщения материала). Оставшуюся часть распределения заменим двумя фракциями с соответствующими концентрациями. Причем, выбор параметров системы x_c, x_1, x_2 и молярных долей соответственных частиц осуществим из условия совпадения экспериментальной кривой намагниченности с модельной двухкомпонентной системы со специфической добавкой незаагрегированных частиц. Такие параметры имеет образец F4, приведенный в Таблице 1 ($x_c = 8.97$ нм). При таком подходе намагниченность ферроколлоида имеет вид:

$$M(H) = n_c^s \int_0^{x_c} m(x) L(\kappa_e) f(x) dx + \frac{\rho_1^*}{v_1} m_1 L(\kappa_1(H_e)) + \sum_{n+m \geq 1} \sum_{i=I, II, III} g(i, n, m) m_i L(\kappa_i(H_e)),$$

$$M_L(H) = \left(n_c^s + \frac{\rho_1}{v_1} + \frac{\rho_2}{v_2} \right) \int_0^{x_c} m(x) L(\kappa) f(x) dx, \quad \kappa = \frac{m(x) H \mu_0}{kT}, \quad \kappa_e = \frac{m(x) H_e \mu_0}{kT}, \quad (3)$$

$H_e = H + \frac{M_L(H)}{3}$, - эффективное поле, $\mu_0 (= 4\pi \cdot 10^{-7})$ – магнитная проницаемость вакуума. Выражение для сигнала ЭДС задается формулой:

$$E(H) = \frac{2\mu_0 N S h_0^2 H}{(2H + M(H))} \left[\frac{M(H)}{H} - \frac{\partial M(H)}{\partial H} \right]. \quad (4)$$

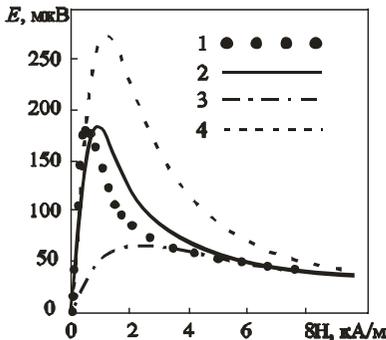


Рис. 3. Сигнал ЭДС в катушке как функция внешнего поля. (Пояснения кривых в тексте).

График, соответствующий выражению (4), показан на Рис. 3 сплошной линией 2. Эксперимент - кривая 1. Легко видеть, что согласие между теорией и экспериментом более чем качественное. Учитывая, что кривая с номером 3 описывает изменение сигнала ЭДС в предположении о дальних корреляциях между частицами, но исключает существование агрегатов, а кривая 4 соответствует монодисперсной модели цепочечных агрегатов, наблюдаемое согласие позволяет надеяться на адекватность бидисперсного подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №. DFG 03-02-04001 и №. 04-02-16078), CRDF (грант №

REC-005 (ЕК-005-Х1), Минобразованием России (грант А03-2.9-656), INTAS Грант № 03-51-60064 и грантом президента РФ № MD-336-2003.02.

[1] А.Ю. Зубарев, Л.Ю. Исакова, ЖЭТФ 80 (1995) 857; R.P. Sear, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2310; K.I. Morozov, M.I. Shliomis, in *Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Applications*, Lecture Notes in Physics, (2002).

[2] S. Kantorovich, J. Magn. Magn. Mater. 258-259 (2003) 471; А.О. Иванов and С.С. Канторович, Кол. Жур. 65 (2003) 166.

[3] А.О. Ivanov, J. Magn. Magn. Mater. 66 (1996) 154.

[4] P. Jordan, Mol. Phys. 25 (1973) 961; Mol. Phys. 38 (1979) 769.

[5] Z. Wang and C. Holm, Phys. Rev. E 68 (2003) 041401.

[6] J.P. McTague, J. Chem. Phys, 51 (1969) 133.

[7] М.И. Шлиомис, ЖЭТФ, 34 (1972) 1291.

[8] S. Odenbach, *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*, Lecture Notes in Physics (2002).

[9] В.Н. Покровский, *Статистическая механика разбавленных суспензий*, Наука (1978).

[10] E. Luca E., C. Cotaе C., G.H. Calugaru Rev. Roum. Phys. 23 (1978) 1173; Б.И. Пирожков Известия АН СССР, сер. Физическая 51 (1987) 1088; А.Ф. Пшеничников, А.А. Федоренко, Б.И. Пирожков Вестн. Перм. ун-та. 4 (2002) 85.

[11] А.Ф. Пшеничников, А.А. Федоренко Вестн. Перм. ун-та. 1 (2003) 86.

ДИСПЕРСИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И МИКРОСТРУКТУРА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Лахтина Е. В., Пшеничников А. Ф.

Институт механики сплошных сред
Уральского отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королёва, 1. Факс: (3422) 136087;
E-mail: laek@icmm.ru

Введение

Уже в обзоре [1], работах [2, 3] упоминается о возникновении неоднородного распределения частиц в объеме магнитного коллоида (образование цепочек и кластеров), вызванном межчастичными взаимодействиями. В работе [4] для обнаружения длинных цепочек использовались диффузионные, реологические и магнитные измерения в нулевом поле, а в [5] было исследовано квазистационарное поведение образцов ферроколлоида в скрещенных полях. Как в [4], так и в [5] обнаружено небольшое количество коротких цепочечных агрегатов. Эти структурные образования включали 2-3 частицы, а влияние агрегатов на намагниченность всего образца уменьшалось с ростом концентрации частиц, что было вызвано взаимодействием цепочек с окружением. Наряду с короткими цепочками в образце были обнаружены квазисферические агрегаты.

Предлагаемая работа направлена на экспериментальное изучение микроструктуры магнитной жидкости и получение дополнительной информации о присутствии кластеров.

Детали эксперимента

Использованный нами метод основан на известной зависимости броуновского времени релаксации τ_B магнитного момента частицы от её размера:

$$\tau_B = \frac{3\eta}{kT} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d, \quad (1)$$

где η – вязкость жидкости на керосине (как в нашем случае) для произвольной температуры определялась по формуле:

$$\eta = \eta_0 \left[0.4671 + 0.00984 \cdot (T - 273) + 3.671 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273)^2 \right]^{-1} \quad (2)$$

k – константа Больцмана, T – температура образца, $d=(x+2\delta)$ – диаметр коллоидной частицы (x – диаметр твердого ядра, δ – длина молекулы ПАВ), η_0 – вязкость магнитной жидкости при температуре 0°C. Измерив время релаксации, из (1) можно найти характерный размер частицы. В случае идеализированной монодисперсной жидкости время релаксации легко определяется из дисперсионных кривых - зависимости действительной и мнимой частей вос-

приемчивости от частоты зондирующего поля. Динамическая восприимчивость описывается формулами Дебая

$$\chi_1 = \frac{\chi_0}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \chi_2 = \frac{\chi_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2)$$

Условие $\omega^* \tau = 1$ определяет частоту ω^* , при которой действительная часть восприимчивости уменьшается в два раза, а мнимая часть достигает максимума. Определение времени релаксации сводится, таким образом, к измерению характерной частоты ω^* . Полидисперсность реальных магнитных жидкостей и существование агрегатов приводит к тому, что спектр динамической восприимчивости оказывается «растянут» на несколько порядков [6]. В этом случае все частицы и агрегаты можно разделить на N достаточно узких фракций и представить динамическую восприимчивость в виде суперпозиции дебаевских функций:

$$\chi_1 = \sum_{i=1}^N \frac{A_j}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad \chi_2 = \sum_{i=1}^N \frac{A_j \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}. \quad (3)$$

Очевидно, что для нахождения N амплитуд A_j необходимо, как минимум, N независимых уравнений, соответствующих N значениям восприимчивости, измеренным на различных частотах. Выбор числа N достаточно произволен, но в любом случае диапазон реперных частот должен захватывать как низкие частоты ($\omega \tau \ll 1$), так и высокие ($\omega \tau \gg 1$). В данной работе действительная и мнимая часть динамической восприимчивости измерялись с помощью моста взаимной индуктивности в диапазоне температур 220 – 360К. Измерения проводились с помощью селективного нановольтметра на 14 частотах, равномерно распределенных (в логарифмическом масштабе) в диапазоне от 10 Гц до 100 кГц. Все частицы были условно разделены на 14 фракций таким образом, что соответствующее каждой фракции время релаксации было привязано к одной из реперных частот соотношением $\omega_i \tau_i = 1$. Еще одна (пятнадцатая) фракция была представлена суперпарамагнитными частицами с пренебрежимо малым временем релаксации. В итоге получалась система с 15 неизвестными и 28 константами (значения действительной и мнимой части восприимчивости на 14 частотах), которая решалась итерациями с дополнительным условием неотрицательности амплитуд A_j . Что касается размеров частиц в отдельных фракциях, найденных из (1), то они были разделены на две группы: собственно частицы с эффективным диаметром до 30 нм и кластеры с эффективным диаметром больше 30 нм. Чтобы рассчитать относительное влияние частиц и кластеров на статическую восприимчивость, достаточно рассортировать дебаевские амплитуды A_j на вклады частиц и кластеров и просуммировать их отдельно друг от друга.

Заметим также, что сумма всех амплитуд представляет собой не что иное, как равновесную восприимчивость:

$$\chi_{\text{stat}} = \sum_{i=1}^N A_i \quad (4)$$

Результаты

Типичный вид дисперсионных кривых представлен на рис.1. Как видно из рисунка, разложение (3) по функциям Дебая позволяет весьма аккуратно описать как действительную, так и мнимую части восприимчивости. Некоторые проблемы возникали только в области температур ниже 240 К,

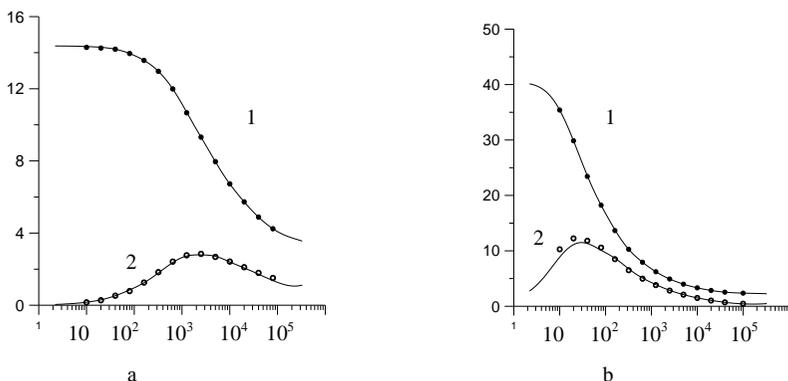


Рис. 1. Дисперсионные кривые действительной и мнимой частей динамической восприимчивости образца магнитной жидкости при температуре 340К (а) и 235К (б). Сплошные кривые – расчет по формулам (3), точки – экспериментальные данные: 1- для действительной части, 2- для мнимой части восприимчивости).

когда из-за появления в спектре очень больших времен релаксаций нам не удалось определить все амплитуды и, соответственно, равновесное значение восприимчивости. Рис. 2 показывает, что средние диаметры частиц и кластеров практически не зависят от температуры (небольшой разброс значений на низких температурах, скорее всего, связан с нарушением условия стационарности измерений). Если аппроксимировать кластер короткой жесткой цепочкой из нескольких димеров и тримеров, то результаты наших опытов однозначно говорят о преобладании димеров и тримеров. Характерный размер кластера вдвое, втрое превышает характерный размер одиночной частицы. Рис. 3 демонстрирует, как изменяется вклад отдельных частиц и кластеров в статическую восприимчивость с изменением температуры. Хотя средний размер

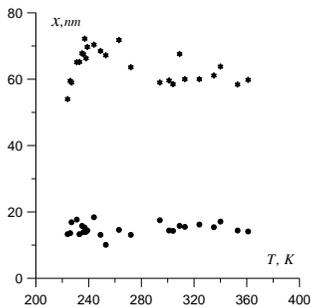


Рис. 2 Усредненные диаметры отдельных частиц (точки) и кластеров (звёздочки) в зависимости от температуры

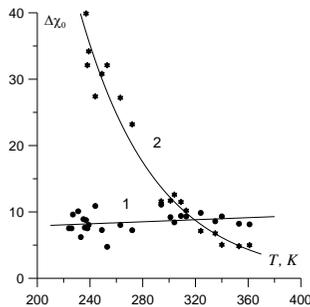


Рис. 3. Вклад в статическую восприимчивость отдельных частиц (точки) и кластеров (звёздочки) в зависимости от температуры. Сплошные кривые 1, 2 – расчет по формуле (4)

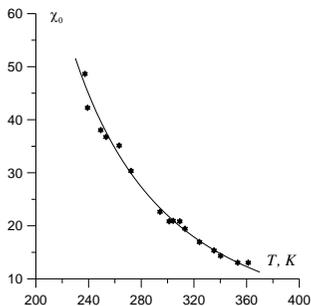


Рис. 4 Статическая восприимчивость образца магнитной жидкости в зависимости от температуры (звёздочки – экспериментальные значения, сплошная линия – расчет по формуле(5)).

кластеров практически не меняется с температурой (рис. 2), их вклад в статическую восприимчивость экспоненциально увеличивается с понижением температуры. Это означает, очевидно, что с понижением температуры увеличивается и число кластеров.

На рис. 4 приведена температурная зависимость равновесной восприимчивости, вычисленной по формуле (4). Сплошная линия на графике соответствует модифицированной формуле для равновесной восприимчивости, предложенной нами в [7]:

$$\chi = \chi_L \left[1 + I_1(\lambda) \frac{\chi_L}{3} + I_2(\varphi) \frac{\chi_L^2}{144} + \dots \right], \quad I_1(\lambda) = 1 + \frac{\lambda^2}{25} + \frac{4\lambda^4}{1225} + \dots, \quad (5)$$

$$I_2(\varphi) = \frac{17(1 - 0.93952\rho^* + 0.36714\rho^{*2})}{1 - 0.92398\rho^* + 0.23323\rho^{*2}} - 16, \quad \rho^* = \frac{6}{\pi} \varphi.$$

Здесь $\varphi = \pi d^3 n / 6$ – объемная доля частиц, $\lambda = \mu_0 m^2 / 4\pi d^3 kT$ – параметр агрегирования, d – диаметр коллоидной частицы вместе с защитной оболочкой. Отличительной особенностью этой формулы является учет агрегиро-

вания частиц. Как видно из рисунка, расчетные данные вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33003) и, частично, при поддержке Фонда гражданских исследований и развития для стран СНГ (CRDF), грант № PE-009-0.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шлиомис М. И. // Усп. физ. наук. 1974. Т. 112, вып. 3, с.72.
2. Бибик Е. Е., Лавров И.С. // Коллоидный журнал. 1964. Т. 26. №3, с.391.
3. Hess P. H., Parker P. H. // J. Appl. Polimer. Sci. 1966. №10. P. 1915.
4. Vuzmakow V. M., Pshenichnikov A. F. // J. Colloid Interface Sci. 1996. Vol. 182. P.63.
5. Пшеничников А.Ф., Федоренко А. А. // Вестн. Перм. ун-та. 2003. Вып.1. Физика. С. 86.
6. Пшеничников А. Ф., Лебедев А. В. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. Вып.3. С.869.
7. Pshenichnikov A. F., Lebedev A.V. // J. Chem. Phys., 2003, in press.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И МАГНИТНО-РЕОЛОГИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Байбуртский Ф. С., Киселёв М. Р., Пятибратов Ю. П.

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля, РАН.
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4. E – mail: Bayburt@mail.ru

Рулёв С. В., Сова А. Н., Глухоедов Н. П.

Военная академия ракетных войск стратегического назначения
им. Петра Великого

103074, г. Москва, Китайгородский проезд, дом 9/5.

Телефон: 293 – 15 – 01.

Получение магнитных жидкостей (МЖ) и магнитно-реологических суспензий (МРС) с заданными свойствами является важной задачей для современной промышленности и науки в целом. В настоящее время подобные коллоидные системы, представляющие собой устойчивые взвеси наночастиц магнитных металлов и ферритов в соответствующих жидкостях-носителях (дисперсионных средах), могут быть использованы как рабочие среды в демпферных устройствах и в процессах магнитной сепарации немагнитных материалов (руд), как смазочные и герметизирующие материалы и как теплоносители, поведение которых можно регулировать при помощи наложения сил внешнего магнитного поля.

В настоящей работе была поставлена задача получения устойчивых в гравитационном и магнитном полях МЖ и МРС технического назначения. Нами были получены несколько образцов требуемых материалов. Все они изготовлены на основе ферритов, а также с применением различных систем стабилизации магнитных наночастиц в различных средах.

I. Магнитные жидкости.

I. 1. Магнитные жидкости на основе глицерина и смеси глицерина и этиленгликоля.

1. Магнитные наночастицы дисперсной фазы (магнетита) получали реакцией соосаждения водорастворимых солей железа FeSO_4 и FeCl_3 (соотношение солей $\text{Fe (III)} / \text{Fe (II)} = 2 / 1$) водным раствором аммиака (взятым в избытке по объёму или концентрации). Процесс проводили при интенсивном перемешивании. Частицы многократно отмывали от остатков солей, образовавшихся в ходе реакции осаждения, дистиллированной водой с магнитной декантацией частиц на постоянном магните (индукция поля 1500 Эрстед).
2. В загущённую водную суспензию магнетита вводили расчётное количество поверхностно-активного вещества (ПАВ, на 10 г магнетита – 7,5 г ПАВ). В качестве последнего использовали натриевую соль олеиновой

кислоты (олеат натрия). При постоянном перемешивании реакцию смесь прогревали при 80 – 90°C на водяной бане в течение одного часа, после чего давали остыть и подвергали центрифугированию при 3000 оборотах в минуту для отделения крупных частиц. Полученную водную магнитную жидкость использовали как полуфабрикат в процессах получения магнитных жидкостей на основе глицерина и смеси глицерина и этиленгликоля. Водная МЖ хорошо притягивалась магнитом и не содержала посторонних нестабилизированных частиц.

3. В водную магнитную жидкость добавляли глицерин (из расчёта 1 литр водной МЖ – 200 мл глицерина) и при постоянном перемешивании полученную смесь нагревали на песчаной бане для выпаривания воды до тех пор, пока общий объём реакционной массы не составлял около 400 мл. Полученная МЖ на глицерине представляла собой густую, но достаточно текучую массу («пагоку»), которая хорошо реагировала на воздействие внешнего магнитного поля. В другом случае в водную магнитную жидкость добавляли этиленгликоль (или антифриз «Тосол» с голубой окраской, содержащий этиленгликоль (из расчёта на 1 литр водной МЖ – 500 мл этиленгликоля или 1 литр «Тосола») и при постоянном перемешивании полученную смесь подвергали аналогичному выпариванию на песчаной бане до тех пор, пока общий объём реакционной массы не достигал 600 мл. Для получения МЖ на основе смеси этиленгликоля и глицерина брали 50 мл МЖ на глицерине, добавляли 10 мл МЖ на водной основе и 10 мл МЖ на основе этиленгликоля, массу тщательно перемешивали и устанавливали в химическом стакане на постоянный магнит с индукцией 1500 Эрстед (зазор между полюсами 10 мм) на один час. После, удерживая стакан на магните, осторожно сливали верхнюю часть жидкости в отдельную ёмкость, а нижнюю, более намагничиваемую часть, собирали в специальный приёмник. Подобное концентрирование МЖ в поле постоянного магнита позволило получить магнитный коллоид, в два раза превосходящий по намагниченности насыщения образцы МЖ на водной основе и сохраняющий хорошую текучесть, в сравнении с МЖ на основе глицерина. Верхний «остаток» использовался для концентрирования новой партии МЖ на песчаной бане для получения образца МЖ на глицерине. Полученные магнитные жидкости хорошо разбавлялись дистиллированной водой и также легко концентрировались при упаривании воды на песчаной бане. Характеристики полученных МЖ приведены в таблице 1.

Таблица 1.

**Характеристики МЖ на глицериновой (1)
и этиленгликоль-глицериновой (2) основах**

Магнитная жидкость	Плотность ρ , г/см ³	Вязкость $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	Концентрация магнитной фазы, С масс. %	Магнитный наполнитель	Диаметр магнитных частиц D, нм	Намагниченность насыщения M_{∞} , кА/м	Температурный диапазон эксплуатации.
1	1,44	1650	~ 33	Fe ₃ O ₄	~ 20	~ 35	От -10 до 200°C
2	1,35	1280	~ 25	Fe ₃ O ₄	~ 20	~ 28	От -15 до 150°C

1. 2. Магнитные жидкости на минеральном и силиконовом маслах.

Получение МЖ на минеральном и силиконовом маслах производили в несколько этапов.

1. Операция получения частиц магнитной фазы была полностью аналогична операции в разделе 1. 1.
2. Операция получения водной МЖ была полностью аналогична операции в разделе 1. 1.
3. В водную МЖ при непрерывном перемешивании добавляли 10 – 15 % раствор серной или соляной кислот и устанавливали химический стакан с содержимым на постоянный магнит. После осаждения густой магнитной пасты процесс перемешивания прекращали и отбирали осветлённую верхнюю часть жидкости при помощи сифона (или груши). Затем стакан снимали с магнита, заливали дистиллированной водой густой осадок магнитной массы и при постоянном перемешивании нагревали до начала кипения воды. Остатки образовавшихся солей и свободной олеиновой кислоты экстрагировались из магнитной массы в процессе нагрева и выделялись в водной фазе над магнитным осадком. После этой операции снова устанавливали стакан на магнит и, с помощью сифона, отделяли маточный раствор от магнитного осадка. Затем кипятили дистиллированную воду и крутым кипятком снова заливали магнитный осадок и тщательно перемешивали содержимое. После охлаждения содержимого маточный раствор снова удаляли с помощью сифона. Операцию повторяли до тех пор, пока маточный раствор не приобретал абсолютно прозрачного вида и становился практически бесцветным. При этом магнитная фаза чёрного цвета хорошо отделялась от воды и напоминала собой асфальтоподобную массу. По окончании промывки и удаления последнего маточного раство-

ра для удаления остатков воды стакан с магнитной фазой прогревали на песчаной бане при постоянном перемешивании или промывали дисперсную фазу ацетоном или диоксаном (осушали). Затем магнитную пасту заливали (в расчёте на 20 г магнитной пасты) 100 мл смеси состава: гексан (10% об.), уайт-спирит (10% об.), минеральное (веретённое) масло или силиконовое (полиэтилсилоксановое) масло (70% об.), олеиновая кислота (10% об.) и , перемешивая, нагревали на водяной бане в течение одного часа. После выкипания легкокипящего гексана процесс останавливали, реакционную массу охлаждали и центрифугировали при 3000 оборотах в минуту для отделения грубодисперсных частиц магнитной фазы. Отцентрифугированные золи снова прогревали при постоянном перемешивании на песчаной бане для выкипания уайт-спирита. Таким образом, магнитная фаза концентрировалась в высококипящих минеральном или силиконовом маслах. Полученные магнитные коллоиды имели вид вязких жидкостей, сохранявших свою текучесть, и имевших хорошие значения намагничённости насыщения. Характеристики МЖ приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристики МЖ на минеральном (3) и силиконовом (4) маслах

Магнитная жидкость	Плотность ρ , г / см ³	Вязкость $\eta \cdot 10^{-3}$, Па · с	Концентрация магнитной фазы, С масс. %	Магнитный наполнитель	Диаметр магнитных частиц D, нм	Намагниченность насыщения M_{∞} , кА/м	Температурный диапазон эксплуатации.
3	1,25	30	~ 40	Fe ₃ O ₄	~ 20	~ 44	От -30 до 170°C
4	1,38	40	~ 38	Fe ₃ O ₄	~ 20	~ 40	От -30 до 130°C

II. Магнитно-реологические суспензии.

II. 1. Магнитно-реологическая суспензия на глицерин-этиленгликолевой основе. Получение суспензий производили в несколько этапов:

1. Получали высокодисперсный магнетит по технологиям, рассмотренным в разделах I. 1. и I. 2. Сконцентрированную в магнитном поле суспензию подвергали фильтрованию, пропуская пульпу через бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Удержанный магнитный осадок, максимально отделённый от влаги, содержащий сферические частицы магнетита, переносили в химический стакан, в котором смешивали с равным по расчётной массе

- сухим порошком гамма-оксида железа (маггемита) (на 50 г магнетита – 50 г маггемита), после чего смесь тщательно перемешивали шпателем до получения густой однородной массы.
2. В полученную магнитную массу вводили специальный пластификатор для разжижения бетонных смесей и цементного теста С – 3 (содержащий лигносульфонаты и полиметилметакрилаты) в количестве 3 – 5 % по массе от массы магнитной пасты (3 – 5 г сухого порошка пластификатора на 100 г магнитной массы). После этого смесь тщательно перемешивали с помощью механического диспергатора (или миксера) с металлическими мешалками и устанавливали на постоянный магнит. Кристаллизационная вода отделялась сифоном.
 3. Смешивали 40 мл глицерина и 40 мл этиленгликоля и при 60°С (на водяной бане) в этой смеси растворяли 2 – 3 г полиэтиленгликоля (молекулярная масса 2000 Дальтон). После приготовления этой смеси ей, не давая остыть, заливали ожиженную магнитную массу и продолжали перемешивать при помощи механического диспергатора в течение получаса. По мере понижения температуры магнитная псевдогетогенная масса увеличивала свою вязкость. При очень большой вязкости в систему дополнительно вводили 20 – 30 мл смеси этиленгликоля и глицерина, взятых в соотношении 1:1, и массу снова перемешивали. В отсутствие полиэтиленгликоля можно было использовать продажное жидкое стекло (силикатный клей). Магнитно-реологическая суспензия имела высокую намагниченность насыщения и «застывала» при индукции магнитного поля 1500 Эрстед, а при её снятии – свободно растекалась.

II. 1. Магнитно-реологическая суспензия на масляной основе. Получение суспензий производили в несколько этапов:

1. Как и в предыдущем случае, мы получали высокодисперсный магнетит, и после полного отделения маточного раствора его дополнительно осушали ацетоном или диоксаном. После этой операции магнетит смешивали с порошком игольчатого маггемита.
2. Минеральное (веретённое) масло (80 мл на 100 г магнитной фазы) разогревали на водяной бане до 60 – 80°С и при постоянном перемешивании в него вносили 10 мл олеиновой кислоты и 10 г специальной вакуумной смазки (или солидола).
3. Разогретой масляной смесью заливали высушенную магнитную массу и в течение одного часа её перемешивали с помощью механического диспергатора. По мере понижения температуры магнитная псевдогетогенная масса увеличивала свою вязкость. При очень большой вязкости в систему вводили дополнительно 20 – 30 мл минерального масла и массу снова перемешивали. Магнитно-реологическая композиция имела высокую намагниченность насыщения и «застывала» при индукции магнитного по-

ля 1500 Эрстед, а при её снятии – свободно растекалась. Характеристики полученных магнитно-реологических суспензий приведены в таблице 3.

Таблица 3.

**Характеристики МРС на глицерин-этиленгликолевой (5) основе
и на основе минерального масла (6)**

Магнитная жидкость	Плотность ρ , г / см ³	Вязкость $\eta \cdot 10^{-3}$, Па · с	Концентрация магнитной фазы, С масс. %	Магнитный наполнитель	Диаметр магнитных частиц D	Намагниченность насыщения M_{∞} , кА/м	Температурный диапазон эксплуатации.
5	1,42	1510	~ 50	Fe ₃ O ₄ и γ -Fe ₂ O ₃	~ 20 нм ~ 2 мкм	~ 55	От - 10 до 150°C
6	1,35	150	~ 38	Fe ₃ O ₄ и γ -Fe ₂ O ₃	~ 20 нм ~ 2 мкм	~ 60	От - 30 до 130°C

Полученные магнитные системы были использованы в процессах механической обработки металлов (резании, точении и сверлении, то есть как смазочно-охлаждающие материалы), а также в демпферных и амортизирующих устройствах и герметизаторах в качестве рабочей среды.

ОБРАЗОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Елфимова Е. А.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51. Факс: (343)3507401;
E-mail: Ekaterina.Elifimova@usu.ru



Елфимова Екатерина Александровна окончила магистратуру УрГУ в 2000 году. В настоящее время учится на 3 курсе аспирантуры кафедры математической физики математико-механического факультета УрГУ. Тематика обучения в аспирантуре связана с построением математических моделей описывающих эволюцию фрактальных агрегатов в коллоидных системах. Имеет 11 научных публикаций. Научная деятельность поддерживается грантами Министерства Образования, РФФИ, CDRF.

В магнитных жидкостях агрегирование дисперсных частиц, вызванное особенностями их взаимодействия, ведет к образованию и последующему росту структур различного типа. Физико-химические параметры системы определяют внутреннюю структуру этих агрегатов. Исследования, направленные на изучение условий образования и основных характеристик микроструктур имеют большое прикладное значение в связи с тем, что свойства магнитных жидкостей во многом зависят от присутствия в них агрегатов феррочастиц [1-5]. Как правило, в магнитных жидкостях исследуются два вида агрегатов: капельные и цепочечные. Между тем, существуют экспериментальные данные, подтверждающие присутствие фрактальных агрегатов в феррожидкостях [6]. В отсутствии внешнего магнитного поля фрактальные кластеры имеют квазисферическую форму и состоят из плотного ядра и окружающей его рыхлой зоны [7]. Из-за существенных сложностей в описании микроскопических свойств системы феррочастиц теоретическое исследование структуры агрегатов несколько отстает. Известно большое число работ по компьютерному моделированию процессов формирования фрактальных агрегатов и исследованию их внутренней структуры [8]. Однако, у методов компьютерного моделирования есть свои недостатки: фактически невозможно смоделировать диффузионное движение огромного числа частиц. Более того, очень сложно проследить зависимость внутренней структуры образующихся агрегатов от физико-химических условий, реализуемых во всей системе. Поэтому возникает необходимость развития аналитических моделей процессов агрегации, сочетающих возможность получение информации о пространственной структуре кластеров и ее связи с физико-химическими свойствами системы. В настоящей работе представлена и исследована математическая модель эволюции системы фрактальных агрегатов образующихся в магнитной жидкости.

Математическая модель строится в следующих предположениях: в начальный момент времени объемная концентрация дисперсных феррочастиц равна σ_0 ; в единице объема системы содержится N сферических центров нуклеации радиуса R_0 с концентрацией частиц, равной концентрации случайной плотной упаковки φ_m . Рост кластеров происходит за счет присоединения отдельных феррочастиц к агрегатному каркасу. В этом случае, каждый агрегат будет сферически симметричен, а его внешней границей будем считать сферу радиуса $\Sigma(t)$, проходящую через самую удаленную от центра частицу. Очевидно, что внешняя граница агрегатов изменяется со временем t . Следуя модели [9], для отдельного фрактального кластера, внутреннюю структуру каждого кластера будем описывать с помощью объемной концентрации $\varphi(t, r)$ агрегированных частиц, сосуществующих внутри агрегатного объема со свободными феррочастицами с концентрацией $n(t, r)$. Вне каждого агрегата, вблизи его границы, существуют только одиночные феррочастицы, концентрация которых равна $\sigma(t, r)$.

В силу того, что рассматриваемая система является замкнутой, концентрация дисперсных феррочастиц $\sigma_\infty(t)$ меняется с ростом агрегатов. Таким образом, $\sigma_\infty(t)$ можно определить как разность между начальной концентрацией σ_0 и концентрацией агрегировавшихся частиц.

$$\sigma_\infty(t) = \sigma_0 - 4\pi N \int_0^{\Sigma(t)} [\varphi(r) + n(r) - \sigma(r)] r^2 dr \quad (1)$$

Находясь в одинаковых условиях, все агрегаты растут с одной и той же скоростью. Следовательно, размер каждого кластера вычисляется по формулам, полученным из модели для одиночного кластера [9], но при этом учитывается изменение концентрации дисперсной фазы (1). Таким образом, математическая модель эволюции ансамбля фрактальных кластеров состоит из двух дифференциальных уравнений и начальных условий:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Delta(t)}{dt} = -4\pi ND \left(1 - \frac{K}{\varphi_m} \right) \Sigma(t) \Delta(t) \quad (2) \\ \frac{d\Sigma}{dt} = \sqrt{\frac{DavK}{\varphi_m} \frac{\Delta(t)}{\Sigma}} \quad (3) \\ \Sigma(0) = R_0, \quad \Delta(0) = \sigma_0 - K = \Delta_0 \quad (4) \end{array} \right.$$

где D коэффициент диффузии феррочастиц; величины a и b локальные кинетические коэффициенты присоединения и отсоединения феррочастиц от кластера соответственно; они зависят от химических и физических свойств феррожидкости; параметр $K = b\varphi_m / a$ определяет концентрацию динамического равновесия между процессами присоединения и отсоединения частиц от кластера, поэтому величина $\Delta(t) = \sigma_\infty(t) - K$ имеет смысл пересыщения системы. Коэффициент ν может приближенно считаться равным радиусу частицы.

Используя стандартные подходы к решению систем дифференциальных уравнений, была определена концентрация дисперсных феррочастиц в зависимости от размера агрегатов, формирующихся в магнитной жидкости. С ростом агрегатов, концентрация дисперсных частиц в системе уменьшается по следующему закону:

$$\sigma_\infty(\Sigma / R_0) = K + \Delta_0 \left[I \left(1 - (\Sigma / R_0)^{5/2} \right) + 1 \right]^2, \quad (5)$$

где I - положительная величина, зависящая от физико-химических свойств феррожидкости:

$$I = \frac{4\pi}{5} N \left(1 - \frac{K}{\varphi_m} \right) \left(\frac{D}{a\nu K} \right)^3 \left(\frac{\Delta_0}{\varphi_m} \right)^2 \quad (6)$$

Также был найден аналитический закон изменения размера фрактальных агрегатов как функция времени:

$$\Sigma(t) = R_0 \left[\frac{5I+3}{2} \frac{\Delta_0}{\sqrt{\varphi_m}} t + 1 \right]^{2/(5I+3)} \quad (7)$$

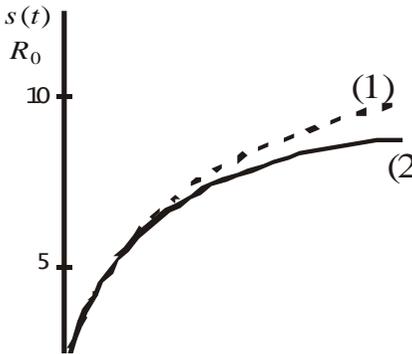


Рисунок 1. Изменение размера фрактальных агрегатов с течением времени

- (1) - аналитическое решение
- (2) - численное решение

Численное и аналитическое решения системы (2)-(4) для размера агрегатов представлены на рис.1. Отличие возникает только на больших временах.

При исследовании внутренней структуры фрактальных агрегатов приходим к выводу, что фрактальная размерность кластеров зависит от свойств феррожидкости и равна $d = 2.5(1 - I)$. Полученное значение d для ансамбля агрегатов несколько меньше фрактальной размерности вычисленной для одиночного кластера [9] (из модели роста отдельного

фрактального агрегата следует, что значение фрактальной размерности является универсальной величиной, не зависящей от свойств системы ($d = 2.5$). Разница объясняется наличием “конкурентной борьбы” за свободные частицы для системы фрактальных агрегатов в магнитной жидкости. Полученное значение d хорошо согласуется с экспериментальными данными и результатами компьютерного моделирования [10].

Таким образом, используя данные, полученные для одиночного фрактального кластера [9], была разработана математическая модель эволюции ансамбля фрактальных агрегатов в магнитной жидкости, учитывающая баланс между агрегированными и дисперсными феррочастицами. В результате исследования модели была определена фрактальная размерность образующихся агрегатов, аналитический закон их роста, как функции времени, а также изменение концентрации дисперсных частиц с ростом фрактальных кластеров.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ: гранты № 04-02-16078а, 04-01-96008р2004урал; INTAS: грант № 03-51-6064; Президента РФ: грант № 336.2003.02. а также в рамках проекта REC-005 (ЕК-005-X1) Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (CDRF).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [1] E.Elifimova, *Magneto-hydrodynamics*, V. 40, (2004)
- [2] J.S. Langer, A.Z. Schwartz, *Phys.Rev.A*, Vol. 21, (1980) pp. 948.
- [3] S. Kantorovich, *J. Magn. Magn. Mater.* V. 471, (2003) pp. 258-259
- [4] A.O. Ivanov, S. Kantorovich, *Colloid J.* V. 65, (2003) pp. 166.
- [5] A. Zubarev, *Magnetically controllable fluid and their application* Springer. Bremen. Germany, (2002), pp. 143-162.
- [6] V.M. Buzmakov, A.F. Pshenichnikov, *Colloid Interface Science*, V. 182, (1996) pp. 63-70.; A.V. Teixeira, *Physical Rev E*, V.67, (2003) pp. 0215041-7
- [7] J.Feder, *Fractals*, Plenum Press, New York:, (1988).
- [8] A.F. Pshenichnikov and V.V. Mekhonoshin, *JETP Lett.* 72 (2000) 182; A.F. Pshenichnikov and V.V. Mekhonoshin, *Eur. Phys. J. E* 6 (2001) 399.9
- [9] A.O. Ivanov, A.Yu. Zubarev, *Phys.Rev.E*, V. 4, (2001) pp.0414031-4.
- [10] J.Feder et.al., *Phys.Rev.Letter*, V. 53, (1984), pp. 1403.; S.K. Sinha, T. Freltoft, and J. Kjems: *Aggregation and Geleration* Amsterdam: North-Holland, (1984); T. Freltoft, and J. Kjems: *Phenomena in disordered system*. New York: Plenum Press, (1985).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАГНЕТИТА. ИЗОТЕРМЫ И ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Рамазанова А.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук
153045, Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: agr@isc-ras.ru

Королев В.В.

Институт химии растворов Российской академии наук
153045, Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: vvk@isc-ras.ru



Рамазанова Анна Геннадьевна окончила магистратуру ВХК РАН при ИГХТУ в 1997 году. С 1997 года аспирант кафедры неорганической химии ИГХТУ. В 2000 году успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме «Адсорбция поверхностно-активных веществ из органических растворителей и воды на поверхности магнетита». С февраля 2001 года и по настоящее время работает в должности научного сотрудника в ИХР РАН. Имеет 30 публикаций, в том числе 6 статей. Научно – исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась стипендией президента РФ, грантами РФФИ, ФЦП «Интеграция», грантами по программе фундаментальных исследований РАН.



Королев Виктор Васильевич окончил ИГХТУ в 1975 году. С 1975 года ассистент кафедры неорганической химии ИГХТУ. В 1982 году успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме «Калориметрия растворения хлоридов лития, натрия и калия в водных растворах многоатомных спиртов при различных температурах». В 1982 году переведен в ИХНР РАН в должности старшего научного сотрудника, с 1997 года работает в должности ведущего научного сотрудника ИХР РАН. Имеет 92 публикации, в том числе 3 коллективных монографии и 37 статей. Научно – исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами РФФИ, ФЦП «Интеграция», грантами по программе фундаментальных исследований РАН.

Процессы, происходящие на границе раздела фаз твердое тело – жидкость, играют первостепенное значение во многих технологических процессах. Особенно это касается производства магнитных пленок, жестких дисков и магнитных жидкостей. В частности устойчивость магнитных жидкостей во многом обеспечивается адсорбционной оболочкой из молекул поверхностно-активного вещества на поверхности феррочастиц, например магнетита. В последнее время публикации, посвященные исследованиям адсорбции жирных кислот на поверхности феррочастиц, крайне редки [1-4]. К данному моменту

появилось значительное количество работ, посвященных изучению природы адсорбционных процессов веществ из растворов на поверхности металлов и их оксидов [5-7]. Большое внимание уделяется вопросам участия в адсорбционных процессах молекул воды, предварительно адсорбированных на поверхности твердой фазы [6-9], роли растворителя в адсорбционных процессах [10] и т. д. Однако, большинство вопросов остаются открытыми. Изучению процессов адсорбции из растворов органических растворителей на магнетите посвящено сравнительно мало работ [11-13]. Использование в качестве адсорбента высокодисперсного магнетита, который составляет магнитную фазу магнитных жидкостей, определяет как теоретическое, так и прикладное значение полученных результатов представленных в данной работе. Применение прямого калориметрического метода исследования тепловых эффектов, при адсорбции ПАВ на поверхности высокодисперсных адсорбентов в сочетании с адсорбционными измерениями, позволяет получить наиболее полную информацию о структуре и свойствах адсорбционных слоев на поверхности раздела фаз. В связи с вышеизложенным представляется важным исследование процессов адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот на поверхности высокодисперсного магнетита из растворов в гексане и четыреххлористом углероде, проведенное в данной работе.

Синтез высокодисперсного магнетита проводили по методике [14]. Полученную суспензию магнетита многократно промывали дистиллированной водой до $pH=7$. Степень отмытки от сульфат - и хлорид - ионов проверяли по проводимости промывных вод и доводили до удельной электропроводности $1.77 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Для изучения адсорбции жирных кислот на магнетите, последний после синтеза и отмытки в водной среде переносили в органическую среду без стадии высушивания. Перенос в органический растворитель осуществляли, используя промежуточную обработку влажного магнетита пропиловым спиртом, без которой имела место мгновенная флокуляция суспензии. Обработка пропиловым спиртом приводила к модифицированию поверхности магнетита, путем замещения адсорбированных на поверхности молекул воды молекулами пропанола. Далее адсорбент промывали исследуемым растворителем (гексаном или CCl_4) с целью удаления адсорбированных молекул пропанола. Чистоту промывки суспензии адсорбента от пропилового спирта контролировали ИК - спектроскопическим методом по исчезновению полосы поглощения валентных колебаний группы $\text{OH } 3650 \text{ см}^{-1}$.

В качестве ПАВ в работе были использованы ненасыщенные жирные кислоты: олеиновая (*цис*-9-октадекановая), линолевая (*цис*-9, *цис*-12-октадекадиеновая), линоленовая (*цис*-9, *цис*-12, *цис*-15-октадекатриеновая). Адсорбцию кислот из CCl_4 и гексана на поверхности магнетита проводили при помощи адсорбционной ячейки с дозированием рабочего раствора кислоты в данном растворителе в суспензию магнетит – растворитель при температуре

298.15К. Равновесные концентрации кислот определяли с помощью ИК - спектрофотометра по методике [16]. Погрешность при определении таким методом равновесных концентраций, составила 0.3%. Перед отбором проб в кювету спектрофотометра, магнитные частицы адсорбента с адсорбированной кислотой декантировали магнитным полем.

Из полученных величин избыточной адсорбции рассчитывали величины полной адсорбции. Адсорбционный объем в расчетах был принят равным объему пористого пространства магнетита. Расчеты показали, что разница между величинами избыточной и полной адсорбции составляла не более 0.01%, поэтому в дальнейших расчетах использовали экспериментально полученную величину избыточной адсорбции.

Ранее полученные данные рентгеноструктурного и микроскопического анализов [15,17] показали, что суспензия магнетита (6-10 нм) после синтеза находится в сильно агрегированном состоянии, частицы агрегатов магнетита (1 микрон) обладают дефектами поверхности и наличием пор. Поэтому для описания адсорбционных равновесий на магнетите использовали наиболее известную модель адсорбции на микропористых адсорбентах Дубинина-Радушкевича-Астахова (ТОЗМ). Изотерма адсорбции по ТОЗМ для процесса адсорбции из раствора записывается в виде уравнения:

$$a = a_m \exp\{-[(RT/\beta E_a)\ln(c_s/c)]^n\},$$

где a , c - величина адсорбции (моль·г⁻¹ адсорбента) адсорбата и его равновесная концентрация в растворе (моль·л⁻¹); c_s - концентрация насыщенного раствора адсорбата равная его растворимости (моль·л⁻¹) (олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты не имеют предела растворимости в четыреххлористом углероде и гексане, поэтому c_s рассчитывалась как количество вещества в литре кислоты); a_m - величина предельной адсорбции (моль·г⁻¹ адсорбента), E_a - характеристическая энергия адсорбции (Дж·моль⁻¹); n - параметр, связанный со структурой пористого пространства твердого адсорбента, β - коэффициент аффинности.

Объем пористого пространства (V_n) по уравнению:

$$V_n = (a_m M_A) / \rho_{жА},$$

где M_A , $\rho_{жА}$ - молекулярная масса и плотность адсорбата, соответственно.

По экспериментальным данным строили изотермы адсорбции, которые представлены на рис. 1.

Сравнивая изотермы адсорбции, приведенные на рис. 1 с классификацией экспериментальных изотерм адсорбции из растворов, приведенной в монографии [18], можно показать, что изотермы адсорбции исследуемых кислот на магнетите относятся к 2L - типам изотерм, характерным для процессов адсорбции с параллельной ориентацией молекул адсорбата относительно поверхности адсорбента и малым взаимодействием в адсорбционных слоях.

Изотермы данного типа обычно характерны для непористых адсорбентов, однако как показано в [19] такой тип изотерм может соответствовать и образцам, имеющим микропоры.

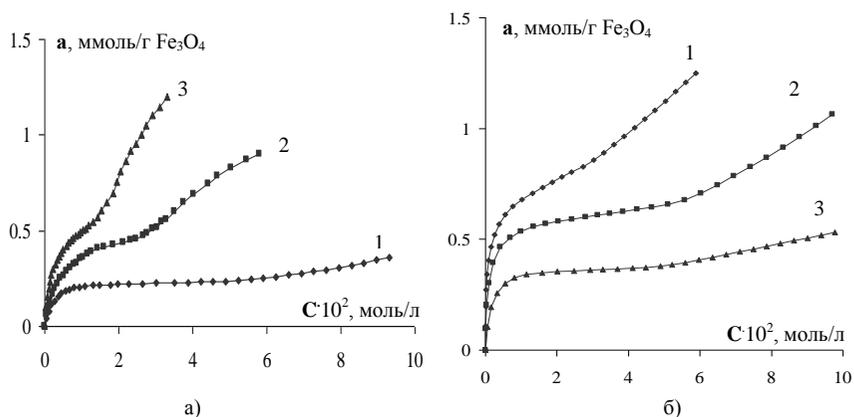


Рис.1. Изотермы адсорбции 1-олеиновой, 2-линолеовой, 3-линоленовой кислот из растворов а) четыреххлористого углерода; б) гексана.

В области концентраций адсорбтива меньших критической концентрации мицеллообразования ($1 \div 1.5$ ммоль/л рис.1) изотермы адсорбции кислот удовлетворительно описываются уравнением ТОЗМ. Здесь происходит объемное заполнение пористого пространства магнетита сорбционными растворами. В области высоких концентраций протекает процесс адсорбции исследуемых ПАВ в макропорах и на внешней поверхности частиц магнетита, что вызывает рост изотерм адсорбции.

На основании уравнения ТОЗМ были определены предельные адсорбции a^m жирных кислот из четыреххлористого углерода и гексана на магнетите и характеристические энергии адсорбции. Данные величины представлены E_a в таблице 1.

Из рис.1 видно, что порядок изотерм адсорбции - олеиновая, линолеовая, линоленовая кислоты из четыреххлористого углерода меняется на противоположный в гексане. Это связано с тем, что на адсорбцию на полярных поверхностях существенное влияние оказывает растворитель, в особенности, если адсорбтивом является соединение, содержащее полярные группы, вследствие чего происходит конкуренция с растворителем за адсорбционные центры адсорбента.

Таблица 1.

Параметры адсорбции жирных кислот из растворов в четыреххлористом углероде и гексане на магнетите при 298.15К, рассчитанные по ТОЗМ

Растворитель	ПАВ	c_s , М	a_m , ммоль·г ⁻¹ Fe ₃ O ₄	E_a , кДж·моль ⁻¹	V_n , см ³ ·см ⁻³ Fe ₃ O ₄	r
CCl ₄	Олеиновая кислота	3.15	1.2±0.1	11.9±0.4	1.9±0.2	0.99
	Линолевая кислота	3.22	1.4±0.1	12.4±0.5	2.2±0.3	0.99
	Линоленовая кислота	3.25	1.6±0.1	13.3±0.5	2.5±0.5	0.98
Гексан	Олеиновая кислота	3.15	1.6±0.1	17.5±0.7	2.5±0.4	0.99
	Линолевая кислота	3.22	1.2±0.1	16.9±0.7	2.0±0.3	0.98
	Линоленовая кислота	3.25	1.1±0.1	14.0±0.6	1.8±0.3	0.99

Обозначения: r – коэффициент корреляции зависимости $\ln(a) - (\ln(c_s/c))^2$.

При адсорбции из четыреххлористого углерода величина предельной адсорбции и характеристическая энергия возрастают в ряду олеиновая, линолевая, линоленовая кислота, а для адсорбции из гексана наоборот убывают. Это связано с тем, что рассматриваемые растворители имеют различную сольватирующую способность по отношению к рассматриваемым жирным кислотам и поверхности адсорбента, а кислоты различную величину межмолекулярного взаимодействия. Четыреххлористый углерод обладает наибольшей сольватирующей способностью по сравнению с гексаном [20], что объясняет большую величину предельной адсорбции и характеристической энергии адсорбции олеиновой кислоты в гексане по сравнению с четыреххлористым углеродом.

Для линолевой кислоты величины предельной адсорбции из разных растворителей примерно одинаковы, что связано с влиянием большего по сравнению с олеиновой кислотой количества двойных связей. Значения величины предельной адсорбции для линоленовой кислоты в четыреххлористом углероде составляет 1.6 ммоль·г⁻¹ Fe₃O₄, а в гексане 1.1 ммоль·г⁻¹ Fe₃O₄, это связано, по-видимому, с тем, что влияние двойных связей в молекуле проявляется в большей степени в четыреххлористом углероде. Значения коэффициента корреляции r (табл. 1) показывают, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением ТОЗМ.

При исследовании теплот адсорбции жирных кислот на поверхности магнетита использовался высокочувствительный дифференциальный автоматический калориметр.

ческий калориметр титрования, предназначенный для измерения небольших тепловых эффектов эндо - и экзотермических процессов [21]. Чувствительность калориметра составляла 0.1098 ± 0.0910 В/Вт и позволяла проводить титрование в разбавленных растворах с концентрацией титранта до 10^{-6} моль/л.

Для получения значений количества адсорбируемого после каждой калориметрической дозы адсорбата применялась термостабируемая адсорбционная ячейка, полностью моделирующая калориметрический опыт, т.е. в ячейке использовалось одно и то же количество адсорбента, растворителя, объем дозы адсорбата и режим перемешивания. Значения теплот адсорбции при температуре 298К были определены с погрешностью 0.1 %.

По данным калориметрического опыта адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов четыреххлористого углерода и гексана, с учетом теплот разведения, были получены зависимости дифференциальных теплот адсорбции от количества адсорбируемого вещества на поверхности магнетита. Они представлены на рис. 2.

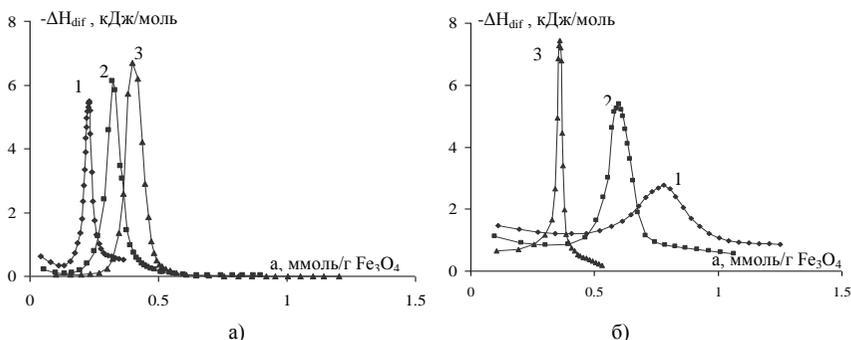


Рис. 2. Зависимости дифференциальных теплот адсорбции от величины адсорбции
1-олеиновой, 2-линолевой, 3-линоленовой кислот из растворов
а) четыреххлористого углерода; б) гексана.

При термодинамическом описании адсорбционных равновесий в растворах на твердых адсорбентах, в частности, при интерпретации данных по зависимости дифференциальных теплот адсорбции от количества адсорбированного вещества, необходимо учитывать вклады всех процессов, сопровождающих процесс адсорбции. При адсорбции из растворов адсорбтив в растворе находится в сольватированном состоянии и адсорбируется на сольватированной поверхности адсорбента. Таким образом, в определяемый экспериментально тепловой эффект процесса адсорбции из раствора будут вносить вклад не только тепловой эффект адсорбционных взаимодействий, но и различные сольватационные эффекты. Схему тепловых эффектов процесса адсорбции в общем виде в рамках стехиометрической теории адсорбции можно записать в виде:

$$\Delta_a H(R_S) = \Delta_a H(R) - \Delta_{\text{solV}} H(R) - \Delta_{\text{solV}} H(Z) + \Delta_{\text{solV}} H(RZ), \quad (1)$$

где $\Delta_a H(R_S)$ – теплота адсорбции адсорбата на твердом адсорбенте; $\Delta_a H(R)$ – теплота адсорбции из инертного несольватирующего растворителя; $\Delta_{\text{solV}} H(R)$, $\Delta_{\text{solV}} H(Z)$, $\Delta_{\text{solV}} H(RZ)$ – теплоты сольватации адсорбтива, поверхности адсорбента и адсорбата в адсорбционном слое соответственно [22].

Как было показано ранее [20], растворение исследуемых жирных кислот в растворах четыреххлористого углерода и гексана сопровождается процессами сольватации, поэтому следует ожидать, что в данных системах теплоты сольватации будут вносить существенный или даже определяющий вклад в тепловые эффекты процессов адсорбции.

Зависимости дифференциальных теплот адсорбции исследуемых жирных кислот из растворов обоих растворителей имеют сложный характер (рис. 2). Для всех кислот имеет место небольшое начальное понижение дифференциальных теплот адсорбции, вследствие неоднородности поверхности адсорбента. Затем происходит резкое увеличение теплот из-за объемного заполнения микропор и растущего взаимодействия молекул адсорбата между собой, по мере увеличения их концентрации. После заполнения всех микропор адсорбента наблюдается падение значений дифференциальных теплот вследствие адсорбции в макропорах и на поверхности адсорбента. Интенсивность адсорбционных взаимодействий в данном случае меньше, чем при адсорбции в микропорах и, согласно уравнению (1), существенный вклад в тепловой эффект процесса адсорбции будут вносить эндотермичные теплоты десольватации адсорбтива, поверхности адсорбента и адсорбата в адсорбционном слое.

Основные отличия зависимостей дифференциальных теплот адсорбции друг от друга заключаются в положении и высоте максимумов, которые связаны с количеством двойных связей, а также сольватирующими характеристиками растворителей. Так, можно отметить, что значения дифференциальных теплот адсорбции растут с ростом количества двойных связей в обоих растворителях в порядке: олеиновая, линолевая, линоленовая. В четыреххлористом углероде различия в максимальных значениях дифференциальных теплот адсорбции менее выражены по сравнению с гексаном. Следует также отметить, что максимальные значения дифференциальных теплот адсорбции для линоленовой кислоты в гексане больше чем в CCl_4 , а для олеиновой и линолевой кислот наоборот, в четыреххлористом углероде максимальные значения дифференциальных теплот адсорбции выше чем в гексане.

Интегральные теплоты адсорбции были получены обработкой зависимости дифференциальных теплот адсорбции сглаживающей и интерполирующей сплайн - функцией с последующим численным интегрированием полученного массива сплайн - интерполированных данных (рис. 3).

Из рисунка 3 видно, что при адсорбции жирных кислот из растворов четыреххлористого углерода в области высоких заполнений зависимости интегральных теплот по возрастанию располагаются в ряд: олеиновая, линоле-

вая, линоленовая. В гексане проявляется обратный порядок. Следует отметить, что интегральные теплоты адсорбции олеиновой и линолевой кислот из растворов в гексане больше интегральных теплот из растворов в четыреххлористом углероде. Для линоленовой кислоты, наоборот, значения интегральных теплот из растворов в гексане ниже. Данный порядок вытекает из зависимости дифференциальных теплот адсорбции жирных кислот от величины адсорбции из растворов в четыреххлористом углероде и гексане на поверхности высокодисперсного магнетита.

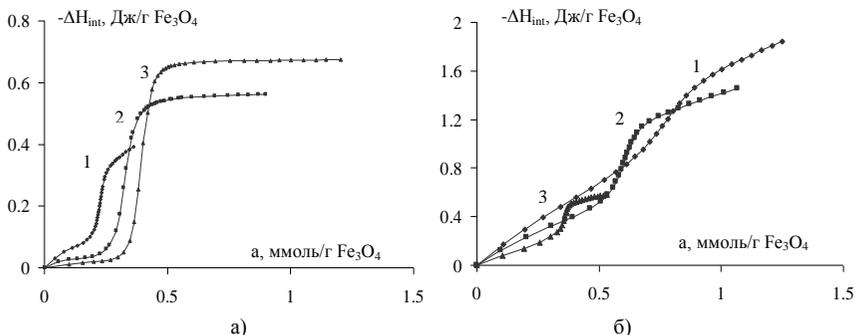


Рис. 3. Зависимости интегральных теплот адсорбции от величины адсорбции 1-олеиновой, 2-линолевой, 3-линоленовой кислот из растворов а) четыреххлористого углерода; б) гексана.

Для расчетов термодинамических характеристик процессов адсорбции в качестве стандартного состояния адсорбата было выбрано состояние органического соединения в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с раствором конечной концентрации (c_m), заполняющем адсорбционное пространство пор адсорбента, в общем случае отличной от растворимости адсорбата в исследуемом растворителе c_s [23]. В принятой системе стандартных состояний изменения дифференциальной энергии Гиббса процессов адсорбции ($\Delta_a G^0$) при заполнении адсорбционного объема рассчитывали из уравнения:

$$\Delta_a G^0 = -RT \cdot \ln(a/a_m \cdot c_m/c)$$

где c_m - концентрация адсорбата, соответствующая величине предельной адсорбции, которая определялась из изотерм адсорбции.

По значениям дифференциальной энергии Гиббса ($\Delta_a G_{dif}$) и зависимости теплот адсорбции (ΔH_{dif}) от величин адсорбции рассчитывали изменения дифференциальных энтропий адсорбции (ΔS_{dif}) органических соединений для различных a .

Интегральные энтропии адсорбции (ΔS_{int}) определяли из рассчитанных значений интегральных энергий Гиббса ($\Delta_a G_{int}$) и интегральных теплот адсорбции (ΔH_{int}) по уравнению [24]:

$$\Delta S_{\text{int}} = (\Delta H_{\text{int}} - \Delta_a G_{\text{int}}) / T ,$$

где величины $\Delta_a G_{\text{int}}$ получены интегрированием дифференциальных значений энергий Гиббса ($\Delta_a G_{\text{dif}}$).

Зависимости интегральных энтропий адсорбции приведены на рис.4.

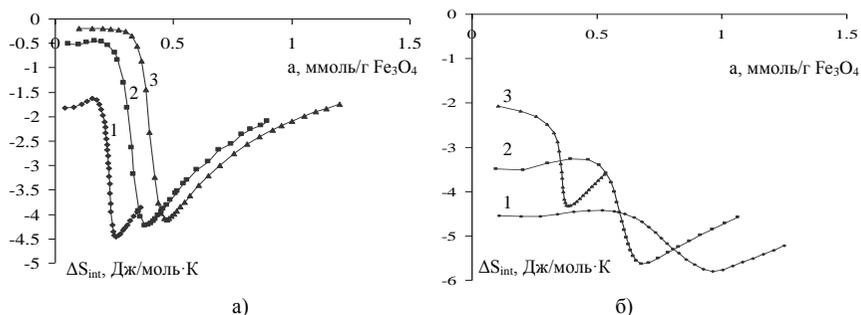


Рис. 4. Зависимости изменений интегральных энтропий адсорбции 1- олеиновой, 2- линолевой, 3- линоленовой кислот из растворов а) четыреххлористого углерода; б) гексана

Для всех рассматриваемых жирных кислот (рис.4) на начальном участке интегральные энтропии в пределах погрешности не зависят от величины адсорбции. Дальнейшее убывание интегральных энтропий адсорбции обусловлено образованием упорядоченных структур адсорбата в порах и на поверхности адсорбента. В свою очередь, рост изменений интегральных энтропий адсорбции в области больших концентраций связан с определяющим вкладом десольватации молекул адсорбата и поверхности адсорбента в энтропию всей адсорбционной системы [22]. Изменения интегральных энтропий адсорбции ПАВ в зависимости от количества адсорбированного вещества, как и в случае дифференциальных теплот адсорбции имеют экстремальный характер. Минимум на зависимостях соответствует граничным областям концентраций участков изотерм, которые отвечают различным механизмам процесса адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32996-а), программе Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» (государственный контракт № 10002-251/П-08/128-134/030603-455) и 6 конкурса молодых ученых РАН (№175).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Михайлик О.М., Повстугар В.И., Михайлова С.С. // Журнал прикладной химии. 1992. Т.65. вып.8. с.1714.
2. Михайлик О.М., Повстугар В.И., Михайлова С.С. // Журнал прикладной химии. 1992. Т.65. вып.8. с.1725.

3. Sugihara H., Tacetomi Y. // Ferrites Proc. JCF3. Kyoto. Sept.29-Oct.2, 1980. p.545.
4. Buckland A.D., Rochester C.H., Topham S.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980.V.76. p.302.
5. Husbands D.I., Tallis W., Waldsax J.C.R. // Powder Technol. 1971/72. V.5. p.31.
6. Han K.N., Healy T.W. // J. Colloid and Interface Sci. 1973. V.44. N.3. p.407.
7. Полунина И.А., Михайлова С.С. // Коллоидный журнал. 1992. Т.54. вып.5. с.200.
8. Киселев А.В., Шикалова И.В. // Журнал физической химии. 1956. Т. 30. вып.1. с.94.
9. Ярошенко Н.А., Клименко Н.А. // Коллоидный журнал. 1991. Т.53. №1. с.193.
10. Бартницкий А.Е., Клименко Н.А., Кожанов В.А. // Коллоидный журнал. 1990. Т.52. №5. с.948.
11. Husbands D.I., Tallis W., Waldsax J.C.R. // Powder Technol. 1971/72. V.5. p.31.
12. Sugihara H., Taketom J., Uehori T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V.76. p. 545-547.
13. Buckland A.D., Rochester C.H., Totham S. A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V.76. p. 302.
14. Королев В.В., Завадский А.Е., Яшкова В.И., Балмасова О.В., Железнов К.Н., Рамазанова А.Г. // Доклады АН. 1998. Т.361. № 3. с.362
15. Карякин Ю.В., Ангелов И.И.// Чистые химические вещества. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия. 1974. 408 с.
16. Королев В.В., Рамазанова А.Г., Блинов А.В. //Известия АН. Сер.хим. 2002. № 11. с.1888.
17. Завадский А.Е., Королев В.В., Яшкова В.И., Рамазанова А.Г., Кобенин В.А. //Известия вузов. Химия и хим. технология. 2000. Вып. 43. № 5. с.124
18. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел /Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. М.:Мир. 1986.
19. Трунов А.А. //Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Иваново. 1999. с.71.
20. Королев В.В., Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Балмасова О.В., Блинов А.В. // Принята к печати в «Коллоидном журнале» 2004 г.
21. Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И. // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 6. с.1140.
22. Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В. // Журнал физической химии.1998.Т.72. №12. с.2211.
23. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. с. 75, 132.
24. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. М.: Химия. 1988. с.145.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ДЕШЕВЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Кекало Е. А.

Белорусский Государственный Университет
220113 ул.Восточная, 52-372, г.Минск, Беларусь, e_mail: e_kekalo@mail.ru

Горошко Н. Н.

Белорусский Государственный Университет
220050 ул. Ленинградская, 14, лаб.517, Минск, Беларусь



Кекало Екатерина Александровна с 1998 по 2004 годы является студенткой БГУ химического факультета.



Горошко Николай Николаевич окончил БГУ в 1960 году. Работает в БГУ с 1967 года. С 1960 по 1964 годы аспирант кафедры физической химии МГУ. В 1966 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по теме «Термохимические исследования изомерных превращений некоторых бициклических углеводородов». С 1974 года избран доцентом кафедры неорганической химии БГУ. Имеет более 60 научных публикаций. В настоящее время является кандидатом химических наук, доцентом кафедры неорганической химии БГУ.

Данная работа посвящена разработке метода синтеза устойчивых дешевых магнитных жидкостей с водной дисперсионной средой.

Материал и методика

В качестве феррофазы использованы магнитные оксиды железа, получаемые аммиачным гидролизом смеси солей железа (II) и железа (III). Образующийся при гидролизе осадок отмывался методом магнитной декантации до pH 8,5-9 и пептизировался при помощи олеата триэтанолamina при температуре 60°C в жидкости-носителе (вода).

Образцы коллоидов и продукты их термообработки на воздухе исследовались методами химического количественного и рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии. Проведены также деривато-

графические исследования образцов коллоидов и измерена их намагничённость насыщения.

Результаты и их обсуждение

Полученные по предложенной методике образцы сохраняют устойчивость в течение длительного времени ($> 5-7$ лет) а также свои магнитные и пленкообразующие свойства при хранении в емкостях из темного стекла. Содержание дисперсионной фазы в образцах достигает 20-25% от массы магнитной жидкости, что сопоставимо с содержанием феррофазы в наиболее концентрированных магнитных жидкостях с неводной дисперсионной средой [1,2].

Наиболее устойчивые и концентрированные магнитные жидкости синтезированы при pH стабилизации, равной 8,5. Введение стабилизатора в осадок (с небольшим количеством воды), отмытый до pH=7, приводило к расслоению коллоида после центрифугирования с $F=4000g$. Введение же стабилизатора в сильнощелочную среду (pH=10) приводило либо к расслоению коллоида либо к образованию низкоконцентрированных систем, непригодных для получения пленок.

Большой избыток олеата ТЭА ведет к уменьшению намагничённости, что одновременно сопровождается резким повышением вязкости раствора и заметным снижением его устойчивости. Оптимальным же соотношением феррофазы и олеата ТЭА, при котором достигается высокая намагничённость, является такое, при котором отношение их масс равно 1,5-2. Полученные нами данные хорошо согласуются с литературными. Аналогичная зависимость наблюдается и при использовании в качестве стабилизатора олеата натрия [3].

Можно предположить, что для стабилизации частиц феррофазы требуется образование двойного адсорбционного слоя: первый монослой, образованный молекулами олеата ТЭА, силами химической адсорбции связывается с поверхностью коллоидных частиц таким образом, что углеводородной цепочкой олеат ориентирован «наружу»; второй адсорбционный слой формируется из молекул олеата ТЭА, гидрофилизирующих поверхность коллоидной частицы в целом. Олеиновая кислота и ТЭА, взятые в стехиометрическом соотношении не обеспечивают получение достаточно концентрированного коллоида.

Таким образом, хорошей устойчивостью обладают магнитные жидкости, у которых обеспечено оптимальное соотношение феррофазы и поверхностно-активного вещества, избыток или недостаток стабилизатора ведет к коагуляции системы, изменению ее свойств и потере устойчивости.

С целью выяснения вопроса о возможности окисления Fe_3O_4 до $\gamma-Fe_2O_3$ [4] проводился количественный и рентгенофазовый анализ.

Полученные данные говорят о том, что лишь в начальный момент времени состав дисперсионной фазы близок к стехиометрическому Fe_3O_4 . С те-

чением времени происходит окисление двухвалентного железа и магнетит переходит в маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Проведенное дериватографическое исследование показало, что основная потеря массы образца (93% от общей Δm) происходит в интервале температур 150-490°C, где наблюдаются сильные экзоэффекты с максимумами при температурах около 240, 380 и 430°C, соответствующие процессу окисления олеата ТЭА и продуктов его разложения, протекающим в этом интервале температур. Экзоэффектам предшествует слабый эндоэффект, который связан с испарением остатка воды, содержащегося в ФМЖ после их продолжительного подготовительного прогрева к дериватографическому исследованию, в процессе которого происходит удаление основной части воды. В интервале температур 520-550°C наблюдается слабый экзоэффект с максимумом при 530°C, не сопровождающийся потерей массы, который можно отнести к фазовому переходу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Данные электрономикроспического анализа говорят о том, что средний размер частиц феррофазы составляет 8-10 нм.

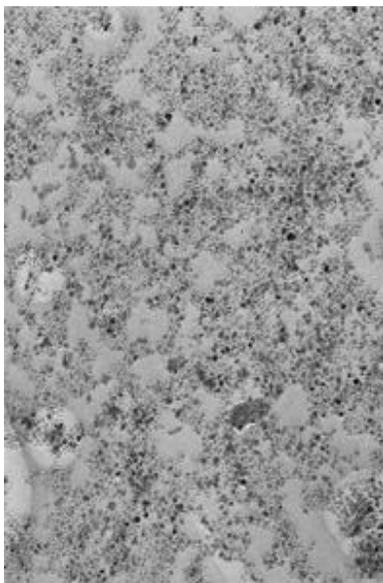


Рис. 1. Электрономикроскопический снимок полученной магнитной жидкости.
Увеличение 40000.

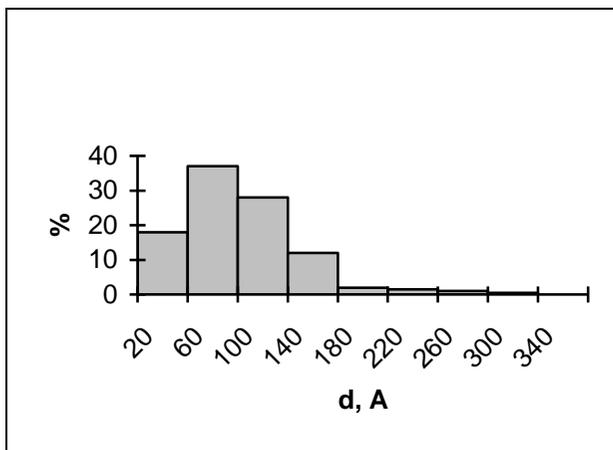


Рис. 2. Распределение частиц феррофазы по размерам

Из полученных данных о намагниченности насыщения следует, что при длительном хранении (7 лет) намагниченность образцов магнитных жидкостей уменьшается незначительно. Это связано с переходом Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, намагниченность которого ниже чем у магнетита.

Путем многократного нанесения тонких слоев полученных коллоидов и их прогрева получены пленки оксидов железа толщиной до 3-4 мкм, переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается при температурах выше 350°C .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Malchenko S.N., Goroshko N.N., Baikov M.V., Chudakov V.A. and Ermolenko V.I. – Formation of iron oxide films from stabilized magnetite sols – magnetic liquids.//Thin Solid Films, 227 (1993) pp.128-132.
2. Malchenko S.N., Goroshko N.N., Baran S.V., Ermolenko V.I. and Vitenchik T.M. Вести АН БССР, серия химических наук, №1 (1989), с.115.
3. А. с. СССР № 988047 «Магнитная жидкость на воде» - Матусевич Н.П., Рахуба В.К., Самойлов В.Б. (СССР).
4. Odenbach S. Magnetoviscous Effects in Ferrofluids, Max Planck Institut for kohlenforschung; Mulheim a.d. Ruhr; Sprinder, 2002, pp.43-49.

ЦЕПОЧЕЧНЫЕ АГРЕГАТЫ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ: ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Иванов А.О., Менделев В.С.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, E-mail: Alexey.Ivanov@usu.ru



Иванов Алексей Олегович окончил Уральский государственный университет в 1984. С 1986, он работает преподавателем и научным сотрудником в УрГУ. В 1998 им защищена докторская диссертация на тему «Фазовое расслоение магнитных жидкостей». В настоящее время он является заведующим кафедрой математической физики УрГУ, доктором физ.-мат. наук, профессором. Им опубликовано 59 научных статей, из которых 27 статьи опубликованы в зарубежных научных журналах. Исследования в области физики магнитных жидкостей неоднократно поддерживались грантами РФФИ.

Менделев Валентин Сергеевич поступил в Уральский государственный университет в 2000 году. В настоящее время закончил 4 курс математико-механического факультета.

Современный подход к описанию цепочечных агрегатов в феррожидкостях базируется на минимизационном принципе [1-3] для свободной энергии как функционала от концентрации g_n цепочечных агрегатов, содержащих n частиц. Каждая цепочка рассматривается как отдельный структурный элемент, обладающий собственными степенями свободы. Традиционно, для слабо концентрированных феррожидкостей межцепочечным взаимодействием пренебрегается, а внутри цепочек межчастичное взаимодействие учитывается только для ближайших соседей. В рамках этих предположений нами исследуется структура цепочечных агрегатов в монодисперсной феррожидкости во внешнем магнитном поле произвольной напряженности H .

Распределение цепочек по числу частиц определяется из минимизации объемной плотности свободной энергии, представляющей сумму энергии смеси идеальных газов цепочек различной длины и энергии отдельных цепочек, при соблюдении условия материального баланса:

$$F = kT \sum_{n=1}^{\infty} g_n(H) \left[\ln \frac{g_n(H)v}{e} - \ln Q_n(H) \right], \quad \sum_{n=1}^{\infty} n g_n(H) = \frac{\varphi}{v}, \quad (1)$$

и имеет вид

$$g_n(H) = p(H)^n Q_n(H)/v. \quad (2)$$

Здесь v и φ есть объем феррочастиц и их объемная концентрация, Q_n представляет собой конфигурационный интеграл цепочки, kT есть тепловая энергия, а параметр Лагранжа p определяется из условия материального баланса.

Конфигурационный интеграл Q_n гибкой цепочки вычисляется с помощью техники матриц поворота систем координат [4] и для слабых магнитных полей зависит от коэффициента корреляции K в направлениях магнитных моментов двух соседствующих в цепочке феррочастиц:

$$Q_n(\alpha) = q(0)^{n-1} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{6} \left[n + \frac{2K}{(1-K)^2} (n-1 + K^n - nK) \right] \right\}, \quad \alpha = \frac{mH}{kT}, \quad (3)$$

где m есть магнитный момент феррочастицы, α играет роль параметра Ланжевена, а величина $q(0)$ представляет собой конфигурационный интеграл дублета феррочастиц в отсутствие внешнего поля. Коэффициент корреляции K определяет среднее значение проекции одного магнитного момента на направление другого. Для феррочастиц в модели «дипольных твердых сфер» величины $q(0)$ и K зависят от значений параметра магнито-дипольного взаимодействия λ и равны [4]:

$$q(0) \approx \frac{\exp(2\lambda)}{3\lambda^3}, \quad K \approx 1 - \frac{2}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{m^2}{d^3 kT}. \quad (4)$$

Комбинация

$$\langle m_n \rangle = \sqrt{n + \frac{2K(n-1 + K^n - nK)}{(1-K)^2}}, \quad (5)$$

очевидно, имеет смысл безразмерного среднеквадратичного магнитного момента цепочки из n частиц. При высоких интенсивностях диполь-дипольного взаимодействия $\lambda \gg 1$ и коэффициентах корреляции, близких к единице ($K=1$), из (5) вытекает, что цепочка демонстрирует жесткое стержнеобразное поведение $\langle m_n \rangle = nm$, в котором полный магнитный момент цепочки равен сумме магнитных моментов всех n феррочастиц.

Для начальной магнитной восприимчивости агрегированной феррожидкости из соотношений (1-3) следует выражение:

$$\chi = \chi_L \frac{1 + p(0)K}{1 - p(0)K}, \quad \chi_L = \frac{m^2 \varphi}{3kTv} = \frac{2}{\pi} \lambda \varphi, \quad (6)$$

где χ_L есть восприимчивость Ланжевена. Концентрационная зависимость восприимчивости (6) продемонстрирована на рис. 1 в сравнении с линейным поведением восприимчивости Ланжевена $\chi_L \sim \varphi$.

В произвольном магнитном поле для конфигурационного интеграла Q_n цепочки получено следующее выражение:

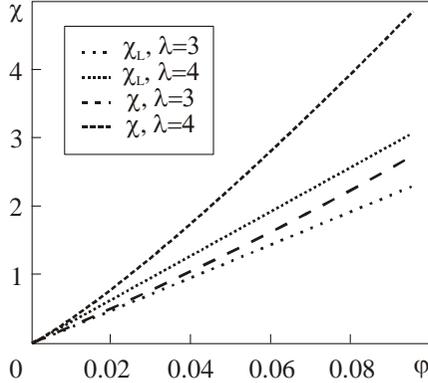


Рис. 1. Концентрационная зависимость начальной магнитной восприимчивости χ (6) в сравнении с восприимчивостью Ланжевена χ_L .

$$Q_n(H) = q(\infty)^{n-1} \frac{\sinh[\alpha(1 + \lambda B_{n-1}/2)]}{\alpha(1 + \lambda B_{n-1}/2)} \prod_{j=1}^{n-1} C_j(\alpha), \quad (7)$$

$$C_j(\alpha) = \frac{\sinh A_j}{A_j} \exp[-\lambda(1 + \alpha B_j)/2], \quad q(\infty) = \frac{\exp(2\lambda)}{3\lambda^2},$$

$$A_j = f_j \alpha + \lambda/2, \quad B_j = f_j L(A_j)/A_j, \quad L(z) = \coth z - 1/z,$$

$$f_{j+1} = 1 + \lambda f_j L(f_j \alpha + \lambda/2) / (2f_j \alpha + \lambda), \quad f_1 = 1.$$

Возникшие здесь рекуррентные коэффициенты f_i учитывают взаимные ориентационные корреляции магнитных моментов феррочастиц в цепочке, которые усиливают ориентационный отклик всего цепочечного агрегата на внешнее поле. В некотором смысле, эти рекуррентные коэффициенты определяют эффективное поле, действующее на каждый магнитный момент за счет присутствия остальных частиц в цепочке. Сравнение выражения (7) с данными численного расчета конфигурационного интеграла цепочек различной длины приведено на рис. 2 для случая $\lambda=4$. Аналитическое представление (7) хорошо согласуется с численными данными, небольшое отличие наблюдается в области слабых полей. Как и следует ожидать, значения Q_n растут с усилением поля, однако скорость роста для длинных цепочек оказывается меньше, чем для коротких. Это есть следствие очевидного факта: внутрицепочечная гибкость играет более значительную роль для длинных цепочек, нежели для коротких [3]. Необходимо отметить, что сложная рекуррентная форма (7) конфигурационного интеграла значительно упрощается в сильных полях:

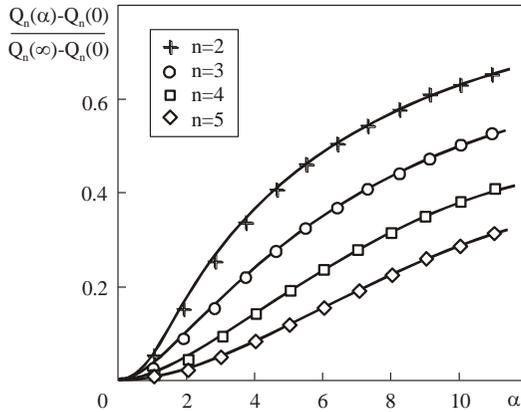


Рис. 2. Зависимость конфигурационного интеграла цепочки из n частиц от безразмерной напряженности внешнего магнитного поля для случая $\lambda=4$, кривые – выражение (7), точки – результаты численного расчета.

$$Q_n(\alpha \gg \lambda) = \left(\frac{\sinh \alpha}{\alpha} \right)^n \left[\frac{q(\infty)}{1 + \lambda/\alpha} \right]^{n-1}. \quad (8)$$

Поскольку конфигурационный интеграл представляет собой монотонно возрастающую функцию напряженности внешнего поля, то усиление поля сопровождается удлинением цепочечных агрегатов. На рис. 3 продемонстрирована полевая зависимость средней длины цепочки $\langle n \rangle$ для слабо концентрированной феррожидкости $\varphi=0.05$ с различными значениями параметра магнитодипольного взаимодействия λ .

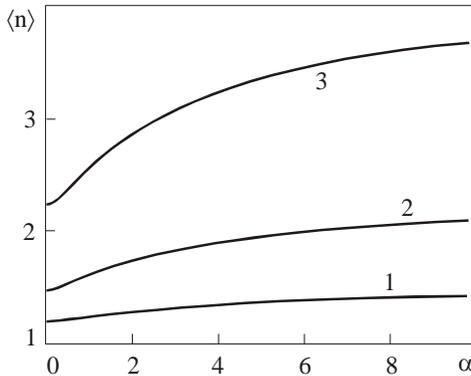


Рис. 3. Средняя длина цепочки $\langle n \rangle$ как функция безразмерной напряженности внешнего магнитного поля α ; кривые 1-3 соответствуют значениями $\lambda=3, 4, 5$.

Для описания внутренней структуры отдельной цепочки с усилением поля удобно использовать величину коэффициента корреляции $K(H)$ любого дублета феррочастиц. Во внешнем поле его поведение приближенно описывается следующей зависимостью:

$$K(H) \approx L(\alpha + \lambda/2) . \quad (9)$$

В пределе слабых полей выражение (9) совпадает с (4), а в области насыщения асимптотически стремится к единице. Последний факт свидетельствует об ослаблении внутрцепочечных флуктуаций с ростом поля. Другими словами, в сильных полях цепочки проявляют жесткое, стержнеобразное поведение.

Коррелированный ориентационный отклик цепочечных агрегатов на внешнее поле и их удлинение приводят к более быстрому росту намагниченности M агрегированной феррожидкости в сравнении с намагниченностью M_L идеального парамагнитного газа: $M_L = M_s L(\alpha)$, где $M_s = m\varphi/\nu$ есть намагниченность насыщения. Использование полученного распределения цепочек по размерам (2) в свободной энергии (1) позволяет рассчитать намагниченность в виде:

$$M(H) \equiv -\frac{\partial F}{\partial H} = kT \sum_{n=1}^{\infty} g_n(H) \frac{\partial \ln Q_n(H)}{\partial H} . \quad (10)$$

На рис. 4 продемонстрирована разница между намагниченностями M и M_L для слабо концентрированной феррожидкости $\varphi=0.05$ при различных значениях параметра магнито-дипольного взаимодействия λ (данные аналогичны рис. 3).

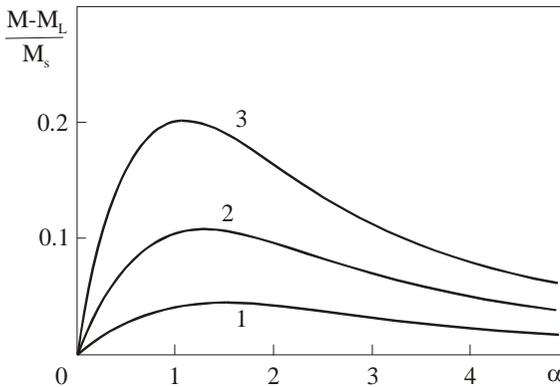


Рис. 4. Кривые намагничивания агрегированных феррожидкостей, кривые 1-3 соответствуют значениями $\lambda=3, 4, 5$. Для более ясной демонстрации эффекта представлена относительная разность $(M-M_L) / M_s$

Результаты настоящей модели показывают, что намагниченность M превосходит намагниченность Ланжевена, и максимальное расхождение приходится на область умеренных полей ($\alpha \sim 1$) и достигает 20% для параметра взаимодействия $\lambda=5$ (кривая 3, рис. 4) даже для рассматриваемой слабо концентрированной феррожидкости. Необходимо заметить, что такое расхождение получено для системы не взаимодействующих между собой цепочечных агрегатов. В реальных ситуациях превышение будет больше за счет межчастичного и межцепочечного взаимодействий. В области сильных полей разность намагниченностей убывает параболически $M - M_L \sim \alpha^{-2}$, это следует из асимптотического поведения конфигурационного интеграла (8). Другими словами, кривая намагниченности достигает значения насыщения M_s , в соответствии с законом Ланжевена $M=M_s (1-1/\alpha)$. В слабых и умеренных полях быстрый рост намагниченности агрегируемой феррожидкости обусловлен как внутрицепочечными корреляциями в направлениях магнитных моментов агрегированных феррочастиц, так и общим удлинением цепочек (см., рис. 3). В то время как в сильных полях это удлинение прекращается (рис. 3), и приближение к насыщению определяется только ориентацией отдельных магнитных моментов.

В заключение, в настоящей работе представлена аналитическая модель, описывающая равновесное удлинение не взаимодействующих между собой цепочечных агрегатов в слабо концентрированных феррожидкостях, вызванное усилением внешнего магнитного поля. Показано, что ориентационный отклик гибких, флуктуирующих цепочек на слабое магнитное поле оказывается слабее, нежели в модели жестких, стержнеобразных цепей [1]. Последнее приближение выполняется только при очень высоких интенсивностях межчастичного диполь-дипольного взаимодействия. Даже для гибких цепочечных агрегатов результаты модели демонстрируют их сильное влияние на магнито-статистические характеристики за счет взаимных внутрицепочечных корреляций магнитных моментов феррочастиц внутри цепочек.

Работа поддержана грантами РФФИ (04-02-16078, 04-02-16142 и ННИО03-02-04001), Президента РФ (МД-336.2003.02), Программы «Университеты России» (ур01.01.061), АФГИР (REC-005 ЕК-005-Х1).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A.Yu. Zubarev and L.Yu. Iskakova, J. Exp. Theor. Phys. 80 (1995) 857; A.Yu. Zubarev, J. Exp. Theor. Phys. 93 (2001) 80; A. Zubarev, in Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Applications, ed. by S. Odenbach, Springer. Berlin, 594 (2002) 143.
2. M.A. Osipov, P.I.C. Teixeira and M.M. Telo da Gama, Phys. Rev. E 54 (1996) 2597; J.M. Tavares, J.J. Weis and M.M. Telo da Gama, Phys. Rev. E 59 (1999) 4388.
3. K.I. Morozov and M.I. Shliomis, in Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Applications, ed. by S. Odenbach, Springer. Berlin, 594 (2002) 162.
4. P. Jordan, Mol. Phys. 38 (1979) 769.

СУСПЕНЗИИ ДИПОЛЬНО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ; РАВНОВЕСНАЯ СТРУКТУРА, СИММЕТРИЯ И ВЯЗКОУПРУГОСТЬ

Жуков А.В.

Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова
119992 ГСП-2 Москва, Мичуринский пр. 1
Факс (095)9390165. E-mail:az@imec.msu.ru



Жуков Александр Владимирович окончил МГУ в 1975 г. и аспирантуру МГУ в 1980 г. Кандидат физико-математических наук (1983), автор 20 научных работ. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами РФФИ.

Рассмотрим задачу об определении положений равновесия и среднего тензора напряжений при сдвиговых течениях (в постановке Стокса) для суспензии однородно намагнитченных сферических частиц диаметра $d = 2a$ с «вмороженным» магнитным дипольным моментом $\vec{m}(t)$ ($|\vec{m}| = m = const$), расположенных в узлах периодической решетки вида

$$x^i(\vec{n}, t) = X_a^i(t)n^a, \vec{n} = (n^a) - \text{целочисленный вектор, } t - \text{время} \quad (1)$$

в вязкой несжимаемой жидкости-электролите с учетом дополнительных стабилизирующих сил электростатического отталкивания частиц (теория ДЛФО [1]), в случае, когда броуновским движением можно пренебречь ($\gamma \equiv m^2 / (d^3 k_B T) \gg 1$).

Положения равновесия определяются путем минимизации энергии системы. Предполагается, что периодическая модель может служить для приближенного описания магнитных коллоидов при больших концентрациях частиц в состояниях равновесия и близких к ним, а также при малых скоростях сдвига. Предположение об одинаковой ориентации векторов \vec{m} у всех частиц оправдано при $\gamma \gg 1$, так как у периодической системы твердых сфер состояние с минимальной энергией дипольного взаимодействия является ферромагнитно упорядоченным даже в отсутствии поля [2].

Энергия взаимодействия двух частиц с дипольными моментами \vec{m}_1, \vec{m}_2 представляется в виде (U_{rep} – аппроксимация по теории [1] для близких ($\kappa h \leq 4$) слабо заряженных частиц ($\psi_0 < 25-50$ мВ))

$$U_{dip} + U_{rep} \equiv -\frac{3x^i x^j - |x|^2 \delta^{ij}}{|x|^5} m_1^i m_2^j + \frac{1}{4} \varepsilon d \psi_0^2 \ln [1 + \exp(-\kappa h)] \quad (2)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость жидкости, ψ_0 - потенциал поверхности частиц, κ^{-1} - толщина двойного слоя, $h = |x| - d$ - расстояние между поверхностями частиц. Для устойчивости суспензии с потенциалом (2) относительно коагуляции необходимо, чтобы безразмерная сила отталкивания у границы

$$F_0 \equiv \frac{1}{4} \varepsilon \kappa d \frac{\psi_0^2 / d^2}{m^2 / d^6} \geq 12 \quad (3)$$

Схема решения задачи применима для произвольных центрально-симметрических потенциалов сил отталкивания. В модели взаимодействия (2) энергия остается конечной и ограниченной снизу при $h/d \rightarrow 0$, что обеспечивает существования решения задачи о глобальном минимуме. Распределение магнитного поля в каждый момент времени определяется из решения периодической задачи магнитостатики

$$\text{rot} \vec{H} = 0, \text{div}(\vec{H} + 4\pi \vec{M}) = 0, [\vec{H}_\tau] = 0, [H_n + 4\pi M_n] = 0, \quad (4)$$

где граничные условия записываются на поверхностях частиц $|\vec{x} - \vec{x}_n| = d/2$, объемная намагниченность \vec{M} - заданная периодическая функция, определяемая по вектору \vec{m} и векторам решетки $\vec{X}_a = (X_a^i), a = 1, 2, 3$, поле \vec{H} - искомая периодическая функция. Для однозначного определения \vec{H} необходимо задать среднее по ячейке периодичности поле $\vec{H} = \langle \vec{H} \rangle$, тогда решение существует и единственно (см. [2]), при этом поле вне частиц такое же, как для точечных диполей.

Осреднение плотности свободной энергии по ячейке периодичности приводит к выражению [2]

$$\tilde{F}(\vec{X}, \vec{m}, \vec{H}) = -H^2 / 8\pi + n h_{ik}(\vec{X}) m^i m^k + n f_r(\vec{X}) \quad (5)$$

Здесь и ниже в качестве $\vec{F}, \vec{B}, \vec{H}, \vec{M}$ понимаются уже средние по ячейке значения, знаки осреднения опускаются, $\vec{M} = n \vec{m}$, n - плотность числа частиц, член f_r определяется решеточным суммированием энергии электростатического отталкивания. Матрица h_{ik} эффективно вычисляется с помощью техники суммирования Эвальда [2,3].

При заданной объемной концентрации частиц состояниям равновесия отвечает минимум \tilde{F}/n по всевозможным векторам $\vec{m}, |\vec{m}| = m$ и векторам решетки (X_a^i) с фиксированным $\det(\vec{X})$, удовлетворяющим условиям непересечения частиц: $|\vec{n}| \neq 0 \Rightarrow \min(|\vec{x}_n|) \geq d$.

Рассмотрим постановку задачи о периодической деформации решетки частиц с взаимодействием типа (2) в вязкой несжимаемой жидкости. Скорость деформации решетки e_{ik} и угловая скорость ω^k частиц в каждый момент времени определяются как

$$e_{ik} = 1/2(D_{ik} + D_{ki}), \quad dX_a^i/dt = D_k^i X_a^k, \quad dm^i/dt = \varepsilon^{ijk} \omega_j m_k \quad (6)$$

Предполагается, что в каждый момент времени скорость $v^i = D_k^i(t)x^k + v'^i$, \vec{v}' - периодическая функция и давление p удовлетворяют уравнениям Стокса и условиям прилипания на поверхностях частиц:

$$\text{div}(\vec{v}) = 0, \quad -\nabla p + \mu \Delta \vec{v} = 0, \quad v^i(x) = \varepsilon^{ijk} \omega_j x_k \quad (|x| = d) \quad (7)$$

Условие несжимаемости дает $e_{ii} = Sp(\vec{e}) = 0$. Решение задачи (7) определяется в каждый момент времени по величинам $D_{ik} - \varepsilon_{ijk} \omega^j$ и форме решетки X_a^i . Средний по ячейке тензор напряжений для системы «жидкость+частицы+поле» определяется методом Бэтчелора [4] и выражается через тензор энергии-импульса намагничивающейся среды с уравнением состояния (5) и «стресслет» $S_{ij} \equiv \int (-pg_{ik} + \mu(\nabla_i v_k + \nabla_k v_i)) n^k x_j dS$:

$$\sigma_{ij} = IT. + 2\mu e_{ij} + nS_{ij} + nX_a^j \partial(n^{-1}\tilde{F})/\partial X_a^i + (4\pi)^{-1} H_i B_j, \quad (8)$$

где $IT.$ - изотропный тензор.

Для определения движения частиц в классической постановке Бэтчелора используются условия равенства нулю суммарной силы и момента, действующих на частицу. В случае периодической решетки суммарная сила равна нулю в силу симметрии задачи, а условие равенства нулю момента принимает вид

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (9)$$

При больших объемных концентрациях частиц для решения задачи (7) можно использовать приближение смазки, в котором принимается, что при заданных D_{ik}, ω_l основной вклад в решение дают взаимодействия выделенной частицы с ее ближайшими соседями. Используя асимптотические выражения приближения смазки [5], для периодической задачи можно получить явные формулы для вычисления гидродинамического «стресслета» (8) в виде

$$\begin{aligned}
S^{ik} &= A^{ij}(\vec{X})(D_j^k - \varepsilon_{klj}\omega^l) + B_{iklm}(\vec{X})e^{lm}, \\
A_{ij} &= 2\pi\mu a^3 \sum n_i n_j \ln \frac{1}{\varepsilon}, \\
B_{iklm} &= 2\pi\mu a^3 \sum n_i n_k n_l n_m \left(\frac{7}{20} \ln \frac{1}{\varepsilon} + \frac{3}{2\varepsilon} \right)
\end{aligned} \tag{10}$$

Здесь суммирование производится только по ближайшим соседям выделенной частицы, находящейся в начале координат, для каждого из соседей с координатами центра x^i определяется единичный вектор $\mathbf{n} = \mathbf{x}/|\mathbf{x}|$ и величина $\varepsilon = (|\mathbf{x}| - d)/a$ (безразмерное расстояние между поверхностями частиц), предполагается что $\varepsilon \ll 1$.

С помощью (10) и (9) можно исключить члены вращательного типа из выражения для «стресслета»:

$$\begin{aligned}
S^{ik} &= A^{ij}(\vec{X})(e_j^k + \varepsilon_{klj}\Omega^l) + B_{iklm}(\vec{X})e^{lm}, \\
\Omega_l &= C_l^n(\vec{X})\varepsilon_{nik}(\pi^{ik} + H^i M^k + A^{ij}e_j^k), \vec{C} = (\vec{A} - Sp(\vec{A})\vec{I})^{-1},
\end{aligned} \tag{11}$$

где $\pi_{ij}(\vec{X}, \vec{m}) \equiv nX_a^j \partial(n^{-1}\vec{F}) / \partial X_a^i$. Таким образом, средний тензор напряжений суспензии (8) явно выражается через форму решетки, намагниченность и напряженность магнитного поля, а также через тензор скоростей деформации решетки e_{ij} .

Структура равновесных состояний. Для нахождения минимумов использовался метод «численного отжига». Дополнительно проверялось, действительно ли для найденной решетки ферромагнитное упорядочение магнитных моментов является состоянием с минимальной энергией. Наряду с задачей об определении решетки с минимальной энергией при заданной объемной концентрации частиц определялись решетки с минимальной энергией в расчете на одну частицу среди всех геометрически допустимых решеток твердых сфер. Такие решетки зависят от двух безразмерных параметров взаимодействия $\kappa_0 \equiv \kappa d, F_0$ (2) и определяются с точностью до твердотельных вращений. Если среднее поле $H \neq 0$, то вектор намагниченности и один из векторов решетки параллельны вектору среднего магнитного поля. Таким образом, для каждой пары параметров задачи κ_0, F_0 существует некоторое критическое значение объемной концентрации частиц $\phi_*(\kappa_0, F_0)$, соответствующее решетке с минимальной энергией. Очевидно, что для суспензий с меньшей концентрацией энергетически выгодным является агрегирование частиц, то

есть расслоение суспензии на области с малой концентрацией и агрегаты с концентрацией ϕ_* . Для более корректного описания этого явления необходимо учитывать броуновское движение для суспензии с малой концентрацией и рассмотреть термодинамику фазового перехода [6]. Концентрация $\phi = \phi_*(\kappa_0, F_0)$ растёт с ростом κ_0 и убывает с ростом F_0 .

При $F_0 = 0$ (только дипольное взаимодействие твердых сфер) получается найденная в [2], [3], [7] решетка с объемной долей частиц $\phi = 2\pi/9 \approx 0.698$ и векторами

$$d(1, 0, 0); d(1/2, \sqrt{3}/2, 0); d(1/2, 0, \sqrt{3}/2).$$

Это решетка объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) симметрии с параметрами $a = d, b = c = \sqrt{3}/2a$.

Для электрореологических жидкостей (дипольные моменты индуцированы внешним полем) образование таких решеточных структур наблюдалось экспериментально [8]. Отметим, что найденная решетка дает решение задачи о минимуме энергии решеток твердых шаров с постоянным по величине дипольным моментом, даже если ферромагнитное упорядочение априори не предполагается [2].

Для устойчивых систем с $F_0 > 12$ найденные решетки с минимальной энергией также обладают ОЦТ симметрией, если концентрация $\phi_*(\kappa_0, F_0)$ достаточно велика (при малых концентрациях приближение (2), вообще говоря, неприменимо). Это реализуется, в частности, в области $15 \leq \kappa_0 \leq 40, 12 < F_0 \leq 60$. В этой области значений параметров решение задачи о минимуме энергии при фиксированном значении концентрации показывает, что существует другое критическое значение $\phi_{\max}(\kappa_0, F_0) > \phi_*(\kappa_0, F_0)$, меньшее максимальной геометрически возможной концентрации частиц, такое, что при $\phi \geq \phi_{\max}$ наступает коагуляция частиц. Таким образом, для потенциала взаимодействия (2) равновесные состояния в виде периодической решетки физически реализуются в области концентраций $\phi_* \leq \phi < \phi_{\max}$. В частности, при $\kappa_0 = 15, F_0 = 20$ $\phi_* \approx 0.34, \phi_{\max} \approx 0.58$. Для состояний с $\phi_* < \phi < \phi_{\max}$ в рассматриваемой области существует еще одно критическое значение концентрации $\phi_{**}, \phi_* < \phi_{**} < \phi_{\max}$, соответствующее изменению симметрии решетки: при $\phi > \phi_{**}$ решетка с минимальной энергией имеет объемноцентрированную ромбическую симметрию. Аналогичное изменение симметрии наблюдалось в [3] для модели Штокмайера.

Эффективные коэффициенты вязкости, упругие модули и релаксация.

Рассмотрим при заданном \vec{H} малые возмущения положений равновесия, характеризующиеся векторами малых перемещений частиц $\vec{u}(\vec{x})$, определяющими тензоры малых деформаций $\varepsilon_{ij} = 0.5(\nabla_i u_j + \nabla_j u_i)$ и скоростей деформаций $e_{ij} = \partial \varepsilon_{ij} / \partial t$, а также малыми возмущениями вектора намагниченности $\delta \vec{M} = n \delta \vec{m}$. Предполагая $\delta \vec{M} = 0$ при $t = 0$, из уравнений (6) и (11) можно выразить $\delta \vec{M}(t)$ через \vec{H} , тензоры ε_{ij}, e_{ij} , векторы вращения и вихря скорости в интегральной форме с ядром, зависящим от времени. При $H = 0$ это дает возможность получить выражение для тензора напряжений суспензии в виде

$$\sigma^{ij} = I.T. + \eta^{ijkl} e_{kl}(t) + \lambda^{ijkl} \varepsilon_{kl}(t) + \int_0^t K^{ijkl}(t-\tau) \varepsilon_{kl}(\tau) d\tau \quad (12)$$

Структура коэффициентов в (12), включая вид ядра K^{ijkl} , определяется симметрией решетки, а их значения определяются численно с использованием главных членов разложения (10),(11). Для ОЦГ решетки $K^{ijkl}(t) = \nu \exp(-\nu t)$, $\nu = 1/\tau_R$ - вычисляемое характерное время релаксации.

Работа поддержана РФФИ (грант 04-01-00078).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Derjaguin B. A theory of interaction of particles in presence of electric double layers and the stability of lyophobic colloids and disperse systems// Acta physicochimica. URSS. 1939. V.10.N.3.p.333-346.
2. Жуков А.В. Исследование равновесия периодической системы твердых сфер с дипольным взаимодействием// Отчет Института механики МГУ. 1991. № 4004. 30 с.
3. Groh B., Dietrich S. Crystal structures and freezing of dipolar fluids // Phys.Rev. 2001.V.E63, p.021203-1-11.
4. Batchelor G.K. Stress system in a suspension of force-free particles// J.Fluid Mech.1970.V.41.Pt.3.p.545-570.
5. Зинченко А.З. Схема прямого численного моделирования сдвиговых течений высококонцентрированных суспензий//Отчет Института механики МГУ.1989. №3846. 33 с.
6. Цеберс А.О. Термодинамическая устойчивость магнитных жидкостей// Магнитная гидродинамика. 1982. №2. с.42-48.
7. Tao R., Sun J.M. Three-dimensional structure of induced electrorheological solid// Phys.Rev.Lett.1991.V.67.p.398-401.
8. Dassanayake U., Fraden S., van Blaaderen A. Structure of electrorheological fluids// J.Chem.Phys. 2000.V.112.N.8, p.3851-3858.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В.

Институт механики сплошных сред УрО РАН,
614013, Пермь, ул. Королева, 1; E-mail: pshenichnikov@icmm.ru

ВВЕДЕНИЕ

В разбавленных ферроколлоидах энергия межчастичных диполь-дипольных взаимодействий мала по сравнению с тепловой, и взаимодействие однодоменных коллоидных частиц с внешним магнитным полем играет главную роль. В этом случае равновесная восприимчивость ферроколлоида записывается в виде суперпозиции ланжевеновских функций, относящихся к различным фракциям коллоидных частиц. В слабых полях это приближение предсказывает закон Кюри для начальной восприимчивости и линейную зависимость ее от концентрации частиц:

$$\chi_L = \mu_0 \langle m^2 \rangle n / 3kT, \quad (1)$$

где $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м, m , n – магнитный момент и числовая плотность частиц соответственно, x – диаметр магнитного ядра частицы, k – постоянная Больцмана, T – температура, а квадратные скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по ансамблю частиц. Однако эксперименты [1-5] с концентрированными магнитными жидкостями, численное моделирование дипольных систем с использованием методов Монте-Карло и методов молекулярной динамики [6, 7] обнаружили сильные отклонения от формулы (1).

Простейшая из теоретических моделей, учитывающих межчастичные взаимодействия, – модель Вейсса – дает разумные результаты только в случае разбавленных растворов и в области сильных полей. Более совершенными моделями являются среднесферическое приближение [8], теория возмущений [9], разложение Борна-Майера [10] и модифицированный вариант среднего поля (МВСП) [4, 11]. В частности, согласно теории возмущений и МВСП начальная восприимчивость концентрированных магнитных жидкостей может быть представлена в виде следующего ряда по степеням χ_L [11]:

$$\chi = \chi_L (1 + \chi_L / 3 + \chi_L^2 / 144 + \dots) \quad (2)$$

В случае предельно концентрированных коллоидов формула (2) становится недостаточной, поэтому нами была предложена модифицированная формула, учитывающая поправку Хюке и Люке [10] на агрегирование частиц и поправку Каликманова [12] на высокую плотность раствора. Формула имеет вид [13]:

$$\chi = \chi_L \left[1 + I_1(\lambda) \frac{\chi_L}{3} + I_2(\varphi) \frac{\chi_L^2}{144} + \dots \right], \quad I_1(\lambda) = 1 + \frac{\lambda^2}{25} + \frac{4\lambda^4}{1225} + \dots, \quad (3)$$

$$I_2(\varphi) = \frac{17(1 - 0.93952\rho^* + 0.36714\rho^{*2})}{1 - 0.92398\rho^* + 0.23323\rho^{*2}} - 16, \quad \rho^* = \frac{6}{\pi} \varphi.$$

Здесь $\varphi = \pi d^3 n/6$ - объемная доля частиц, $\lambda = \mu_0 m^2 / 4\pi d^3 kT$ - параметр агрегирования, d - диаметр коллоидной частицы вместе с защитной оболочкой. При малых значениях λ количество агрегатов в магнитной жидкости невелико и они не влияют на намагниченность системы. В этом случае ланжевенновская восприимчивость $\chi_L = 8\lambda\varphi$ оказывается единственным безразмерным параметром, определяющим степень влияния магнитодипольных взаимодействий на равновесную намагниченность системы. Что и демонстрирует формула (2).

В данной работе новые экспериментальные данные по начальной восприимчивости высоконаполненных магнитных жидкостей с сильными межчастичными взаимодействиями используются для дополнительной проверки модифицированной формулы (3).

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах использовались коллоидные растворы магнетита в жидких углеводородах, стабилизированные олеиновой, лауриновой или стеариновой кислотами. Образцы с различным дисперсным составом получались путем разделения коллоидного магнетита на фракции, как в [14]. Средний диаметр частиц и ширина распределения частиц по размерам определялись методом магнито-гранулометрического анализа [4]. Измерения начальной восприимчивости проводились с помощью моста взаимной индуктивности [15]. Ошибка измерений не превышала 2% в случае концентрированных растворов и 0.02 единицы – в случае разбавленных. Измерения проводились в диапазоне температур от 115 до 370К. Максимальная амплитуда зондирующего поля определялась из условия малости гармоники на утроенной частоте на выходе измерительного моста. Для исключения динамических эффектов и получения равновесных значений восприимчивости частота зондирующего поля в данной работе была уменьшена до 0,1 Гц.

Для учета зависимости намагниченности насыщения M_S магнетита от температуры и теплового расширения жидкости использовалась методика, предложенная нами в [3, 16]. В данной работе предполагалось также, что уравнение, связывающее между собой параметры χ_L , λ и φ в случае монодисперсной жидкости, применимо и для полидисперсной жидкости. Это означает, что параметр агрегирования для полидисперсной жидкости по-прежнему определяется уравнением $\lambda(T) = \chi_L/8\varphi$.

Основной вклад в правую часть уравнения вносят крупные частицы, поэтому наш подход напоминает подход [17, 18] с тем, однако, отличием, что количество фракций не ограничено и нет четкой границы между отдельными фракциями.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

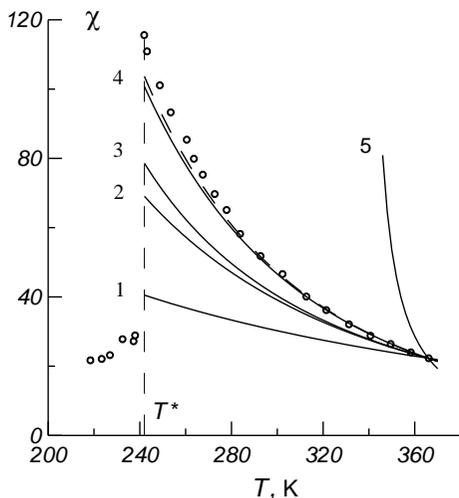


Рис. 1. Начальная восприимчивость концентрированного ферроколлоида.

1 – модель Ланжевена, 2 – формула (2), 3 – данные [10], 4 – данные [12], 5 – модель Вейсса, штриховая линия – формула (3).

Температурная зависимость восприимчивости образца с высокой концентрацией магнитной фазы приведена на рис. 1. Образец был приготовлен на основе декана (температура плавления $T_m = 243.5$ К) и коллоидного магнетита с крупными частицами (средний диаметр магнитного около 11 нм). Магнитная жидкость имела плотность $\rho = 1.96$ г/см³, вязкость в пределе малых скоростей сдвига $\eta = 1.1$ П и намагниченность насыщения $M_\infty = 108$ кА/м при температуре 20°C. Высокая плотность и большая вязкость магнитной жидкости являются очевидными следствиями высокой концентрации частиц: объемная доля магнитной фазы была равна $\phi_m = M_\infty / M_s = 0.226$, а объемная доля коллоидных частиц (0.587 с учетом немагнитного слоя и защитной оболочки из молекул олеиновой кислоты) приближалась к коэффициенту случайной плотной упаковки $\phi = 0,605$.

Хорошо заметной особенностью графика на рис. 1 является резкий скачок восприимчивости при температуре $T^* \approx 242$ К, связанный с кристаллизацией декана: температура T^* лишь незначительно отличается от температуры плавления T_m чистого декана. Кристаллизация декана вызывает блокировку вращательных степеней свободы коллоидных частиц и «выключение» броуновского механизма релаксации магнитного момента. При $T < T^*$ остается только неелевский механизм вращательной диффузии момента, связанный с поворотом маг-

нитного момента относительно тела частицы. Этот механизм, однако, не может обеспечить условие термодинамического равновесия. При $T < T^*$ система находится в состоянии, далеком от термодинамического равновесия.

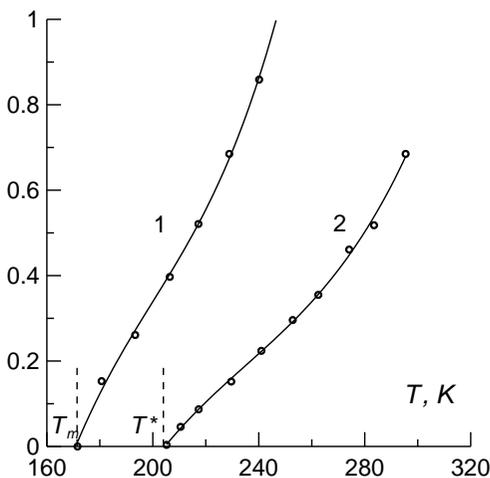


Рис. 2. Инвертированная вязкость изооктана (кривая 1) и магнитной жидкости на изооктане (2) в зависимости от температуры.

Расхождение между экспериментальными точками и теорией Ланжевена при $T > T^*$ (кривая 1), демонстрирует очень сильное влияние межчастичных взаимодействий на восприимчивость при низких температурах: ланжевенская восприимчивость меньше экспериментальных значений примерно в три раза. Использование формулы (3), соответствующей модифицированному варианту эффективного поля, уменьшает расхождение с экспериментальными данными примерно в два раза, однако оно все еще остается очень большим. Введение поправок на агрегирование частиц и на высокую плотность многократно уменьшает расхождение между экспериментальными и теоретическими результатами. Обе поправки: поправка на агрегирование частиц, учитываемая множителем $I_1(\lambda)$, и поправка на высокую плотность коллоидных частиц, учитываемая множителем $I_2(\varphi)$, оказываются существенными. Сравнение формул (3) и (4) показывает, что область применимости модифицированного варианта эффективного поля ограничена условиями $\varphi \leq 0.4$ и $\lambda \leq 2$.

Для оценки влияния жидкости-носителя на низкотемпературное поведение магнитных жидкостей мы изготовили несколько образцов на основе изооктана ($T_m = 171.4$ К). В результате температура отвердевания T^* магнитной жидкости понизилась до 204 К, но, вопреки ожиданиям, оказалась мно-

го выше T_m . Температура отвердевания магнитной жидкости определялась экспериментально из реологических опытов. В качестве температуры отвердевания образца принималась температура T^* , при которой инвертированная вязкость $1/\eta$ обращалась в нуль. Пример такого графика приведен на рис. 2. Видно, что температура отвердевания изооктана практически совпадает с температурой плавления, а температура отвердевания магнитной жидкости на изооктане примерно на 34К выше.

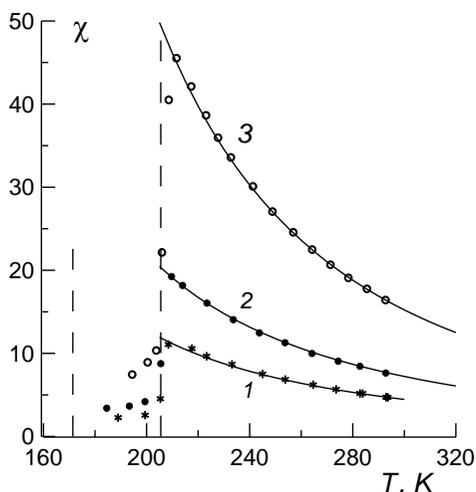


Рис. 3. Начальная восприимчивость образцов на изооктане с различной концентрацией частиц. Кривая 1 - $\varphi = 0.20$; 2 - 0.28 ; 3 - 0.42 . Сплошные линии соответствуют формуле (3), штриховые линии - температурам плавления изооктана и отвердевания магнитной жидкости.

Таким образом, существует достаточно большой интервал температур $T_m < T < T^*$, внутри которого магнитная жидкость ведет себя подобно твердому телу, хотя должна (казалось бы) сохранять текучесть, так как сохраняет текучесть жидкость-носитель. Экспериментальные данные на графике относятся к раствору с низкой концентрацией магнитной фазы (плотность раствора 1.07 г/см^3) и мелкими частицами, поэтому магнитодипольные межчастичные взаимодействия незначительны и не могли повлиять на микроструктуру коллоида. Это означает, что главную роль в отвердевании магнитной жидкости играют молекулярные силы, а не слабые магнитодипольные взаимодействия. Скорее всего, при охлаждении магнитной жидкости ниже T^* в ней образуется некая структурная сетка из коллоидных частиц, слипшихся за счет короткодействующих сил притяжения. Эти частицы теряют способность вращаться в жидкости, поэтому низкочастотная восприимчивость скачкообразно уменьшается, если частицы достаточно крупные и преобладает бро-

уновский механизм релаксации намагниченности. В опытах с ферроколлоидами, содержащими только мелкие суперпарамагнитные частицы отвердевание жидкости почти не влияло на начальную восприимчивость.

На рис. 3 приведена температурная зависимость начальной восприимчивости трех образцов с крупными частицами на основе изооктана. Эти образцы отличались друг от друга только концентрацией магнитных частиц. У всех образцов наблюдается резкое уменьшение восприимчивости (в 5 - 6 раз) при температуре T^* около 204 К. Эта серия опытов показала, что многократное уменьшение концентрации частиц (при прочих равных условиях) и соответствующее уменьшение роли магнитодипольных взаимодействий никак не повлияло на температуру, при которой наблюдается скачок восприимчивости. Она совпадает с температурой отвердевания *разбавленной* магнитной жидкости ($T^* \approx 204$ К) для всех образцов *независимо от концентрации частиц*. Это еще раз подтверждает, что магнитодипольные взаимодействия не только не являются причиной температурного пика на кривой $\chi(T)$, но и не оказывают заметного влияния на его положение. Заметим также, что формула (3) очень хорошо описывает температурную зависимость восприимчивости во всех трех случаях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33003) и, частично, при поддержке Фонда гражданских исследований и развития для стран СНГ (CRDF), грант № PE-009-0.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Диканский Ю.И., Полихрониди Н.Г., Чеканов В.В., Магнитная гидродинамика, 1981, № 3, с. 118.
2. Shliomis M.I., Pshenichnikov A.F., Morozov K.I., and Shurubor I.Yu., J. Magn. Magn. Mater., 1990, vol. 85, p. 40.
3. Pshenichnikov A.F., J. Magn. Magn. Mater. 1995, vol. 145, p. 319.
4. Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., and Lebedev A.V., J. Magn. Magn. Mater., 1996, vol. 161, p. 94.
5. Mamiya H., Nakatani I., and Furubayshy T., Phys. Rev. Lett., 2000, vol. 84, p. 6106.
6. Pshenichnikov A.F., and Mekhonoshin V.V., J. Magn. Magn. Mater., 2000, vol. 213, p. 357.
7. Wang Z., Holm C., and Muller H.W., J. Chem. Phys., 2003, vol. 119, p. 379.
8. Morozov K.I., and Lebedev A.V., J. Magn. Magn. Mater., 1990, vol. 85, p. 51.
9. Buevich Yu.A., and Ivanov A.O., Physica A, 1992, vol. 190, p. 276.
10. Huke B. and Lücke M., Phys. Rev. E, 2000, vol. 62, p. 6875.
11. Ivanov A.O. and Kuznetsova O.B., Phys. Rev. E, vol. 64, p. 041405.
12. Kalikmanov V.I., Phys. Rev. E., 1999, vol. 59, p. 4085.
13. Pshenichnikov A.F., and Lebedev A.V., J. Chem. Phys., 2003, in press.
14. Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Коллоид. журн., 1995, т. 57, № 6, с. 844.
15. Пшеничников А.Ф., Неравновесные процессы в магнитных суспензиях, Ред. М.И. Шлиомис, Свердловск, УНЦ АН СССР, 1986, с. 9.
16. Пшеничников А.Ф., Лебедев А.В., Морозов К.И., Магнитная гидродинамика, 1987, № 1, с. 37.
17. Ivanov A.O., J. Magn. Magn. Mater., 1996, vol. 154, p. 66.
18. Зубарев А.Ю., ЖЭТФ, 2001, т. 120, вып. 1(7), с. 94.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МИКРОСТРУКТУРОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Зубко Д. В., Лесникович А. И., Зубко В. И., Сицко Г. Н.,
Белорусский государственный университет 220080, г. Минск,
пр. Ф.Скорины,4. E-mail: Zubko@bsu.by

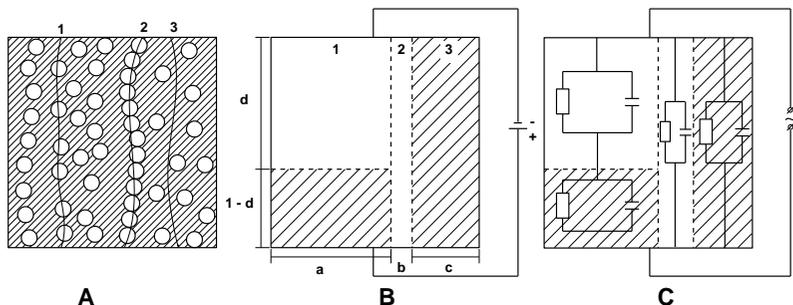
Воробьева С. А.

Учреждение Белорусского государственного университета
«НИИ физико-химических проблем» 220050, г. Минск, Ленинградская, 11.
E-mail: Vorobyova@bsu.by



Зубко Д. В. в 1996 году окончил Белорусский государственный университет, физический факультет по специальности физика. На кафедре биофизики физического факультета работает с 1997 года в должности инженера. С 2001 года работает в должности младшего научного сотрудника, а с 2003 — в должности научного сотрудника. Научным направлением является исследование электрофизических свойств жидкодисперсных систем, применительно к разработке экспресс-методов анализа их структуры и свойств. В области исследования и разработки экспресс методов анализа структуры и свойств жидкодисперсных систем опубликовано в печати 20 научных работ, в том числе 10 статей.

Экспериментальными и теоретическими исследованиями показано, что для анализа влияния факторов, определяющих в основном внутреннюю микроструктуру ферромагнитной жидкости (ФМЖ) может быть использована трехэлементная модель, которая представлена ниже на общем рисунке (А, В, С). Согласно принятой трехэлементной модели микроструктура ФМЖ рассматривается, как состоящая из трех зон. В соответствии с этим электрический ток через образец ФМЖ может протекать тремя путями (см. рис. А): 1 — последовательно через дисперсионную среду (ДС) и частицы дисперсной фазы (ДФ); 2 — через частицы в контакте друг с другом (включая при этом оболочки из поверхностно-активного вещества вокруг каждой частицы); 3 — только через дисперсионную среду. Упрощенная трехэлементная модель ФМЖ для удельной проводимости, представляющая ситуацию на рис. А показана на рис. В. Каждая зона представлена параллельной цепью (см. рис. С), состоящей из сопротивления и конденсатора. Импеданс каждой зоны определяется ее геометрическими (a , b , c , d) размерами и композиционными (диэлектрической проницаемостью (ε_r , ε_s) и удельной проводимостью (σ_r , σ_s) параметрами ДФ и ДС) ФМЖ.



Модель ферромагнитной жидкости (ФМЖ)

- A.** Схематическое представление прохождения тока через образец ФМЖ:
 1 - последовательно через дисперсионную среду и частицы;
 2 - через частицы в контакте друг с другом;
 3 - только через дисперсионную среду
- B.** Упрощенная модель для удельной проводимости, представляет ситуацию, показанную в A.
 Здесь различные зоны, представляют собой отдельные сопротивления с указанными размерами $a + b + c = 1$ см.
- C.** Расширение той же модели для свойств переменного тока при прохождении через образец ферромагнитной жидкости. Каждая зона представлена параллельной схемой сопротивления и емкости.

Полная удельная проводимость (y) для предложенной трехэлементной модели ФМЖ, может быть рассчитана элементарным анализом схемы:

Элемент 1:
$$y_1 = \left[\frac{1-d}{a\sigma_s + j\omega\varepsilon_0 a\varepsilon_s} + \frac{d}{(a\sigma_r + j\omega\varepsilon_0 a\varepsilon_r)} \right]^{-1};$$

Элемент 2:
$$y_2 = b\sigma_r + j\omega\varepsilon_0 b\varepsilon_r; \quad (1)$$

Элемент 3
$$y_3 = c\sigma_s + j\omega\varepsilon_0 c\varepsilon_s;$$

Элемент 1, 2, 3:
$$y = y_1 + y_2 + y_3 .$$

Здесь a, b, c, d — геометрические размеры, образующих зон ФМЖ; $\varepsilon_r, \varepsilon_s, \sigma_r, \sigma_s$ — диэлектрическая проницаемость и удельная электрическая проводимость дисперсной и дисперсионной фаз ФМЖ; ε_0 — электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12} \Phi$; ω — циклическая частота, $j = \sqrt{-1}$.

Разделяя действительные и мнимые части, получим выражения для диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{теор}$ и удельного сопротивления $\rho_{теор}$ для предложенной модели ФМЖ.

$$\varepsilon'_{meop.} = \frac{a}{d(1-d)S} \left[\frac{\varepsilon_r \sigma_s^2}{1-d} + \frac{\varepsilon_s \sigma_r^2}{d} + \omega^2 \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_s^2}{1-d} + \frac{\varepsilon_r^2 \varepsilon_s}{d} \right) \right] + b\varepsilon_r + c\varepsilon_s, \quad (2)$$

$$(\rho)_{meop.}^{-1} = \frac{a}{d(1-d)S} \left[\frac{\sigma_r \sigma_s^2}{1-d} + \frac{\sigma_r^2 \sigma_s}{d} + \omega^2 \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon_s^2 \sigma_r}{1-d} + \frac{\varepsilon_r^2 \sigma_s}{d} \right) \right] + b\sigma_r + c\sigma_s, \quad (3)$$

$$\text{где } S = \left(\frac{\sigma_s}{1-d} + \frac{\sigma_r}{d} \right)^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \left(\frac{\varepsilon_s}{1-d} + \frac{\varepsilon_r}{d} \right)^2. \quad (4)$$

Выражения (2) и (3) использованы для вычисления диэлектрической проницаемости и удельной электрической проводимости ФМЖ на основе турбинного масла в области частот электрического поля от 10^2 до 10^7 Гц. Для этого была разработана программа для персонального компьютера с целью оптимизации композиционных (ε_r , σ_r и ε_s , σ_s) и геометрических (a , b , c , d) параметров ФМЖ, необходимых для наилучшего соответствия между теоретическими и экспериментальными данными. Сравнение значений ε'_{meop} и ρ_{meop} ФМЖ на основе турбинного масла, рассчитанных по формулам (2) и (3) и полученных экспериментальным путем дает хорошее совпадение результатов. Проверку на адекватность полученных уравнений (2) и (3) с учетом оптимизированных геометрических и композиционных параметров для ФМЖ на основе турбинного масла осуществляли по критерию Фишера. При этом, для уравнения (2) получено, что $F_{pac.} = 2,608$; $F_T = 2,71$; дисперсия оценочного уравнения не превышает 0,0184, а для уравнения (3) — $F_{pac.} = 2,538$; $F_T = 2,71$; дисперсия оценочного уравнения не превышает 0,0188). Это позволяет использовать уравнения (2) и (3) для вычисления диэлектрической проницаемости и удельной электрической проводимости ФМЖ через ее композиционные и структурные параметры. Следовательно, микроструктура ФМЖ может контролироваться совокупностью композиционных свойств различных фаз (ε_r , ε_s , σ_r , σ_s) и гетерогенной структурой ФМЖ (a , b , c , d).

Таким образом, трехэлементная модель и данные электрических измерений могут быть использованы для разработки метода неразрушающего анализа микроструктуры ФМЖ через ее композиционные и структурные параметры и оптимизации технологии получения данных материалов с целью улучшения их эксплуатационных свойств [1, 2].

Полученные предварительные результаты по установлению взаимосвязи между микроструктурой и электрическими параметрами ферро-

магнитной жидкости послужат руководством для более детального исследования структуры и свойств высокодисперсных частиц и материалов на их основе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В. И. Зубко, А. И. Лесникович, С. А. Воробьева, Г.Н. Ситко, В. А. Коробов, В. В. Мушинский, Н. С. Собаль. Электрофизические свойства магнитной жидкости как характеристики ее важнейших параметров. // Весті НАН Беларусі.— Сер. фіз. – тех. навук. – 1998, № 4. – С. 68–72.
2. Zubko V. I., Lesnikovich A.I., Vorobyova S.A., Zubko D.V., Onoprienko T.A., Sitsko G.N. Electrophysical properties of magnetic fluids.//Magnetohydrodynamics. —2002. —Vol.38, №4.— P. 417—420.

АГРЕГИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И СЛАБОПРОВОДЯЩЕМ МАГНИТНОМ КОЛЛОИДЕ

Чеканов В.В.

Северо-Кавказский гуманитарно-технический институт
355031, г.Ставрополь, ул. Кулакова, 8, факс (8652) 943981

Ильях П.М.

Ставропольский филиал Московской государственной академии
приборостроения и информатики

355031, г.Ставрополь, ул.Кулакова, 18, факс (8652)387080

Кандаурова Н.В.

Северо-Кавказский гуманитарно-технический институт
355031, г.Ставрополь, ул. Кулакова, 8, факс (8652) 943981

Киселева Т.В.

Северо-Кавказский гуманитарно-технический институт
355031, г.Ставрополь, ул. Кулакова, 8, факс (8652) 943981

1. Известно, что с включением электрического поля в коллоидных системах происходит агрегирование частиц, обусловленное поляризационным притяжением [1]. Расчет потенциальной энергии коагулирующих частиц с учётом диполь-дипольных сил притяжения в электрическом поле был описан в работе [2]. Авторы её показали, что процесс электрофоретического осаждения суспензий может быть связан с агрегацией частиц у электрода, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием частиц.

В рамках диполь-дипольного приближения выясним основные качественные закономерности взаимодействия и агрегации слабоконцентрированной магнитной жидкости в электрическом поле

С включением электрического поля энергия свободной частицы и частицы в агрегате приобретает добавку $\xi = -\int \langle p \rangle dE$, и функция распределения агрегатов по размерам смещается. Однако, её нельзя рассчитать, пользуясь теми же предположениями, что в случае с магнитным полем [4], так как индуцированный дипольный момент нельзя вычислить по аналогии со средним магнитным моментом, пользуясь теорией Ланжевена. Между тем, от величины индуцированного дипольного момента во многом зависит процесс образования агрегатов в электрическом поле. Известно [5], что величина и знак индуцированного дипольного момента (ИДМ) зависит от свойств частицы и дисперсионной среды: диэлектрической проницаемости, проводимости и т.д. Действием электрического поля на ИДМ частицы обусловлен дипольфорез, приводящий к сближению частиц, которое при определённых условиях завершается образованием агрегата [3] Индуцированный дипольный момент в

линейной теории поляризации для не слишком сильных полей пропорционален величине поля $p = \alpha E$, где α - поляризуемость.

Для построения модели образования агрегатов в электрическом поле и вычисления ИДМ агрегатов и частиц введем так называемый эффективный эллипсоид, объём которого равен сумме объёмов частиц агрегата (для 2, 3, 4 частиц). Поскольку поляризуемость и, следовательно, ИДМ вдоль главных осей различны, поляризационное взаимодействие зависит от ориентации такого эллипса в поле.

Так как тепловое движение препятствует ориентации частиц строго по полю, их распределение следует по Больцману

$$W(\theta) = A \exp \left\{ - \int_0^\theta \frac{M(\theta)}{kT} d\theta \right\},$$

где $M(\theta)$ – вращающий момент, действующий на частицу в электрическом поле.

По определению средняя энергия равна

$$\langle U \rangle = \int_0^\pi U \cdot W(\theta) d\theta \quad (1)$$

а электрическая добавка к химическому потенциалу частицы в агрегате

$$\xi = \frac{- \int_0^E \langle p \rangle dE}{N} = \frac{\int_0^\pi U W(\theta) d\theta}{N},$$

где N – число частиц в агрегате.

В рамках нашей модели, энергия поляризационного взаимодействия $\langle U \rangle$ есть энергия диполь-дипольного взаимодействия. Оценим величину $\langle U \rangle$ - среднюю энергию для агрегата из двух (трёх, четырёх) частиц, считая его эллипсоидом.

Энергия проводящей частицы в электрическом поле [5]

$$U = \vec{P} \cdot \vec{E} = a^3 \cdot \vec{E}^2,$$

где a - радиус частицы ($a = 60 \text{ \AA}$)

Во внешнем поле \vec{E} энергия двух взаимодействующих диполей складывается из энергий диполей U_1 и U_2 и энергии взаимодействия $U_{вз}$

При максимально допустимой напряженности поля $E \sim 100$ ед.СГС (3×10^5 В/м) $U = 4 \times 10^{-15}$ эрг. Для ориентации диполей параллельно полю спра-

ведлива формула $U_{\parallel} = U - \frac{p}{\epsilon r^3}$. И для ориентации диполей перпендикулярно полю $U_{\perp} = U + \frac{2p}{\epsilon r^3}$.

Энергия взаимодействия U равна $U_{\text{вз}} = -\frac{p^2}{\epsilon r^3}$. По расчетам $U_{\text{вз}} = 0,5 \cdot 10^{-15}$ эрг. Таким образом, энергия эквивалентного эллипсоида из двух частиц при ориентации параллельной полю равна $5 \cdot 10^{-15}$ эрг, при ориентации, перпендикулярной полю $3,5 \cdot 10^{-15}$ эрг.

Средняя энергия агрегата из двух частиц, вычисленная по формуле (1) составила $4,3 \cdot 10^{-15}$ эрг.

По оценкам энергии U , приобретаемой частицами в электрическом поле, видно, что для частиц радиуса 60 ангстрем даже в максимально допустимом электрическом поле (~ 100 ед.СГС) энергия двух взаимодействующих диполей гораздо меньше (по крайней мере в 10 раз) энергии теплового движения kT . Это означает, что реально существующие в МЖ частицы приобретают ИДМ меньший, чем необходим для агрегации. Кроме того, поскольку частицы, сомкнувшись в агрегат, плотно прилегают друг к другу, невозможен корректный расчёт поляризационного взаимодействия без мультипольного приближения, поскольку отталкивание заряженных частиц возникает при перекрытии их двойного слоя (ДС) и быстро (по экспоненциальному закону) убывает с увеличением расстояния между частицами. В той области малых расстояний, где отталкивание наиболее существенно, диполь-дипольное приближение (справедливое для больших расстояний) даёт искажённую величину вклада поляризационного взаимодействия в полную энергию, что и обуславливает необходимость мультипольного расчёта. Однако, по расчётам, и мультипольное приближение даёт значение энергии поляризационного взаимодействия гораздо меньше kT . Таким образом, из приведённых расчётов следует, что ИДМ частицы в магнитной жидкости не может способствовать агрегированию в электрическом поле.

2. Экспериментально наблюдалось образование агрегатов в МЖ с включением постоянного электрического поля. Если не требуется измерить размер агрегатов, а только их изменение, достаточно измерить анизотропию рассеяния, то есть измерить разность интенсивности рассеянного света в параллельном и перпендикулярном поле к плоскости падения луча [6].

Для определения влияния воздействия электрического поля на образование агрегатов использовали метод анизотропного рассеяния. При величине поля $\sim 10^5$ В/м, когда образуются агрегаты, в жидкости наблюдается конвекция и анизотропия рассеяния выражена гораздо слабее, поэтому чтобы опре-

делить влияние электрического поля на порог образования агрегатов поступали следующим образом: вначале определяли порог образования агрегатов только в магнитном поле, для чего кювету с МЖ помещали в постоянное магнитное поле и измеряли разность интенсивности рассеянного света вдоль и перпендикулярно к полю в зависимости от \vec{H} . В этом случае ФЭУ устанавливается под углом 10° к падающему лучу так, чтобы рассеянные лучи, падающие на ФЭУ, лежали во взаимно перпендикулярных областях. При включении магнитного поля в жидкости, в которой образуются агрегаты, интенсивность по разным направлениям изменяется до 1000 (в относительных единицах), что легко фиксируется. При достижении полем \vec{H} критического значения $\vec{H}_{кр}$, при котором образуются крупные агрегаты, наблюдалось значительное увеличение анизотропии рассеяния, характеризуемое величиной $i = i(H)$. Экспериментально определяли $\vec{H}_{кр}$ (см. кривую 1 на рис 1), затем заменяли образец на аналогичный, включали постоянное электрическое поле, благодаря воздействию которого образовывались агрегаты, потом электрическое поле выключали и воздействовали на этот же образец магнитным полем. Было обнаружено, что действие постоянного электрического поля способствует образованию агрегатов и $\vec{H}_{кр}$ значительно уменьшается (кривые 4 а, б, в на рис. 1 получены для тех же трёх образцов жидкости).

Объектом исследования была сильно разбавленная магнитная жидкость ($c \sim 0,001\%$), поэтому взаимодействие между частицами не учитывалось.

Учитывая, что ИДМ частицы, как было показано, гораздо меньше кТ, можно предположить, что причина агрегирования – образование объёмного заряда вблизи частиц, что возможно только в постоянном или медленно меняющемся (характерное время изменения T меньше максвелл-вагнеровского времени $\tau = \varepsilon \varepsilon_0 \rho$) электрическом поле.

Сравнение показывает, что дипольный момент частицы в слабопроводящей жидкости в постоянном поле превосходит дипольный момент частицы в диэлектрике [5]:

$$\frac{d_{\text{слабопров}}}{d_{\text{диэлектрик}}} \approx 2 \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E_0}{F c_0^{+-} a} \approx 10^3$$

где $a = 10^{-8}$ м – радиус частицы c^{+-} – концентрация ионов, рассчитанная по проводимости, F – постоянная Фарадея, $E_0 \approx 10^5$ В/м.

Это указывает на возможность смещения кривой распределения агрегатов по размерам в сторону значительного укрупнения

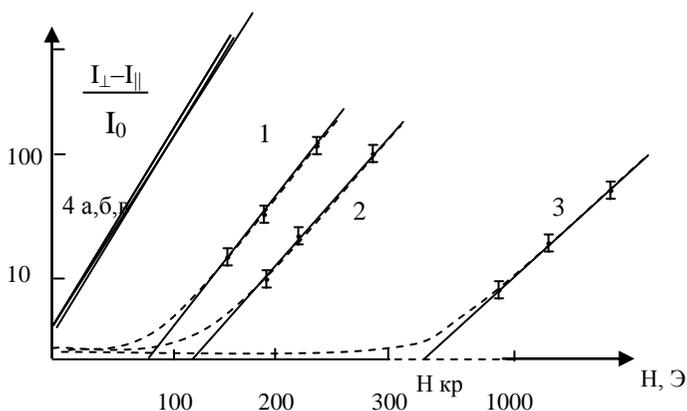


Рис.1. Результаты изменения анизотропии рассеяния света в магнитном поле для трёх образцов жидкости ($\epsilon \sim 10^{-4} \cdot 10^{-5}$), хранящейся в течение нескольких месяцев после разбавления

Переменное поле промышленной частоты (50 Гц) напряженностью $E \sim 100$ ед.СГС (3×10^5 В/м) не привело к изменению порога анизотропии рассеяния. В исследуемых образцах ($\epsilon \approx 0,005\%$) удельное сопротивление $\rho \approx 10^{11}$ Ом·м. В этом случае максвелл-вагнеровское время $\tau = \epsilon \epsilon_0 \rho \approx 2$ гораздо меньше периода изменения электрического поля (0,02 с). Поэтому для этой частоты исследуемые образцы магнитной жидкости можно считать диэлектриком. В них экспериментально не наблюдалось изменение анизотропии рассеяния, т.е. функция распределения агрегатов по размерам не смещается.

Таким образом, и экспериментально, и из расчётов следует вывод, что причиной образования агрегатов в магнитной жидкости при воздействии постоянного электрического поля является индуцированный вблизи частиц объёмный заряд. Но следует подчеркнуть, что применение теории гетерофазных флуктуаций для равновесных процессов (для диэлектриков) для неравновесных процессов с учётом тока проводимости требует дополнительного обоснования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Efremov I.F. Periodic colloid structures. // Surface and colloid science. – Ed. By E. Matijevic. – New York: Wiley 1975. – vol 8, ch.2. – P.3-19.
2. Усыряев О.Г., Лавров И.С., Ефремов И.Ф. О роли поляризационного взаимодействия в процессе электрофоретического осаждения. // коллоид журн.- 1966, 28. - №4. – С.596-601.
3. Шиллов В.Н., Эстрела-Льопис В.Р. Теория движения сферических частиц суспензии в неоднородном электрическом поле. // Поверхностные явления в тонких пленках и дисперсных системах. – М.: Наука, 1972. – С.115-131.
4. Кандаурова Н.В., Чеканов В.В. Модель цепочечных агрегатов в магнитном поле. Сборник научных трудов СевКавГТУ серия «физико-химическая», 1999 г., с. 77-80
5. С.С.Духин, В.Р. Эстрела-Льопис, З.К. Жолковский Электроповерхностные явления и электрофильтрация. Киев «Наукова думка» 1985, 285 с.
6. Чеканов В.В. – Возникновение агрегатов как фазовый переход в магнитных коллоидах. // Физические свойства магнитных жидкостей. – Свердловск: УНЦ, АН СССР. – 1983. – С.42-49.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ПО ПОЛЯРИЗАЦИИ ОТРАЖЕННОГО СВЕТА

Чеканов В.В.

Ставропольский государственный университет
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;
E-mail: fmf@stavs.ru

Бондаренко Е.А.

Ставропольский государственный университет
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033;
E-mail: fmf@stavs.ru

Дискаева Е.Н.

Ставропольский государственный университет
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Факс: (8652)354033.
E-mail: fmf@stavs.ru



Чеканов Владимир Васильевич в 1986 г. защитил докторскую диссертацию «Магнетизм малых частиц и их взаимодействие в магнитных коллоидах». В настоящее время является профессором кафедры общей физики, научным руководителем научной школы «Физика магнитных жидкостей» в СГУ. Имеет более 200 научных публикаций, 30 авторских свидетельств на изобретения и 1 патент. Руководитель гранта по программе «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» (№ УР.01.01.069.).



Бондаренко Елена Александровна окончила СГУ в 1990 году. В 2001 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук на тему: «Формирование многослойной структуры магнитной жидкости в приэлектродной области». В настоящее время работает доцентом кафедры общей физики СГУ. Автор 35 научных работ, имеет 2 патента на изобретение. Исполнитель гранта № УР.01.01.069.



Дискаева Елена Николаевна окончила СГУ в 2003 году. В настоящее время является аспиранткой каф. общей физики. Область научных интересов: электрооптические методы исследования слоистых структур. Имеет 2 научные публикации.

Работа посвящена определению свойств приэлектродного слоя магнитной жидкости, образующегося в электрофоретической ячейке в постоянном электрическом поле.

Как показано [1], под действием электрического поля, вблизи электродов ячейки заполненной слабопроводящей жидкостью (МЖ типа «магнетит в керосине» с олеиновой кислотой в роли ПАВ), образуется объемный заряд. Вследствие двойного электрофореза дисперсные частицы движутся в объемном заряде к ближайшему электроду, образуя вблизи него слой с концентрацией порядка 30 - 35 об. %. Это соответствует слою представляющему собой плотную упаковку частиц с защитным слоем. Частицы не перезаряжаются на электродах благодаря структурно-механическому барьеру, эквивалентная проводимость которого гораздо ниже эквивалентной проводимости жидкости в объеме ячейки.

О строении данной структуры существует несколько точек зрения. Так в работе [1] показано, что структурно-механический барьер состоит из молекул олеиновой кислоты, адсорбированных на поверхности электрода. Толщина барьера равна удвоенной длине молекул олеиновой кислоты, порядка 30 – 50 нм. В работе [2] предполагается, что барьер представляет собой раствор олеиновой кислоты в керосине, толщина которого увеличивается при увеличении внешнего напряжения. Также существуют разногласия в вопросе о возможности представления концентрированного слоя МЖ сплошной средой, так как в ряде работ [3,4] показано, что в этом слое в электрическом поле наблюдается образование различных структур.

В связи с этим возникла необходимость уточнить свойства приэлектродной области магнитной жидкости в электрическом поле. Экспериментальное изучение было основано на анализе изменения эллипса поляризации света, отраженного от приэлектродной области МЖ и электрических характеристик ячейки при одних и тех же внешних условиях.

Для исследования поляризации света, отраженного от приэлектродного слоя ячейки с МЖ выбрана нулевая схема с ручным управлением для работы в отраженном свете (К2Р), в которой при фиксированном поляризаторе компенсатор, установлен после образца [5]. Выбор обусловлен тем, что в нулевых схемах нет необходимости знать световую характеристику фотодетектора, отсутствуют жесткие требования к стабильности источника и при этом азимуты поляризующих элементов могут быть определены с высокой точностью. Общая схема К2Р предпочтительна при изучении слабых отражений, из-за возможности задавать определенную эллиптичность падающего света.

Непосредственно измеряемыми величинами для данной схемы служат азимуты анализатора и компенсатора в положении гашения. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

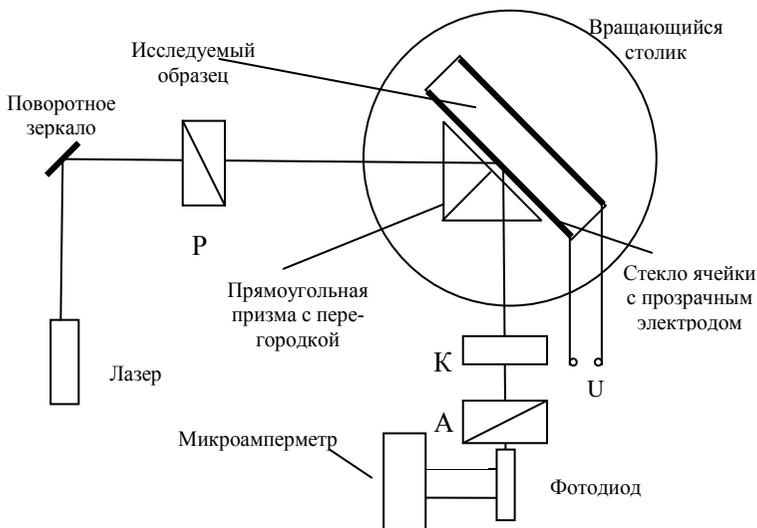


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В качестве источника света используется гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda = 636 \text{ нм}$. Поляризатор P представляет собой призму Глана, анализатор A - призму Аренса. Компенсатором K является четвертьволновая пластинка. Основные оптические элементы схемы – анализатор и компенсатор – вмонтированы в градуированные металлические лимбы, что дает возможность реально производить отсчеты углов поворота анализатора и компенсатора с точностью до нескольких угловых минут. После прохождения всех поляризующих элементов луч света падает на фотодиод с рабочей поверхностью $S \approx 2 \text{ см}^2$, сигнал, с которого измеряется микроамперметром $\Phi-195$.

Объект исследования представляет собой электрофоретическую ячейку [1] с МЖ. Исследовались МЖ с объемной концентрацией 2,5, 8,5, 21 %. Для создания электрического поля на электроды подается постоянное напряжение U(0-140В). После поляризатора, падающий луч становится плоско поляризованным с ориентацией 45° к плоскости падения. Затем плоско-поляризованный свет падает на поверхность ячейки. Угол падения луча контролируется параметрами призмы с точностью 3 угл. минуты. При выключенном внешнем поле вращением анализатора и компенсатора добивались минимума пропускания отраженного света, отмечая соответствующие значения углов A_0 и K_0 .

После включения электрического поля на микроамперметре наблюдается постепенное увеличение фототока, что соответствует просветлению поля зрения. Поворотом анализатора и компенсатора снова добивались минимальной

интенсивности света на выходе. Соответствующие значения углов поворота анализатора и компенсатора обозначим A_n и K_n . Кроме азимутов анализатора и компенсатора, измеряли непосредственное изменение интенсивности отраженного луча, закомпенсированного в условиях отсутствия внешнего поля.

Для анализа света, отраженного от электрофоретической ячейки в электрическом поле, может быть использовано несколько моделей. Использование призмы с перегородкой в экспериментальной установке позволяло предста-

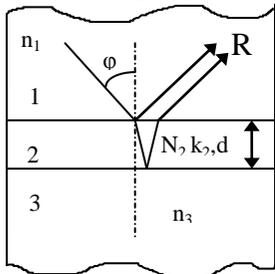


Рис. 2.

вить отражение от стекла с напыленным электродом, как модель однослойной пленки, расположенной между полубесконечной средой (стекло) и полубесконечной подложкой с изменяющейся толщиной (сильноконцентрированная МЖ). Предполагается, что пленка является плоскопараллельной, и все элементы системы однородны и оптически изотропны. При этом принимается, что оптические свойства постоянны внутри каждого слоя структуры и что они скачком изменяются на резких границах между средами.

Для данной системы комплексные амплитудные коэффициенты отражения имеют вид

$$R_P = \frac{R_P 12 + R_P 23 e^{-2i\beta_1} + R_P 12 \cdot R_P 23 \cdot R_P 34 e^{-2i\beta_2} + R_P 34 e^{-2i(\beta_1 + \beta_2)}}{1 + R_P 12 R_P 23 e^{-2i\beta_1} + R_P 23 \cdot R_P 34 e^{-2i\beta_2} + R_P 12 \cdot R_P 34 e^{-2i(\beta_1 + \beta_2)}}$$

$$R_S = \frac{R_S 12 + R_S 23 e^{-2i\beta_1} + R_S 12 \cdot R_S 23 \cdot R_S 34 e^{-2i\beta_2} + R_S 34 e^{-2i(\beta_1 + \beta_2)}}{1 + R_S 12 R_S 23 e^{-2i\beta_1} + R_S 23 \cdot R_S 34 e^{-2i\beta_2} + R_S 12 \cdot R_S 34 e^{-2i(\beta_1 + \beta_2)}}$$

Здесь $R_S 12$, $R_P 12$, $R_S 23$, $R_P 23$, $R_S 34$, $R_P 34$ - коэффициенты Френеля соответствующих границ раздела для р- и s-поляризации;

$$\beta_1 = \frac{2\pi N_2}{\lambda} d_2 \cos \varphi_2, \quad \beta_2 = \frac{2\pi N_3}{\lambda} d_3 \cos \varphi_3.$$

Основные параметры моделируемой системы оставались неизменными. Каждый слой имеет свое значение комплексного показателя преломления [2], показатель преломления электрода равен $N_2 = 2,2 + 0,004i$, а приэлектродного слоя МЖ - $N_3 = 1,83 + 0,016i$.

Результаты расчета отражательной способности указанной двухслойной структуры в зависимости от изменения толщины полубесконечной подложки показали, что первый максимум относительной интенсивности отраженного света достигается при толщине этого слоя $\approx 10^{-7}$ м.

Эксперименты показали, что для всех изученных концентраций МЖ, углов падения, и рассмотренных расстояний между электродами ячейки, зависимости углов А и К и интенсивности отраженного света от напряжения кор-

релируют между собой (рис. 3., 4.). На обоих графиках наблюдается характерный максимум, соответствующий напряжению 15-20 В, и участок «насыщения» - $U > 50$ В. Отраженный сигнал для напряжений 0-50 В являлся устойчивым и полностью компенсировался с помощью компенсатора и анализатора, при $U > 50$ В устойчивость пропадает.

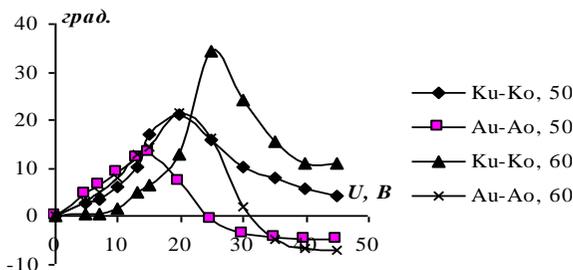


Рис. 3. Зависимости изменения азимуты анализатора и компенсатора от напряжения на ячейке для углов падения 50 и 60 град.

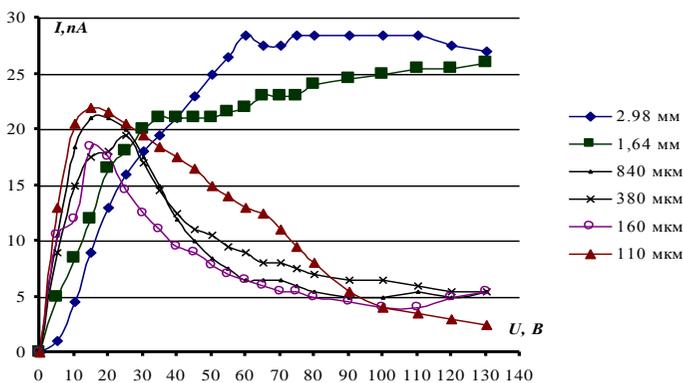


Рис. 4. Зависимости относительной интенсивности отраженного света от напряжения на электродах для различной толщины слоя МЖ с объемной концентрацией 2,5 %

Для оценки средней проводимости приэлектродного слоя в первом приближении считали, что процессы у обоих электродов одинаковы, т.е. одинаковы образующиеся слои. В этом случае ячейку можно представить участком цепи, состоящем из трех последовательно соединенных сопротивлений: $2R_{сл}$ – два приэлектродных слоя, $R_{об}$ – слой в объеме ячейки. Считая, что для МЖ данной концентрации проводимость в объеме постоянна для различных расстояний между электродами, а эквивалентное сопротивление ячейки опре-

деляется линейным законом Ома по вольт-амперной характеристике, оценены средние удельные проводимости приэлектродного слоя $\sigma_{\text{сл}}$ и жидкости в объеме $\sigma_{\text{об}}$. Оценки показали: $\sigma_{\text{об}} \approx 10^{-7} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$, что соответствует значениям, полученным при измерении проводимости на частотах 100 Гц и 1 кГц, $\sigma_{\text{сл}} \approx 10^{-10} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$ для толщины 10^{-7} м (см. модель). Если считать, что проводимость приэлектродного слоя в простейшем случае линейно зависит от толщины, то все напряжение падает на структурно- механическом барьере толщиной 30-50 нм, что соответствует напряженности поля $E \approx 10^7 \div 10^9$ В/м ($U=1 \div 50$ В).

Таким образом, можно сделать вывод о существовании структурно механического барьера с проводимостью порядка $10^{-10} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$, при толщине $5 \cdot 10^{-8}$ м и о правомерности представления концентрированного слоя МЖ сплошной средой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чеканов В.В., Кандаурова Н.В., Бондаренко Е.А. Математическое моделирование взаимодействия слоя коллоидных частиц, покрытых оболочкой, с электродами// Материалы Всероссийской научной конференции «Математическое моделирование в научных исследованиях», Ставрополь, 2000. – С. 227 – 231.
2. Чеканов В.В., Кандаурова Н.В., Мараховский А.С. Формирование слоистой структуры МЖ в приэлектродной области под действием электрического поля// Сб. науч. тр. «10 юбилейная международная конфер. по магнитным жидкостям», Плес, 2002. – С. 92-98.
3. Диканский Ю.И., Нечаева О.А. Структурная самоорганизация в тонком слое магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях// Сб. науч. тр. «10 юбилейная международная конфер. по магнитным жидкостям», Плес, 2002. – С. 270-276.
4. Аверьянов П.В., Кожевников В.М., Морозова Т.Ф. Структурирование приповерхностных областей слоя магнитной жидкости в электрическом и магнитном полях// Сб. науч. тр. «10 юбилейная международная конфер. по магнитным жидкостям», Плес, 2002. – С. 187-194.
5. Ржанов А.В. и др. Основы эллипсометрии. – Новосибирск: Наука, 1978. – с. 203.

РАССЕЯНИЕ СВЕТА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТЬЮ В СКРЕЩЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

Падалка В.В.

Ставропольский государственный университет
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина 1; E-mail: fmf@stavsu.ru

Ерин К.В.

Ставропольский государственный университет
355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина 1; E-mail: exiton@inbox.ru



Падалка Виталий Васильевич окончил СГПИ в 1970 году. Работает в СГПИ, а затем СГУ, с 1971 г. В 1976-1979 гг. аспирант кафедры теоретической физики МГПИ им. В.И. Ленина. В 1988 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. С 1990 г. - доцент кафедры общей физики СГУ. В 1993 г. избран деканом физико-математического факультета. 9 июля 2004 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Автор более 70 научных работ.



Ерин Константин Валерьевич окончил СГУ в 1998 году. В 1998-2001 гг. аспирант кафедры общей физики Ставропольского государственного университета. В 2001 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. В настоящее время работает доцентом кафедры общей физики. Автор 30 научных работ.

Исследования макромолекулярных и коллоидных систем методами рассеяния света представляют собой мощный инструмент для получения информации о характеристиках взвешенных в жидкости частиц [1]. Среди методов светорассеяния выделяют статическое светорассеяние (измерение индикатрисы) и рассеяние при воздействии на коллоидный или макромолекулярный раствор внешнего поля. В конце XX века эти методы были дополнены еще одним методом – динамическим или квазиупругим рассеянием света. Этот метод позволяет изучать броуновское движение частиц путем анализа флуктуаций интенсивности рассеянного света (отсюда еще одно название метода – спектроскопия флуктуаций интенсивности) и получать информацию о размерах и форме этих частиц [2].

Ранее нами уже сообщались [3,4] предварительные результаты исследования магнитных жидкостей методами рассеяния света. В [3] впервые обнаружено рассеяние света в разбавленных магнитных жидкостях в переменном и импульсном электрическом поле. Используемая в этих опытах экспериментальная установка для исследования рассеяния света в постоянных переменных

и импульсных электрическом и магнитном полях была описана в [4]. Обработка экспериментальных данных показала, что рассеяние света в исследованных жидкостях определяется в основном агрегатами (кластерами) частиц с размерами порядка 100-200 нм. В работе [5] произведено исследование магнитных жидкостей на типа магнетит в керосине с объемной концентрацией твердой фазы порядка 10^{-2} об. % методами статического и динамического рассеяния света. Исследование индикатрис рассеяния поляризованного и неполяризованного света показало, что характер рассеяния в отсутствие внешних полей мало отличается от рэлеевского. В этой же работе мы привели результаты исследования магнитной жидкости методом динамического рассеяния света как при воздействии постоянных электрического и магнитного полей, так и в их отсутствие. Рассчитанный по данным динамического рассеяния света гидродинамический размер агрегатов частиц в отсутствие поля составил около 100 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными по рассеянию и двойному лучепреломлению в импульсных электрическом и магнитном полях. Также было обнаружено, что сравнительно длительное воздействие (порядка нескольких минут) постоянного электрического поля на свежеприготовленную магнитную жидкость приводит к резкому увеличению агрегатов до микронных размеров, что подтверждается наблюдениями в оптический микроскоп.

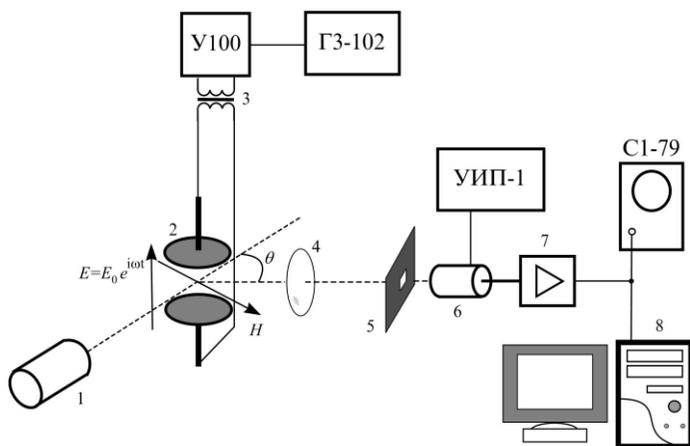


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В настоящей работе мы приводим результаты исследования рассеяния света в разбавленной магнитной жидкости при воздействии скрещенных электрического и магнитного полей.

Образец для исследований представлял собой магнитный коллоид типа Fe_3O_4 в керосине, стабилизированный олеиновой кислотой, с объемной кон-

центрацией твердой фазы 0,05 объемных %. Экспериментальная установка изображена на рис. 1. Источником света 1 являлся гелий-неоновый лазер ГН-2П (мощность 2 мВт, 100% линейная поляризация, производство ОАО «Плазма», Россия). Исследуемый образец помещался в цилиндрическую кювету с вмонтированными в нее латунными электродами 2. Расстояние между электродами 3 мм. Горизонтальное магнитное поле (5–30 Э) создавалось катушками Гельмгольца (на схеме не показаны). Для создания переменного электрического поля электроды подключались к высоковольтному повышающему трансформатору 3, первичная обмотка которого питалась электрическим током от генератора ГЗ-102 через усилитель У100. Свет, рассеянный на заданный угол θ , диафрагмировался при помощи ирисовой диафрагмы. Изображение светового луча в кювете при помощи линзы 4 проецировалось на щель 5, вплотную к которой располагался фотокатод 6 фотоэлектронного умножителя ФЭУ-27. Сигнал, пропорциональный интенсивности рассеянного света, через измерительный усилитель М60Т 7 с полосой частот 1 Гц–100 кГц подавался либо на осциллограф С1-79, либо на анализатор спектров СК4-56, либо на аналого-цифровой преобразователь 8 ЛА-70М4 (частота дискретизации до 14,3 кГц, производство ОАО «Руднев-Шиляев», Россия). Использование нескольких приборов позволяло производить измерение амплитуды сигнала светорассеяния, сдвига фаз между интенсивностью рассеяния света и приложенным переменным полем, запись частотного спектра фототока, а также вычисление автокорреляционной функции динамического рассеяния света. Частотный спектр фототока может записываться как при установке дискретных частот при помощи анализатора спектров, так и программно с использованием алгоритма быстрого преобразования Фурье по выборкам из 128–8192 значений исследуемого сигнала с последующим усреднением до 1000 спектров.

Воздействие на исследуемую жидкость постоянным электрическим полем приводит к изменению интенсивности рассеянного света, однако регистрация этих изменений затруднена из-за малой их величины по сравнению с фоном рассеяния и резких изменений интенсивности рассеянного света под действием возникающих электрогидродинамических течений. Применение переменного электрического поля позволяет существенно увеличить точность эксперимента, т.к. от постоянного фона легко избавиться при помощи простых радиотехнических методов, а интенсивность электрогидродинамических течений в переменном поле невелика. При воздействии переменного электрического поля с частотой f изменение интенсивности рассеянного света происходит с удвоенной частотой $2f$, т.е. рассеяние света во внешнем поле является так называемым «четным» эффектом. На рис. 2 изображен частотный спектр интенсивности рассеянного на угол 45° света при воздействии электрического поля с частотой $f=65$ Гц и эффективной напряженностью 1 МВ/м. Отчетливо наблюдается максимум на частоте $2f=130$ Гц, а также небольшой максимум на частоте $4f=260$ Гц.

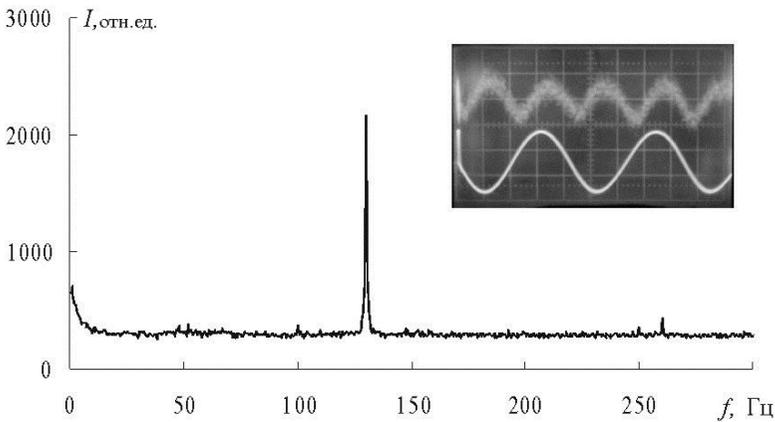


Рис. 2. Спектр интенсивности рассеянного света (в верхнем углу фотография экрана осциллографа – верхний луч - сигнал, пропорциональны интенсивности, нижний – электрическому полю)

Наличие в спектре изменения интенсивности света гармонической составляющей с частотой $4f$ (260 Гц) говорит о некоторой несинусоидальности исследуемого сигнала, что можно легко заменить по приведенной на рис. 2 фотографии экрана осциллографа, причем с увеличением величины поля амплитуда составляющей с частотой $4f$ значительно увеличивается (при увеличении поля в 3 раза, амплитуда этой гармоники возрастает в 10 раз). Причиной этой несинусоидальности может быть нелинейный характер зависимости изменения интенсивности рассеянного света от напряженности электрического поля. При исследовании зависимости амплитуды сигнала рассеяния света от напряженности электрического поля такая нелинейность действительно была обнаружена.

При одновременном действии переменного электрического и постоянного магнитного полей амплитуда основной гармоники ($2f$) изменения интенсивности света меняется. В случае соосной конфигурации полей воздействие магнитного поля монотонно увеличивает амплитуду изменения интенсивности света. В случае же скрещенной ориентации электрического и магнитного полей при некотором соотношении напряженностей полей амплитуда основной гармоники изменения интенсивности рассеянного света достигает минимального значения, а при дальнейшем увеличении величины магнитного поля (при неизменном электрическом) начинает расти. Иными словами, в рассеянии света магнитной жидкостью наблюдается эффект «компенсации» изменений интенсивности рассеяния в скрещенных электрическом и магнитном полях. Аналогичный эффект в явлении двойного лучепреломления был уже обнаружен ранее [6].

Представленные результаты свидетельствуют о том, что в скрещенных электрическом и магнитном полях магнитные и механические вращательные степени свободы суперпарамагнитных частиц оказываются связанными, как это следует из теории, представленной в работе [7].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jennings B.R. Introduction to modern electro-optics // *Molecular Electro-Optic properties of Macromolecules and Colloid in Solution* / Ed. by S. Krause. - New-York – London: Plum Press, 1981. – P. 81.
2. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Ленинград: Наука, 1986. – 260 с.
3. Yerin S.V., Padalka V.V. The light scattering by clusters of magnetic particles in electric and magnetic fields // *Abstracts of International workshop on recent advances in nanotechnology of magnetic fluids*. – New Delhi, 2003. – 250 p.
4. Ерин К.В., Падалка В.В. Экспериментальная установка для исследования рассеяния света магнитными жидкостями // *Проблемы физико-математических наук: Материалы 48-й научно-методической конференции преподавателей и студентов «Университетская наука-региону»*. – Ставрополь: Изд-во СГУ, 2003. – С. 9-11.
5. Падалка В.В., Ерин К.В., Борисенко О.В. Экспериментальные методы обнаружения кластеров магнитных частиц в магнитных жидкостях // *Вестник Ставропольского государственного университета*. – 2003. - № 34. – С. 40-48.
6. Падалка В.В., Скибин Ю.Н. Динамика оптической анизотропии магнитной жидкости в переменном электрическом поле // *Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по магнитным жидкостям*. Т. 2. – М: МГУ, 1991. - С. 84-85.
7. Райхер Ю.Л., Степанов В.И. Динамическое двулучепреломление в ферроколлоиде в скрещенных полях: взаимодействие магнитных и механических ориентационных степеней свободы // *Коллоидный журнал*. – 2003. – т. 65, №1. – С. 73-86.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИТОЖИДКОСТНОЙ МЕМБРАНЫ

**Полунин В.М., Каменева Ю.Ю., Коварда В.В.,
Кобелев Н.С., Воронин В.В.**

Курский государственный технический университет
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94. Tel: (0712) 51-65-64;
E-mail: polunin_vm@hotmail.ru



Полунин Вячеслав Михайлович окончил физический факультет ЛГУ. С 1964 по 1967 г.г. – зав. лабораторией "Физика моря" в ДВГУ, с 1967 по 1970 г.г. аспирант ЛГУ. С 1974 г. по настоящее время работает в КГТУ, с 1981 г. зав. кафедрой физики. В 1990 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме "Акустические эффекты в неэлектропроводных магнитных жидкостях". В 1991 г. присвоено ученое звание профессор кафедры физики. Автор более 160 научных публикаций, под его руководством защитили кандидатские диссертации 7 аспирантов. Является зам. Председателя диссертационного совета, Председатель регионального отделения РАО.



Кобелев Николай Сергеевич окончил МИИТ в 1975 г. по специальности «Тепловозы и тепловозное хозяйство». С 1976 по настоящее время работает в КурскГТУ. В 1995 г. в ученом совете МГГА защитил докторскую диссертацию, в 1999 г. присвоено звание профессора и избран зав. кафедрой «Теплогазоснабжение и вентиляция». Автор более 300 научно-методических публикаций, в том числе 205 авторских свидетельств на изобретения. Заслуженный изобретатель РФ, член корр. РАЕН, действительный член ПАНИ.



Коварда Владимир Васильевич окончил экономический факультет КурскГТУ. С 2002 года аспирант кафедры физики КурскГТУ. Соавтор 6 научных публикаций. Участник конференции «Молодежь и XXI век». Член регионального отделения РАО.



Каменева Юлия Юрьевна окончила физико-математический факультет Курского государственного университета. С 2003 года аспирант кафедры физики КурскГТУ. Соавтор 3 научных публикаций. Участник конференции «Молодежь и XXI век» Член регионального отделения РАО.



Воронин является студентом 4 курса КурскГТУ по специальности «Теплогазоснабжение и вентиляция». Со второго курса занимается научной студенческой деятельностью, является соавтором 2 статей

Магнитожидкостная мембрана (МЖМ) представляет собой каплю магнитного коллоида, перекрывающую сечение стеклянной трубки благодаря стабилизирующему действию неоднородного магнитного поля коаксиально расположенного кольцевого магнита [1]. При наличии в трубке доньшка магнитожидкостная перемычка изолирует находящуюся под ней воздушную полость.

В настоящем сообщении представлены результаты изучения влияния параметров МЖ и условий возбуждения колебаний на упругие (коэффициенты пондеромоторной и газовой упругости, частота колебаний, критический перепад давления) и электродинамические (амплитуда электромагнитного отклика, динамический диапазон, чувствительность).

Выражение для коэффициента пондеромоторной упругости в работах [2, 3] получено для модели, в которой магнитное поле симметрично относительно поверхности максимальной напряженности, а положение равновесия магнитожидкостной перемычки совпадает с этой поверхностью. Однако, в более общем случае магнитное поле может быть несимметричным, а центр масс МЖ-перемычки вытеснен из области максимального поля. Такая ситуация, например, имеет место в магнитожидкостных уплотнениях при определенной конфигурации полюсов и наличии перепада давления [5].

Приближение «слабомагнитной» среды, принятое в [2-4], и особенности геометрии магнитного поля в зоне расположения перемычки могут быть использованы для расчета коэффициента пондеромоторной упругости в интересующем нас случае по следующей простой схеме (рис. 1).

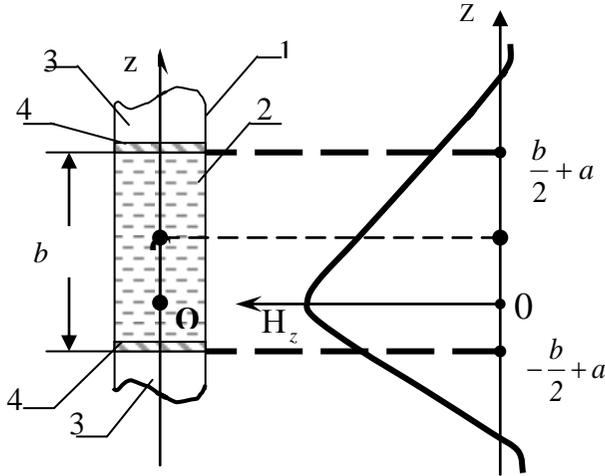


Рис. 1. Расчетная схема

Внутри трубы 1 с поперечным сечением S находится магнитожидкостная перемычка 2, имеющая высоту b . За счет перепада давления в газовых полостях 3 центр масс перемычки перемещается в точку с координатой $z = a$.

Малое смещение центра масс на δz приведет к приращению объема перемычки в точке с координатой $z = \frac{b}{2} + a$ на $S \cdot \delta z$ и к уменьшению ее объема на такую же величину в точке $z = -\frac{b}{2} + a$.

Появление (исчезновение) в окрестности верхней и нижней открытой поверхности МЖ-капли “виртуального” магнитожидкостного диска 4 обуславливает возмущение пондеромоторной силы.

В рамках указанной модели получены выражения для упругости k и частоты колебаний МЖМ ν :

$$k = k_g + k_p = \rho_g c^2 \cdot \frac{S^2}{V_0} + \mu_0 \cdot S \left\{ \left[(1 + \chi) \cdot M_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial z} \right]_{z=-\frac{b}{2}+a} - \left[(1 + \chi) \cdot M_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial z} \right]_{z=\frac{b}{2}+a} \right\} \quad (1)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{\rho_g c^2 S}{\rho \cdot b \cdot V_0} + \frac{\mu_0}{\rho \cdot b} \left\{ \left[(1 + \chi) \cdot M_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial z} \right]_{z=-\frac{b}{2}+a} - \left[(1 + \chi) \cdot M_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial z} \right]_{z=\frac{b}{2}+a} \right\}} \quad (2)$$

где k_g – коэффициент упругости газовой полости, k_p – коэффициент пондеромоторной упругости, ρ_g и c – плотность газа и скорость звука в нем, V_0 – объем изолированной газовой полости, χ – локальная магнитная восприимчивость.

Выводы теории сопоставляются с опытными данными.

В методическом отношении одним из наиболее важных вопросов является наличие линейной зависимости ЭДС, индуцируемой в катушке индуктивности, от смещения центра мембраны относительно положения равновесия, т.е. установления границ динамического диапазона. Для нахождения указанной зависимости поставлен эксперимент с МЖМ, устройство которой описано в [11]. В нем магнитожидкостная перемычка перекрывает сечение трубки, являющейся горлышком стеклянной колбы объемом 0,5 л.

При подъеме колбы на высоту Δz над подставкой и фиксации ее в этом положении легким поджатием перемычка смещается относительно положения равновесия на δz , причем

$$\delta z = \frac{k_g}{k_g + k_p} \Delta z. \quad (3)$$

При резком возвращении колбы в исходное положение в силу инертности перемычка оказывается смещенной относительно положения равновесия на δz , что и предопределяет развитие колебательного процесса. В момент прохождения перемычкой положения равновесия фиксируется максимальное значение ЭДС – ε_m . Резкое перемещение колбы достигается под воздействием удара при падении на фторопластовую пробку, закрывающую негерметично горлышко колбы, тела цилиндрической формы, имеющего массу 125 г. Масса колбы с пробкой – 90г. Внутренний диаметр горлышка колбы 16,5 мм. Высота падения груза h' варьировалась в пределах 9 - 20 мм.

Нами использовались применяемые в машиностроении МЖ, представляющие собой коллоидный раствор однодоменных частиц магнетита Fe_3O_4 в керосине (МЖ-1 и МЖ-2) и в кремнийорганике (МЖ-3). [17] Физические параметры магнитных коллоидов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Образец	ρ , кг/м ³	η_s , Па·с	M_s , кА/м	χ
МЖ-1	1294	$3,2 \cdot 10^{-3}$	52 ± 1	6,2
МЖ-2	1499	$8,1 \cdot 10^{-3}$	60 ± 1	7,5
МЖ-3	1424	—	43 ± 1	5,0

Обозначения: ρ – плотность МЖ, χ – начальная магнитная восприимчивость, η_s – статическая сдвиговая вязкость коллоида, M_s – намагниченность насыщения коллоида. Перечисленные параметры определялись по стандартным методикам [12, 17].

Заливка жидкости в горлышко колбы для образования магнитоэластичной перемычки осуществляется при помощи шприца, масса которого с порцией МЖ взвешивается на аналитических весах до и после заливки.

На рис. 2 показана зависимость $\varepsilon_m(\Delta z)$, полученная для МЖМ на основе коллоида МЖ-1. В условиях данного опыта высота падения груза $h'=19,4$ мм. Температура $T=24 \pm 0,5$ °С. Линейная аппроксимация выполнена с использованием программы MS Excel. При $\Delta z \geq 3,5$ мм для МЖ-2 и $\Delta z \geq 4,5$ для МЖ-1 наблюдается отставание зависимости $\varepsilon_m(\Delta z)$ от линейной (на рис. 2 не показано).

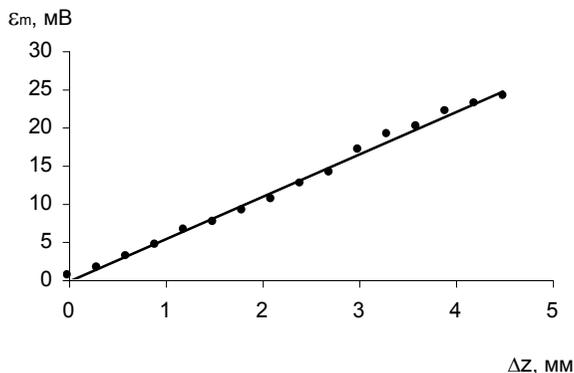


Рис. 2. Зависимость ε_m (Δz) для МЖ-1

Назовём чувствительностью (к смещению) устройства β тангенс угла наклона аппроксимированной прямой, а значение амплитуды первого колебания при $\Delta z = 0$ – начальным откликом ε_{m0} .

В таблице 2 представлены значения β и ε_{m0} , полученные из опытов с различной высотой падения груза h' .

Таблица 2

Коллоид	h' , мм	β , мВ/мм	ε_{m0} , мВ	Коллоид	h' , мм	β , мВ/мм	ε_{m0} , мВ
МЖ-1	9,0	4,6	0,5	МЖ-2	10,8	2,5	0,7
	14,6	4,9	0,5		20,3	2,6	0,5
	19,4	5,3	0,5				

Параметр β увеличивается почти в 2 раза, если вместо более концентрированного коллоида МЖ-2 использовать коллоид МЖ-1. Можно предположить, что указанный результат обусловлен отрицательной ролью сил вязкого трения, за счет которых уменьшается амплитуда первоначального смещения перемычки из положения равновесия в момент нанесения удара. Небольшое увеличение β с высотой падения груза h' , характерное в большей мере для перемычки из МЖ-1, по-видимому, вызвано проявлением инертных свойств перемычки.

Рассмотрим результаты измерений критического перепада давления P_k , обеспечивающего разрыв МЖ-перемычки, и амплитуды 1-го колебания электромагнитного отклика для 3-х магнитных коллоидов. Для создания МЖМ в данном случае применялась стеклянная трубка с плоским доньшком, имеющая длину 350 мм и внутренний диаметр 13,5 мм.

В части опытов образование перемычки осуществлялось методом «самозахвата» порции МЖ кольцевым магнитом, вводимым через доньшко трубки, содержащей коллоид, и поднятым на некоторую высоту h_0 над уровнем жидкости. Кольцевой магнит соединен с кинематическим узлом катетометра. На рис. 3 (а, б, в) графически представлены результаты измерений h_k (h_k – расстояние между двумя последующими разрывами перемычки) в зависимости от высоты изолированной жидкостью воздушного столба h_0 соответственно для коллоидов МЖ-1, МЖ-2, МЖ-3.

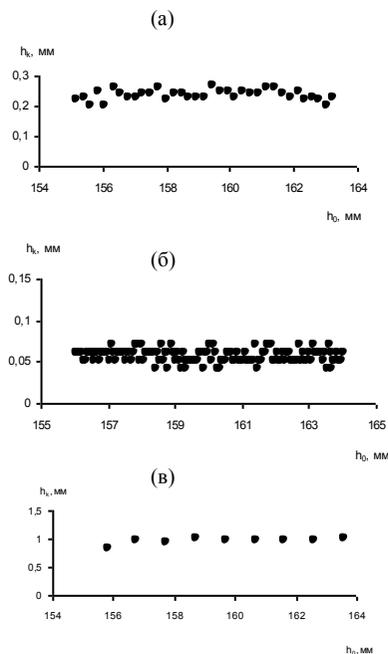


Рис. 3. Зависимость $h_k(h_0)$ для МЖМ на основе: а) МЖ-1; б) МЖ-2; в) МЖ-3

Разрывы перемычки не наблюдаются при перемещении магнитной головки в обратном направлении в пределах участка шириной 2Γ . Для МЖ-1, МЖ-2 и МЖ-3 получено: $\Gamma_1=1,77$, $\Gamma_2=3,04$ и $\Gamma_3=4,53$ (мм); соответствующие значения перепада давления P_{k1} приведены в таблице 3.

Статистическая обработка результатов позволяет установить закономерность возрастания $\overline{h_k}$ по мере увеличения h_0 и рассчитать критический перепад давления P_k при последующих разрывах перемычки (Таблица 3).

Таблица 3

	h_0 , мм	$\overline{h_k}$, мм	P_k , кПа	P_{k1} , кПа
МЖ-1	161	0,24	0,078	0,47
	177	0,25	0,076	
	194	0,26	0,075	
	204	0,26	0,074	
МЖ-2	90	0,06	0,027	0,97
	164	0,06	0,021	
	181	0,05	0,016	
МЖ-3	150	0,97	0,280	2,92
	161	0,96	0,260	
	170	1,03	0,280	
	181	1,05	0,270	

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Rosensweig R.E. Ferrohydrodynamics. – Cambridge: Univ. Press, 1985. – 344 p.
2. Карпова Г.В., Лобова О.В., Постников Е.Б., Полуниин В.М., Рослякова Л.И. Упругие свойства магнитожидкостных герметизаторов // Сб. тр. 11 сессии Российского акуст. общества. Москва. 2001. Т.2. С. 203 – 207.
3. Карпова Г.В., Лобова О.В., Полуниин В.М., Постников Е.Б., Zubarev E.K. Resonance properties of magnetic fluid sealants// Magnetohydrodynamics. 2002. V. 38. №4. P. 385 – 390.
4. Карпова Г.В., Лобова О.В., Пауков В.М., Полуниин В.М., Постников Е.Б. Экспериментальное исследование магнитожидкостного резонатора // Акуст. журн. 2002. Т. 48. №3. С. 364 – 367.
5. Магнитные жидкости в машиностроении/ Д.В. Орлов, Ю.О.Михалев, Н.К. Мышкин и др.: Под общ. ред. Д.В. Орлова, В.В. Подгоркова. – М.: Машиностроение, 1993. – 272 с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МАГНЕТИЗМ НАНОКЛАСТЕРОВ КОБАЛЬТА В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

Лукашевич М. Г., Башмаков И. А., Лукашевич С. М., Тихонова Т. Ф.

Белорусский государственный университет
220050, г. Минск, пр. Ф.Скорины 4. Тел. 209-55-43

e-mail: Lukashevich@bsu.by

Гранулярные наноструктурированные магнитные материалы показывают широкий спектр интересных магнитных и электронно-транспортных свойств, величиной и степенью проявления которых можно управлять выбором состава, размера, формы и структуры магнитных наночастиц. В настоящее время электронные состояния и процессы в магнитных сверхрешетках, многослойных структурах, нанопроволоках и наночастицах являются предметом активных экспериментальных и теоретических исследований [1]. Такие исследования представляют интерес не только с фундаментальной, но и с практической точек зрения при разработке запоминающих сред со сверхвысокой плотностью записи информации, магниточувствительных сенсоров на базе гигантского, туннельного и колоссального магниторезистивных эффектов [1-3]. Ряд новых явлений, таких как большая коэрцитивная сила и остаточная намагниченность, гигантские магнитокалориметрический и магниторезистивные эффекты, обнаруженные при исследовании таких систем, определяются конкуренцией между собственными свойствами материала, малыми размерами частиц, их формой и распределением по диаметру, а также взаимодействием между ними.

Кобальтсодержащие углеродные волокна были получены путем термообработки в вакууме волокон карбоксилированной целлюлозы после замены в ней протонов *COOH*-групп на катионы кобальта. Методика синтеза волокон, приготовление образцов, измерения электрофизических характеристик, а также структурные, электрические и магнитные характеристики волокон при комнатной температуре представлены в [4, 5]. Петли гистерезиса намагниченности изучены в температурном интервале $T = 4,2 - 300$ К, а температурная зависимость намагниченности измерена в режимах охлаждения образцов без магнитного поля (Zero Field Cooled Magnetization effect (ZFCM - эффект)) и охлаждения в магнитном поле (Field Cooled Magnetization effect (FCM эффект)) с помощью сверхпроводящего квантового интерферационного магнитометра SQUID.

Ранее нами показало [4], что величина намагниченности возрастает как с ростом концентрации катионов кобальта в волокне-предшественнике, так и с увеличением конечной температуры термообработки. Так отожженные при $T_F = 900$ °С волокна имели остаточную намагниченность при комнатной температуре и коэрцитивную силу $B_C = 0,043$ Тл, а волокна, отожженные

при $T_F = 700$ °С, не показывали наличия остаточной намагниченности. Анализ электронно-микроскопических изображений волокон показал, что с увеличением концентрации кобальта в предшественнике и температуры термообработки наблюдается увеличение размера кластера кобальта, что, в конечном счете, приводит к образованию одного неограниченного магнитного кластера.

На рис. 1 показаны петли гистерезиса намагниченности образца, отожженного при $T_F = 700$ °С и содержащего нанокластеры со средним диаметром $d \approx 10$ нм, измеренные при разных температурах. В области низких температур отчетливо наблюдается гистерезис намагниченности, а при температурах $T > 70$ К, также как и при $T = 300$ К, коэрцитивная сила становится равной нулю.

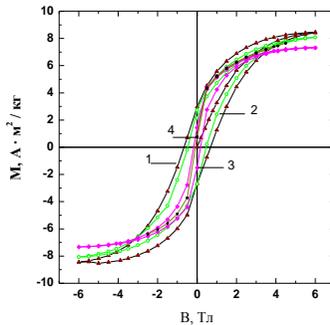


Рис. 1. Петли гистерезиса намагниченности нанокластеров кобальта в углеродном волокне, отожженном при $T_F = 700$ °С. T , К: 1–4,2; 2–10; 3–30; 4–70. Содержание катионов кобальта – 3 ммоль/г.

Зависимость коэрцитивной силы B_C от температуры, полученная из анализа петель гистерезиса намагниченности, показана на рис. 2. Согласно [7] для не взаимодействующих магнитных кластеров температурная зависимость B_C определяется выражением:

$$\mu_0 B_C = \frac{K_{eff}}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{0,77} \right], \quad (1)$$

где μ_0 – магнитная постоянная; M_S – намагниченность насыщения; K_{eff} – эффективная константа магнитной анизотропии; T_B – температура блокировки магнитного момента кластера.

Наилучшая аппроксимация экспериментальной кривой (пунктирная линия на рис. 2) формулой (1) достигается для следующих значений: $T_B = 70,9$ К и $K_{eff}/M_S = 0,76$. Полученная таким образом температура блокировки хорошо

коррелирует с экспериментально определенной температурой $T_B \cong 70$ К, при которой отсутствует гистерезис на кривой намагничивания.

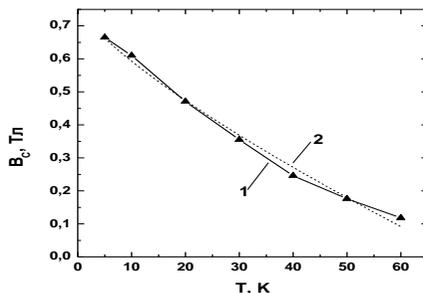


Рис. 2. Температурная зависимость коэрцитивной силы нанокластеров кобальта.
 $T_F = 700^{\circ}$. (2) - экстраполяция зависимостью $H_c \sim T^{0.77}$

Для более точного определения температуры блокировки магнитного момента нанокластера изучены температурные зависимости намагниченности образцов в режимах ZFCM и FCM эффектов. Температурные зависимости намагниченности в слабом (кривые 1, 2) и сильном (кривая 3) магнитном поле, измеренные при охлаждении образца без магнитного поля (ZFCM – эффект, кривые 1 – 3) и в магнитном поле (FCM – эффект, кривая 4) приведены на рис. 3. Видно, что намагниченность увеличивается при увеличении температуры в случае ZFCM – эффекта при измерении в магнитном поле с индукцией до $H = 1$ Тл. Причем, в более сильном внешнем поле величина увеличения намагниченности при увеличении температуры больше.

Температура блокировки, определенная из максимальной величины намагниченности ZFCM – эффекта (кривая 2), равна $T_B = 73$ К. Температурная зависимость намагниченности, измеренная после охлаждения образца в магнитном поле $H = 1$ Тл (рис. 3, кривая 4. FCM – эффект) не имеет максимума, что дает дополнительное подтверждение перехода нанокластеров из ферромагнитного состояния в суперпарамагнитное при повышении температуры.

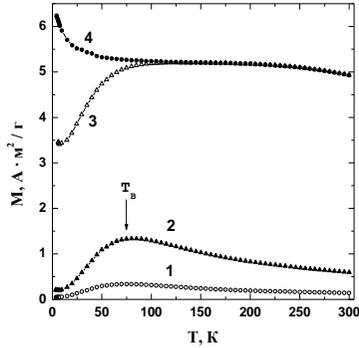


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности нанокластеров кобальта. $T_F = 700$ °С, (ZFCM) (1–3); (FCM, $B = 1$ Тл) (4). B , Тл: 1–0,01; 2–0,05; 3–0,1; 4–1

Переход кластеров из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние при повышении температуры определяется соотношением энергии теплового движения и энергии магнитной анизотропии частицы. Так, положение максимума на кривых температурной зависимости намагниченности в режиме ZCFM предсказывается теорией Нееля и для температуры блокировки выполняется соотношение [8]:

$$25k_B T_B = K_{eff} V, \quad (2)$$

где V – средний объем кластера; k_B – постоянная Больцмана

Для кластеров кобальта со средним диаметром $d = 10$ нм формула (2) при использовании величины температуры блокировки $T_B = 73$ К дает значение эффективной постоянной магнитной анизотропии $K_{eff} = 5 \cdot 10^4$ Дж/м³, что существенно меньше значения K_{eff} для объемных образцов гранецентрированного плотноупакованного (г. п. у.) кобальта, имеющего в области криогенных температур $K_{eff} = 6,8 \cdot 10^5$ Дж/м³, но больше значения для объемных образцов гранецентрированного кубического (г. ц. к.) кобальта $K_{eff} = 2,3 \cdot 10^4$ Дж/м³ [8].

Экстраполяция экспериментальной температурной зависимости коэрцитивной силы к значению при $T = 0$ К, приводящая к величине $B_C(0) \cong 0,725$ Тл, дает дополнительную возможность независимого определения эффективной константы магнитной анизотропии. При этом нет необходимости знать средний размер магнитных нанокластеров. Действительно, согласно [9], величина эффективной константы магнитной анизотропии может быть определена из соотношения:

$$K_{eff} \approx \frac{\mu_{cl}}{V_{cl}} B_c(0) = \frac{\mu_{Co}}{V_{Co}} B_c(0), \quad (3)$$

где μ_{cl} и μ_{Co} – магнитные моменты кластера и атома кобальта; V_{cl} и V_{Co} – объем кластера и элементарной ячейки кобальта, соответственно.

Используя магнитный момент атома кобальта $\mu_{Co} = 1,71\mu_B$, и, зная объем элементарной ячейки гексагонального плотноупакованного кобальта, из формулы (3) получим величину эффективной константы магнитной анизотропии $K_{eff} = 1,7 \cdot 10^5$ Дж/м³. Здесь μ_B – магнетон Бора. Меньшая величина K_{eff} , полученная из экспериментально определенной температуры блокировки и среднего объема нанокластера кобальта из данных просвечивающей электронной микроскопии, может быть обусловлена многодоменной структурой достаточно больших ($d \sim 10$ нм) кластеров кобальта и тем фактом, что малые однодоменные кластеры определяют величину коэрцитивной силы. Обращает на себя внимание также факт близости полученной величины K_{eff} к величине константы магнитной анизотропии гранецентрированного кубического кобальта, нанокластеры которого при криогенных температурах, как отмечалось [9], могут иметь такую же кристаллическую структуру, несмотря на то, что объемный кобальт в этой модификации существует только при температурах выше $T = 400$ °С. Более того, исследование тонкопленочных кобальтсодержащих многослойных структур [10] показывает, что при толщине слоя кобальта меньше 40 – 50 нм он находится в метастабильной г. ц. к. – фазе, которая уже при толщине больше 70 нм переходит в г. п. у. фазу.

Температурная зависимость намагниченности ферромагнитных наночастиц при $T > T_B$, т. е. находящихся в суперпарамагнитном состоянии, может быть описана уравнением Ланжевена со среднему магнитным моментом нанокластера. Аппроксимация высокотемпературного участка ($T > 70$ К) экспериментальной кривой 2 на рис. 3 уравнением Ланжевена со средним магнитным моментом нанокластера $\mu_{av} = 2700\mu_B$ хорошо согласуется с экспериментом. Это позволяет вычислить средний диаметр нанокластера, который для гексагонального плотноупакованного кобальта равен $d_{av} = 3,3$ нм, что в три раза меньше, чем средний диаметр, полученный из анализа изображений просвечивающего электронного микроскопа, свидетельствуя о многодоменной магнитной структуре нанокластеров кобальта и о том, что коэрцитивная сила кобальтсодержащих углеродных волокон определяется однодоменными нанокластерами меньшего размера или же наличием двух кристаллических модификаций кластеров кобальта.

Как и следовало ожидать, намагниченность Co_xC_{1-x} волокон, отожженных при $T_F = 900$ °С и являющихся ферромагнитными при комнатной температуре [4], практически не зависит от температуры в интервале $T = 4,2 - 300$ К. Так, максимальное уменьшение намагниченности в

магнитном поле $B = 0,1$ Тл не превышало 3 % для FCM – эффекта и 1,5 % в магнитном поле $B = 0,001$ Тл для ZFCM режима как при увеличении, так и при уменьшении температуры.

Таким образом, нанокластеры кобальта в углеродной матрице, полученные методом термообработки при $T_F = 700$ °С карбоксилированной целлюлозы после замены в ней протонов *COOH*-групп на катионы кобальта, обладают суперпарамагнитными свойствами при температурах свыше $T = 70$ К, а волокна, отожженные при $T_F = 900$ °С, ферромагнитны с коэрцитивной силой $B_C = 0,043$ Тл. Температурная зависимость намагниченности в суперпарамагнитной области хорошо описывается уравнением Ланжевена с не зависящим от температуры средним магнитным моментом нанокластера $\mu_{av} = 2700\mu_B$, а температурная зависимость коэрцитивной силы – уравнением $B_C \propto T^{0,77}$ для не взаимодействующих магнитных кластеров. Определены температура блокировки магнитного момента нанокластера $T_B = 73$ К, эффективная постоянная магнитной анизотропии $K_{eff} = 1,7 \cdot 10^5$ Дж/м³.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Battle X., Labarta A. J. Phys. D: Appl. Phys. 35, R15 (2002).
2. Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., et. al. Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
3. Julliere M. Phys. Lett. 54, 22 (1975).
4. Bashmakov I. A., Dorosinec V. A., Lukashovich M. G., et.al. J. Mat. Res. 16, 2832 (2001).
5. Башмаков И. А., Доросинец В. А., Лукашевич М. Г. и др. ФТТ. 44, 1614 (2002).
6. Wang, H., Wong S. P., Cheung W. Y. et. al. J. Appl. Phys. 88, 2063 (2000).
7. Pfeiffer H. Phys. Stat. Sol. A. 118, 295 (1990).
8. Lin X. M., Sirensen C. M., Klabunde K. J., et. al. J. Mat. Res. 14, 1542 (1999).
9. Stoner E. C., Wohlfarth E. P. Philos. Trans. R. Soc. London A. 240, 559 (1948).
10. Федосюк В. М. Многослойные магнитные структуры. - Минск, БГУ. 2000. -196 с.

МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ КОБАЛЬТА В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

Азарко И. И., Лукашевич С. М., Оджаяев В.Б.,
Лукашевич М. Г., Тихонова Т. Ф., Башмаков И. А.

Белорусский государственный университет
220050, г. Минск, пр. Ф.Скорины 4. Тел. 209-51-09

e-mail: azarko@bsu.by

Причина огромного интереса к наноструктурированным магнитным конденсированным средам состоит в стремлении к созданию нового поколения электронных приборов, работа которых строится на управлении спиновыми степенями свободы. В рамках этого достаточно молодого научно-технического направления – спинтроники, ищутся пути оптимизации гигантских магниторезистивного и магнитокалориметрического эффектов, а также решения вопросов повышения коэрцитивности и остаточной намагниченности [1]. Спин-зависимые электронные процессы наиболее ярко проявляются в многослойных и неоднородных магнитоупорядоченных конденсированных средах, когда размеры магнитных слоев или наночастиц сравнимы с расстояниями на которых сохраняется направление спина носителя заряда.

Ранее нами показано [2], что введение нанокластеров кобальта в углеродное волокно посредством замены в карбоксилированной целлюлозе протонов *COOH*-групп на катионы кобальта в процессе высокотемпературной термообработки приводит к структурированию углерода в виде плоскостей графита при температурах значительно ниже температуры графитизации исходной целлюлозы [3]. При этом в углеродных волокнах, отожженных в вакууме при $T = 700$ °С, формируются нанокластеры кобальта со средним диаметром $d \cong 10$ нм, которые при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. В тоже время в волокнах, отожженных при $T = 900$ °С образуются кластеры с диаметром от 20 нм до 200 нм и более, проявляющие при комнатной температуре ферромагнитные свойства с коэрцитивной силой $B_c = 0,043$ Тл [4]. В данной работе приводятся результаты исследования магниторезонансных свойств кобальтсодержащих углеродных волокон методом ЭПР-спектроскопии.

Кобальтсодержащие углеродные волокна были получены путем термообработки в вакууме волокон карбоксилированной целлюлозы после замены в ней протонов *COOH*-групп на катионы кобальта. Методика синтеза волокон, приготовление образцов, измерения электрофизических характеристик, а также структурные, электрические и магнитные характеристики волокон представлены в [2, 4].

При комнатной температуре регистрации спектры ЭПР исходных углеродных волокон, отожженных при $T = 700$ °С, и не содержащих кобальта, типичны для термообработанных органических соединений [5], а именно: содержат узкую одиночную симметричную линию с шириной $\Delta H = 10^{-3}$ Тл и g -фактором, равным 2,0027. При введении в углеродную матрицу кластеров кобальта спектр ЭПР качественно меняется: узкая линия, вызванная неспаренными электронами с sp^2 -гибридизированных атомов углерода, не выявляется, а доминирует широкий ($\Delta H = 0,1$ Тл) сигнал ферромагнитного резонанса нанокластеров кобальта, находящихся в суперпарамагнитном режиме. При этом с увеличением содержания кобальта в волокнах Co_xC_{1-x} в интервале от $x = 0,11$ до $x = 0,87$ g -фактор линии уменьшается с $g = 2,16$ до 1,74. Характерные спектры ЭПР исходного и кобальтсодержащего волокон, отожженных при $T = 700$ °С, показаны на рис. 1.

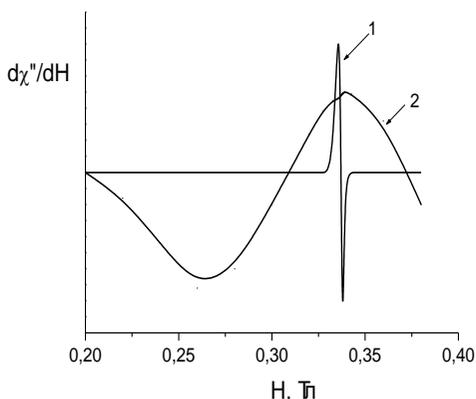


Рис. 1. Спектры ЭПР углеродного волокна при $T = 300$ К, отожженного при $T = 700$ °С не содержащего кобальта (1) и Co_xC_{1-x} с $x = 0,2$ (2).

Понижение температуры регистрации до $T = 77$ К приводит к падению интенсивности данного сигнала и увеличению ширины линии примерно в 2 раза. Отметим, что для углеродных волокон с содержанием кобальта $x > 0,24$ в спектрах ЭПР выявляется дополнительный сигнал, близкий по параметрам к сигналу пленок кобальта с g -фактором, большим 2,7.

Изучение температурной зависимости намагниченности в режимах охлаждения кобальтсодержащих углеродных волокон без наложения магнитного поля и в магнитном поле показало, что температура перехода нанокластеров в ферромагнитное состояние составляет $T_b = 73$ К. Спектр ЭПР образца углеродного волокна, содержащего кластеры кобальта со средним

диаметром $d \approx 10$ нм, охлажденного до 1,9 К без приложения магнитного поля, показан на рис. 2 и представляет собой наложение двух сигналов: относительно широкой линии с $\Delta H = 0,016$ Тл и $g = 2,06$, а также сигнал с $g = 2,0027$. Последний в кобальтсодержащих волокнах может быть обусловлен неспаренными электронами sp^2 -гибридизированных атомов углерода. Данные дефекты не выявлялись при комнатной и температуре жидкого азота в силу доминирования сигнала ферромагнитного резонанса от нанокластеров кобальта.

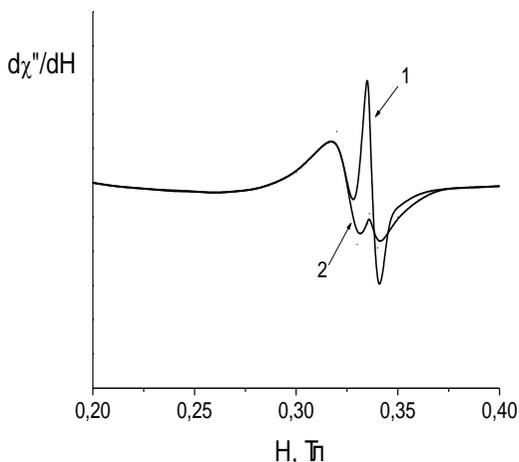


Рис. 2. Спектры ЭПР волокна Co_xC_{1-x} с $x = 0,2$ при $T = 1,9$ К, отожженного при $T_f = 700$ °С, охлажденного без магнитного поля (1) и в магнитном поле $B = 0,9$ Тл (2).

В случае охлаждения волокна до $T = 1,9$ К в магнитном поле $B = 0,9$ Тл на спектре ЭПР на фоне сохраняющегося сигнала с $g = 2,06$ происходит смещение узкой линии до значения g -фактора, равного 1,99, с уменьшением интенсивности сигнала на порядок по величине, как видно из рис.2 (кривая 2).

Такая трансформация спектров магнитного резонанса кобальтсодержащих углеродных волокон при понижении температуры и в зависимости от режима охлаждения обусловлена блокировкой магнитного момента нанокластеров кобальта и переходом волокон в ферромагнитное состояние при понижении температуры, что приводит к сдвигу линии ЭПР в сторону уменьшения величины g -фактора. Сигнал от самих кластеров не изменяется.

Повышение температуры отжига до $T = 900$ °С приводит к исчезновению сигнала ЭПР в волокнах, не содержащих кобальт, что связано со структурированием углеродной матрицы в виде кластеров турбоэпитактиального графита. Для кобальтсодержащих волокон, отожженных при этой температуре и явля-

ющихся ферромагнитными при комнатной температуре, на спектрах ЭПР являются широкие сигналы ферромагнитного резонанса. При этом параметры спектров соответствуют ранее обнаруженным для кобальтсодержащих волокон, а именно: $g = 1,9$ и величина его уменьшается с увеличением размера кластера кобальта, а ширина линии изменяется в интервале $\Delta H = 0,3 - 0,5$ Тл. Отмеченная трансформация спектров магнитного резонанса хорошо коррелирует с увеличением размера кластера кобальта, полученным из анализа изображений просвечивающей электронной микроскопии [2] при увеличении содержания катионов кобальта в волокне-предшественнике и температуры термообработки.

Таким образом, введение нанокластеров кобальта в углеродную матрицу путем термообработки карбоксилированной целлюлозы после замены в ней протонов *COOH*-групп на катионы кобальта, приводит к появлению в спектрах ЭПР широких линий ферромагнитного резонанса нанокластеров кобальта. При этом положение линии на спектре и ее ширины определяются содержанием кобальта в волокне. Изменение параметров спектра в зависимости от температуры измерения и режима охлаждения вызывается блокировкой магнитного момента нанокластеров и магнитным фазовым переходом кобальтсодержащего волокна из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние.

Авторы выражают благодарность профессору В. Катаеву за проведение измерений при гелиевых температурах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Battle X., Labarta A. J. Phys. D: Appl. Phys. 35, R15 (2002).
2. Bashmakov I. A., Dorosinez V. A., Lukashevich M. G., et.al. J. Mat. Res. 16, 2832 (2001).
3. Ермоленко И. Н., Люблинер И. П., Гулько Н. В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн.: "Наука и техника". 1982. 272с.
4. Башмаков И. А., Доросинец В. А., Лукашевич М. Г. и др. ФТТ. 44, 1614 (2002).
5. Azarko I., Kozlov I., Kozlova E., Popok V. // Nucl. Instr. and Meth. B. B 148, 1116 (1999).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ЧАСТИЦ В НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Борискина И.П., Мартынов С.И.

Мордовский государственный университет

430000, г. Саранск, ул. Большевикская, 68, E-mail: martynovsi@mrsu.ru



Мартынов Сергей Иванович, доктор физико-математических наук, в настоящее время - заведующий кафедрой математики и теоретической механики математического факультета Мордовского государственного университета. Научно-исследовательская работа в области дисперсных сред поддерживалась грантами РФФИ и Норвежского Совета по научным исследованиям (Norwegian Research Council).



Борискина Ирина Петровна, окончила Мордовский ГУ в 1989 г. С 1989 по настоящее время работает на кафедре математики и теоретической механики математического факультета Мордовского государственного университета. С 2004 г. доцент кафедры. Кандидат физико-математических наук. Область научных интересов – моделирование динамики частиц в многофазных средах.

В работах [1-3] предложен метод аналитического решения задачи о гидродинамическом взаимодействии конечного числа твердых частиц в потоках, скорость которых на бесконечности представляется в виде полинома любой целой степени. Метод основан на представлении решения уравнений Лапласа и Пуассона в виде рядов по мультиполям. Такой же подход можно использовать и для взаимодействия частиц в магнитном поле или в любом другом, распределение которого описывается аналогичными уравнениями.

1. Постановка задачи. Пусть две сферические частицы A и B одинакового радиуса a находятся в жидкости с вязкостью η постоянной магнитной проницаемостью μ_1 . Магнитная проницаемость частиц постоянна и равна μ_2 (далее везде индексами 1 и 2 будут обозначаться параметры, относящиеся к жидкости и частице соответственно).

Положение произвольной точки среды относительно центров частиц A и B будем обозначать векторами \vec{X}_A и \vec{X}_B соответственно. Для введенных векторов имеем соотношение $\vec{X}_B = \vec{X}_A - \vec{r}$, где \vec{r} соединяет центры сфер A и B .

Сила, действующая на каждую частицу со стороны магнитной жидкости, равна [70]

$$F_i = \left[\iint \left[-\rho \delta_{ij} + \eta (\nabla_i V_j + \nabla_j V_i) + \frac{\mu_1}{4\pi} \left(H_i H_j - \frac{H^2}{2} \delta_{ij} \right) \right] n_j dS \right] \quad (1.1.1)$$

Здесь ρ , \vec{V} , η – давление, скорость коэффициент динамической вязкости жидкости, H_i – компоненты вектора напряженности магнитного поля.

Интеграл берется по поверхности частицы, внешняя нормаль к которой есть вектор \vec{n} . Для вычисления интеграла (1.1.1) по поверхности частицы необходимо знать распределение давления, скорости, напряженности магнитного поля в жидкости вокруг частиц.

Будем считать, что размеры частиц, помещенных в несущую жидкость, достаточно малы так, что число Рейнольдса меньше единицы. В этом случае уравнения, описывающие движение жидкости и распределение напряженности магнитного поля вне частиц имеют вид [2, 105, 114]:

$$\text{div} \vec{V} = 0, \quad 0 = -\nabla p + \eta \Delta \vec{V} \quad (1)$$

$$\text{div} \vec{B}_1 = 0, \quad \text{rot} \vec{H}_1 = 0, \quad \vec{B}_1 = \mu_1 \vec{H}_1 \quad (2)$$

На систему действует внешнее магнитное поле \vec{H} , которое есть линейная функция координат:

$$H_i = H_{0i} + E_{ij} x_j, \quad E_{ij} = \frac{\partial H_i}{\partial X_j}, \quad E_{ij} = E_{ji}, \quad E_{ii} = 0.$$

Уравнения для магнитного поля \vec{H}^A внутри частицы A и для магнитного поля \vec{H}^B внутри частицы B записываются

$$\text{div} \mu_2 \vec{H}^A = 0, \quad \text{rot} \vec{H}^A = 0, \quad \text{div} \mu_2 \vec{H}^B = 0, \quad \text{rot} \vec{H}^B = 0 \quad (1.1.6)$$

(далее индексами A и B будут обозначаться параметры, относящиеся к частицам A и B соответственно).

На поверхности частицы A должны выполняться следующие граничные условия для магнитного поля:

$$\begin{aligned} \mu_1 (H_i(A) + E_{ij} x_j^A + H_{ij}) n_i^A &= \mu_2 H_i^A n_i^A, & \left| \vec{x}_A \right| &= a \\ (H_i(A) + E_{ij} x_j^A + H_{ij}) \tau_i^A &= H_i^A \tau_i^A, & \left| \vec{x}_A \right| &= a \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь n_i^A , τ_i^A – составляющие единичных векторов нормали и касательной к поверхности частицы A , $H_i(A) = H_{0i} + E_{ij} r_j^A$ – значение магнитного поля в центре частицы A .

Граничные условия для магнитного поля на поверхности частицы B имеют вид:

$$\begin{aligned} \mu_1(H_i(A) + E_{ij}x_j^B + H_{li} + E_{ij}r_j)n_i^B &= \mu_2H_i^B n_i^B, & \left| \vec{x}_B \right| &= a, \\ (H_i(A) + E_{ij}x_j^B + H_{li} + E_{ij}r_j)\tau_i^B &= H_i^B n_i^B, & \left| \vec{x}_B \right| &= a. \end{aligned} \quad (4)$$

Далеко от частиц имеет место затухание возмущений:

$$H_{li} \rightarrow 0, \quad |\vec{x}| \rightarrow \infty \quad (5)$$

Так как движение жидкости с постоянной магнитной проницаемостью не зависит от приложенного магнитного поля, то система уравнений гидродинамики (1) решается независимо от системы уравнений (2) с граничными условиями (4) – (5) для магнитного поля. Решение гидродинамической задачи получено в работах [1 -3].

В силу линейности уравнений и граничных условий для магнитного поля решение поставленной задачи об определении магнитного поля вне и внутри частиц можно представить как сумму решений трех задач.

Первая задача сводится к определению магнитного поля вне и внутри частиц, удовлетворяющего уравнениям (2) с граничными условиями на поверхности частиц A и B соответственно:

$$\mu_1(H_{li} + H_i(A))n_i^A = \mu_2H_i^A n_i^A, \quad \left| \vec{x}_A \right| = a$$

$$(H_{li} + H_i(A))\tau_i^A = H_i^A \tau_i^A, \quad \left| \vec{x}_A \right| = a$$

$$\mu_1(H_{li} + H_i(A))n_i^B = \mu_2H_i^B n_i^B, \quad \left| \vec{x}_B \right| = a$$

$$(H_{li} + H_i(A))\tau_i^B = H_i^B \tau_i^B, \quad \left| \vec{x}_B \right| = a$$

Другими словами, необходимо найти распределение поля вне и внутри частиц A и B , помещенных во внешнее однородное магнитное поле $\vec{H}(A)$.

Вторая задача состоит в определении поля вне и внутри частиц, удовлетворяющего уравнениям (2) с граничными условиями:

$$\mu_1(H_{li} + E_{ij}x_j^A)n_i^A = \mu_2H_i^A n_i^A, \quad \left| \vec{x}_A \right| = a$$

$$(H_{li} + E_{ij}x_j^A)\tau_i^A = H_i^A \tau_i^A, \quad \left| \vec{x}_A \right| = a$$

$$\mu_2(H_{li} + E_{ij}x_j^B)n_i^B = \mu_2H_i^B n_i^B, \quad \left| \vec{x}_B \right| = a$$

$$(H_{li} + E_{ij}x_j^B)\tau_i^B = H_i^B \tau_i^B, \quad \left| \vec{x}_B \right| = a$$

Это задача о взаимодействии частиц в линейном магнитном поле.

Третья задача – найти решение уравнений (2) с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \mu_1 H_{li} n_i^A &= \mu_2 H_i^A n_i^A, & \left| \vec{x}_A \right| &= a \\ H_{li} \tau_i^A &= H_i^A \tau_i^A, & \left| \vec{x}_A \right| &= a \\ \mu_1 (H_{li} + E_{ij} r_j) n_i^B &= \mu_2 H_i^A n_i^B, & \left| \vec{x}_B \right| &= a \\ (H_{li} + E_{ij} r_j) \tau_i^B &= H_i^B \tau_i^B, & \left| \vec{x}_B \right| &= a \end{aligned}$$

Эта задача для случая, когда частица B находится во внешнем однородном поле, а частица A находится в поле возмущений от частицы B . Такое асимметричное взаимодействие – результат математического моделирования задачи.

В сумме решения первой, второй и третьей задачи дают математическое описание взаимодействия двух частиц в градиентном магнитном поле.

2. Решение. Так как магнитное поле потенциальное $rot \vec{H} = 0$, то введем потенциал возмущений магнитного поля вне частиц φ_1 и внутри частиц φ^A и φ^B . Уравнения для них имеют вид:

$$H_{li} = \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_i}, \quad H_i^A = \frac{\partial \varphi^A}{\partial x_i}, \quad H_i^B = \frac{\partial \varphi^B}{\partial x_i}.$$

Тогда уравнения (2) записываются в виде:

$$\Delta \varphi_1 = 0, \quad \Delta \varphi^A = 0, \quad \Delta \varphi^B = 0$$

На бесконечности требуется выполнение условия затухания возмущений, то есть $\varphi_1 \rightarrow 0$, когда $|\vec{x}| \rightarrow \infty$. Тогда решение уравнений для среды вне частиц может быть записано в следующем виде [1-3]

$$\varphi_1 = V_i^A L_i^A + V_i^B L_i^B + F_{ij}^A L_{ij}^B + F_{ij}^B L_{ij}^B + G_{ijk}^A L_{ijk}^A + G_{ijk}^B L_{ijk}^B + \dots$$

Здесь $L_{ijk\dots q}^A, L_{ijk\dots q}^B$ – мультиполи [1], $V_i^A, V_i^B, F_{ij}^A, F_{ij}^B, G_{ijk}^A, G_{ijk}^B$ – неизвестные тензорные коэффициенты. Имеет место соотношение для тензорных коэффициентов

$$V_i^A = V_i^B, \quad F_{ij}^A = -F_{ij}^B, \quad G_{ijk}^A = G_{ijk}^B, \quad D_{ijkl}^A = -D_{ijkl}^B, \dots$$

для однородного магнитного поля и

$$V_i^A = -V_i^B, \quad F_{ij}^A = F_{ij}^B, \quad G_{ijk}^A = -G_{ijk}^B, \quad D_{ijkl}^A = D_{ijkl}^B, \dots$$

для линейного магнитного поля

Внутри каждой частицы потенциалы φ^A и φ^B не должны содержать особенностей при $\vec{x}_A = 0$ и $\vec{x}_B = 0$. Тогда решение уравнений для среды

внутри частицы можно получить, используя ту же процедуру, что и для жидких частиц [2]. Для частицы A оно записывается следующим образом:

$$\varphi^A = M_i^A L_i^A x_A^3 + Q_{ij}^A L_{ij}^A x_A^5 + R_{ijk}^A L_{ijk}^A x_A^7 + P_{ijkl}^A L_{ijkl}^A x_A^9 + \dots$$

Аналогично записываются выражения для потенциала φ^B внутри частицы B :

$$\varphi^B = M_i^B L_i^B x_B^3 + Q_{ij}^B L_{ij}^B x_B^5 + R_{ijk}^B L_{ijk}^B x_B^7 + P_{ijkl}^B L_{ijkl}^B x_B^9 + \dots$$

Неизвестные тензорные коэффициенты, содержащиеся в выражениях φ_1 , φ^A , φ^B , определяются согласно [1] и содержат неизвестные скалярные функции, которые находились в виде разложения по малому параметру $\frac{a}{r} = \varepsilon$. Точность вычислений в настоящей работе ε^5 .

3. Сила, действующая на частицы. Выражение для силы, действующей на сферическую частицу A , в неоднородном магнитном поле в разменной форме:

$$\begin{aligned} F_i^A = & \frac{4\pi a^3}{3} \left(\frac{3}{4\pi} H_{0j} E_{ij} \left(k_\mu + l_\mu \varepsilon^3 + \frac{1}{2} p_\mu \varepsilon^5 \right) + \right. \\ & \left. + \frac{3}{8\pi} \left(50 H_{0i} E_{jk} \frac{r_j r_k}{r^2} \cdot p_\mu \varepsilon^5 - 84 E_{ij} H_{0k} \frac{r_j r_k}{r^2} r_\mu \varepsilon^5 \right) + \right. \\ & \left. + H_{0j} H_{0k} \frac{r_j r_k r_i}{r^3} \left(-\frac{15}{8\pi a} k_\mu \varepsilon^4 + \frac{6}{\pi a} t_\mu \varepsilon^4 \right) + -\frac{9}{2\pi a} \left(H_{0j} \frac{r_j}{r} \right)^2 \frac{r_j}{r} t_\mu \varepsilon^4 - \right. \\ & \left. - \frac{9}{4\pi a} H_0^2 \frac{r_i}{r} t_\mu \varepsilon^4 - \frac{81}{20\pi} E_{jk} H_{0i} \frac{r_j r_k r_i r_i}{r^4} \cdot n_\mu \varepsilon^2 \right) \end{aligned}$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} k_\mu = & \frac{\mu_1 (\mu_2 - \mu_1)}{2\mu_1 + \mu_2}, \quad l_\mu = -\frac{\mu_1 (\mu_2 - \mu_1)^2}{(2\mu_1 + \mu_2)(\mu_1 + \mu_2)}, \\ p_\mu = & \frac{\mu_1 (\mu_2 - \mu_1)}{3(3\mu_1 + 2\mu_2)}, \quad r_\mu = \frac{\mu_1^2 \mu_2 (\mu_2 - \mu_1)}{(2\mu_1 + \mu_2)^2 (4\mu_1 + 3\mu_2)}, \\ t_\mu = & \frac{\mu_1 (\mu_2 - \mu_1)^2}{(2\mu_1 + \mu_2)^2}, \quad n_\mu = \frac{\mu_1 (\mu_2 - \mu_1)^2 (2\mu_2 - 3\mu_1)}{(2\mu_1 + \mu_2)^2 (9\mu_1 + 4\mu_2)}. \end{aligned}$$

Выражение для силы, действующей на частицу B в неоднородном магнитном поле в размерной форме имеет вид:

$$\begin{aligned}
 F_i^B = & \frac{4\pi a^3}{3} \left(\frac{3}{4\pi} H_{0j} E_{ij} \left(k_\mu + l_\mu \varepsilon^3 + \frac{1}{2} p_\mu \varepsilon^5 \right) + \frac{3}{8\pi} \left(50 H_{0i} E_{jk} \frac{r_j r_k}{r^2} \cdot p_\mu \varepsilon^5 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 84 E_{ij} H_{0k} \frac{r_j r_k}{r^2} r_\mu \varepsilon^5 \right) + H_{0j} H_{0k} \frac{r_j r_k r_i}{r^3} \left(\frac{15}{8\pi a} k_\mu \varepsilon^4 - \frac{6}{\pi a} t_\mu \varepsilon^4 \right) - \right. \\
 & \left. - \frac{9}{2\pi a} H_{0i} H_{0j} \frac{r_j}{r} t_\mu \varepsilon^4 + \frac{9}{2\pi a} \left(H_{0j} \frac{r_j}{r} \right)^2 \frac{r_j}{r} t_\mu \varepsilon^4 + \frac{9}{4\pi a} H_{0i}^2 \frac{r_i}{r} t_\mu \varepsilon^4 + \right. \\
 & \left. + \frac{21}{8\pi} E_{ij} H_{0k} \frac{r_j r_k}{r^2} k_\mu \varepsilon^3 - \frac{3}{4\pi} E_{kj} H_{0j} \frac{r_i r_k}{r^2} k_\mu \varepsilon^3 + \frac{3}{4\pi} E_{kj} H_{0i} \frac{r_j r_k}{r^2} k_\mu \varepsilon^2 - \right. \\
 & \left. - \frac{15}{4\pi} H_{0j} E_{kt} \frac{r_j r_k r_i r_t}{r^4} k_\mu \varepsilon^3 \right)
 \end{aligned}$$

В предельном случае $\varepsilon = 0$ получаем известное выражение для силы, действующей на сферическую частицу в градиентном магнитном поле.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мартынов С.И. Гидродинамическое взаимодействие частиц. Изв. РАН. МЖГ., 1998, №2. С.112-119.
2. Мартынов С.И. Взаимодействие частиц в суспензии. – Казань: Казанское математическое обществ. 1998.– 135 с.
3. Мартынов С.И. Взаимодействие частиц в течении с параболическим профилем скорости. Изв. РАН, МЖГ., 2000, №1. С. 84-91.

ПОВЕДЕНИЕ ФЕРРОНЕМАТИКА С БИСТАБИЛЬНЫМ СЦЕПЛЕНИЕМ НА ГРАНИЦЕ СЛОЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Семёнова О.Р., Захлевных А. Н.

Пермский государственный университет
614990, г. Пермь, ул.Букирева, 15. Факс: (3422) 371611;
E-mail: cemenova_ok@rambler.ru



Семёнова Оксана Рифовна окончила с отличием физический факультет Пермского государственного университета в 2003 году. Занимается физикой жидких кристаллов и магнитных дисперсных сред на их основе, начиная с 3-го курса. Имеет 6 научных публикаций, в том числе 3 статьи. В настоящее время работает ассистентом кафедры физики твердого тела Пермского государственного университета.



Захлевных Александр Николаевич окончил Пермский государственный университет в 1976 году. Работает в ПермГУ с 1976 года, с 1988 года – декан физического факультета. Доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. Имеет 150 научных публикаций в российской и зарубежной печати. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами РФФИ и Минобразования РФ.

В рамках континуальной теории исследуются индуцированные внешним магнитным полем переходы в плоском слое ферронематика (разбавленной суспензии игольчатых магнитных частиц в нематическом жидком кристалле).

Пусть на верхней границе слоя ($z = L$) директор (единичный вектор \mathbf{n} , характеризующий среднюю ориентацию молекул жидкого кристалла) фиксирован и направлен по нормали к поверхности (жесткое гомеотропное сцепление), в то время как на нижней границе слоя ($z = 0$) имеется вырождение оси легкого ориентирования, так что устойчивым может быть как гомеотропное, так и планарное сцепление директора \mathbf{n} с границей. В такой ячейке в отсутствие приложенного магнитного поля оказываются возможными две фазы. Одна из них отвечает однородному гомеотропному упорядочению, при котором директор во всем объеме слоя ортогонален к обеим границам. Вторая отвечает гибриднему гомеотропно-планарному упорядочению, при котором в объеме имеется градиент ориентации от планарного (или близкого к нему) упорядочения на нижней границе слоя до гомеотропного упорядочения на верхней границе. Задачей настоящей работы является исследование переключения ориентации директора между указанными состояниями в ячейке с бистабильным сцеплением.

Равновесная конфигурация поля директора и намагниченности определяется условием минимума полной свободной энергии ферронематика

$$F = \int F_V dV + \left[\int F_S dS \right], \quad (1)$$

включающей в себя как объемную, так и поверхностную части.

Объемная плотность свободной энергии ферронематика определяется выражением

$$F_V = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_{33} (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \right] - \frac{1}{2} \sigma |\chi_a| (\mathbf{nH})^2 - M_s f_0 \mathbf{mH} + \frac{W_p}{d} f_0 (\mathbf{mn})^2. \quad (2)$$

Здесь K_{ii} – константы Франка ориентационной упругости жидкого кристалла, χ_a – анизотропия магнитной восприимчивости ($\sigma = 1$ для $\chi_a > 0$ и $\sigma = -1$ для $\chi_a < 0$), \mathbf{H} – напряженность внешнего магнитного поля, M_s – намагниченность насыщения материала магнитных частиц, f_0 – средняя концентрация магнитных частиц в суспензии, \mathbf{m} – единичный вектор намагниченности $\mathbf{M} = M_s f_0 \mathbf{m}$ ферронематика, d – диаметр частицы. Параметр W_p представляет собой анизотропную часть энергии поверхностного натяжения и называется энергией сцепления магнитных частиц с нематической матрицей. Предполагается $W_p > 0$, что отвечает мягкому гомеотропному сцеплению магнитных частиц с нематической матрицей, при котором в отсутствие внешних полей $\mathbf{m} \perp \mathbf{n}$.

Так как сцепление на верхней границе ($z = L$) предполагается абсолютно жестким, то

$$\varphi(z) \Big|_{z=L} = \pi / 2. \quad (3)$$

На нижней границе слоя имеется двукратное вырождение по ориентациям, описываемое потенциалом вида

$$F_S = 4W_0 \left[1 - (\mathbf{ne}_x)^2 \right] \left[1 - (\mathbf{ne}_z)^2 \right], \quad (4)$$

здесь $W_0 > 0$ – поверхностная плотность энергии сцепления, являющаяся мерой глубины минимумов F_S ; $\mathbf{e}_x = (1, 0, 0)$ и $\mathbf{e}_z = (0, 0, 1)$ – единичные векторы двух осей легкого ориентирования.

Магнитное поле направлено по нормали к слою: $\mathbf{H} = (0, 0, H)$. В этом случае компоненты \mathbf{n} и \mathbf{m} можно искать в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= (\cos \varphi(z), 0, \sin \varphi(z)), \\ \mathbf{m} &= (-\sin \varphi(z), 0, \cos \varphi(z)) \end{aligned} \quad (5)$$

где $\varphi(z)$ – угол ориентации директора относительно ограничивающей поверхности ячейки, $\psi(z)$ – угол ориентации намагниченности относительно поля \mathbf{H} .

Выберем в качестве единицы длины толщину ячейки L , тогда величина $\tilde{z} = z/L$ будет безразмерной координатой. Определим безразмерные материальные параметры $k \equiv K_{11}/K_{33}$, $w_0 = W_0 L/K_{33}$, $w_p \equiv L^2 f_0 W_p / (K_{33} d)$, $\xi = M_s f_0 L / \sqrt{K_{33} |\chi_a|}$ и безразмерную напряженность магнитного поля $h = LH(|\chi_a|/K_{33})^{1/2}$.

Уравнения ориентационного равновесия находятся из условий минимума полной свободной энергии (1), включающей в себя как объемную, так и поверхностную части:

$$\tilde{z} = \int_{\varphi_0}^{\varphi(\tilde{z})} A^{-1/2}(\varphi, \psi(\varphi)) d\varphi, \quad \int_{\varphi_0}^{\pi/2} A^{-1/2}(\varphi, \psi(\varphi)) d\varphi = 1, \quad (6)$$

$$\text{где } A(\varphi, \psi(\varphi)) = \frac{C - h^2 \sin^2 \varphi - 2\xi h \cos \psi + 2w_p \sin^2(\varphi - \psi)}{k \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi},$$

$$(k \cos^2 \varphi_0 + \sin^2 \varphi_0) A^{1/2}(\varphi_0, \psi(\varphi_0)) = 2w_0 \sin 4\varphi_0, \\ \xi h \sin \psi = w_p \sin 2(\varphi - \psi).$$

Здесь φ_0 – значение угла φ на нижней границе слоя.

Система уравнений ориентационного равновесия (6) позволяет найти распределение директора и намагниченности в слое в отсутствие поля. В этом случае системе (6) отвечают два решения, соответствующие двум фазам. Решение $\varphi(\tilde{z}) \equiv \pi/2$ отвечает однородной гомеотропной фазе. Другое решение соответствует гомеотропно-планарной фазе, в которой угол φ зависит от координаты \tilde{z} , так что на верхней границе $\varphi = \pi/2$, а на нижней границе $\varphi = \varphi_0(w_0, k)$, где $\varphi_0(w_0, k)$ определяется уравнением

$$\int_{\varphi_0}^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{k \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi}} = 2w_0 \sin 4\varphi_0. \quad (7)$$

Сама зависимость $\varphi(\tilde{z})$ неявно задана уравнением

$$\tilde{z} \int_{\varphi_0}^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{k \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi}} = \int_{\varphi_0}^{\varphi(\tilde{z})} \frac{d\varphi}{\sqrt{k \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi}}, \quad (8)$$

которое, как и (7), можно записать в терминах эллиптических функций, но в таком виде оно удобно для анализа.

На рис.1 показана зависимость $\varphi_0(w_0, k)$, определяемая уравнением (7). Видно, что это уравнение при любых значениях энергии сцепления w_0 имеет решение $\varphi_0 = \pi/2$ (прямая 4 на рис.1), отвечающее гомеотропной фазе. Однако если энергия сцепления w_0 превышает некоторое критическое значение, то, наряду с решением $\varphi_0 = \pi/2$, имеется еще решение, для которого φ_0 близко к нулю. Это решение описывает гибридную гомеотропно-планарную фазу и показано сплошными кривыми 1 – 3 на рис.1. Штриховыми кривыми на рис.1 изображены решения уравнения, отвечающие термодинамически неустойчивым состояниям. Из рис.1 видно, что при $w_0 \rightarrow \infty$ (абсолютно жесткое сцепление на нижней границе слоя) $\varphi_0 \rightarrow 0$ и директор на нижней границе будет планарно ориентирован.

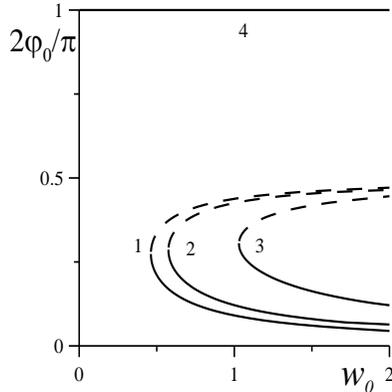


Рис. 1. Зависимость угла φ_0 ориентации директора на нижней границе слоя от энергии сцепления w_0 с поверхностью в отсутствие поля.

Кривая 1 – $k = 2/3$, 2 – $k = 1$, 3 – $k = 2,5$.

Прямая 4 отвечает гомеотропному сцеплению на нижней границе слоя.

Кривые 1 – 3 на рис.1 демонстрируют учет ориентационной анизотропии, когда все три константы Франка различны. Из рис.1 видно, что с ростом параметра $k \equiv K_{11} / K_{33}$ кривые смещаются вправо, так что критическое значение w_0 растет. Сравнение кривых 1 и 3 с кривой 2 показывает, что уменьшение значений $k \equiv K_{11} / K_{33}$ смещает область бистабильного поведения фер-

ронематической ячейки в сторону меньших значений энергии сцепления на нижней границе слоя. При значениях w_0 , меньших критического значения, устойчивой является только гомеотропная фаза и бистабильное поведение ячейки не наблюдается. Стоит заметить, что при бистабильном переходе между гомеотропным и гомеотропно-планарным состояниями ориентация ячейки меняется скачком, что свидетельствует о переходе первого рода (роль параметра порядка при переходе играет величина $\sin^2 \varphi_0$).

На рис. 2 изображены кривые $\varphi_0(w_0)$ для гомеотропно-планарной фазы с положительной анизотропией диамагнитной восприимчивости и значении параметра $\xi = 0,5$ в случае слабого гомеотропного сцепления магнитных частиц с нематической матрицей ($w_p = 0,1$). Расчет сделан для $k = 2/3$, что отвечает ферронематику на основе нематического жидкого кристалла E7.

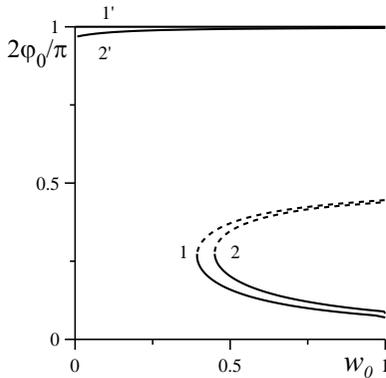


Рис. 2. Зависимость угла наклона директора φ_0 на нижней границе ячейки от энергии сцепления w_0 для $k = 2/3$, $\sigma = 1$, $\xi = 0,5$ и $w_p = 0,1$.

Гибридная гомеотропно-планарная фаза: кривая 1 – $h = 0$, 2 – $h = 0,3$.

Гомеотропная фаза: кривая 1' – $h = 0$, кривая 2' – $h = 0,3$.

Для $\xi = 0,5$ диамагнитные взаимодействия являются определяющими и будут стремиться ориентировать директор вдоль поля и, тем самым, дестабилизировать гибридную фазу. По этой причине с увеличением поля кривая $\varphi_0(w_0)$ для гомеотропно-планарной фазы смещается вправо, что соответствует увеличению φ_0 для заданного значения энергии сцепления w_0 . С ростом

поля соответствующее решение перестает существовать при заданном w_0 , что и вызывает переход первого рода в гомеотропную фазу. При увеличении поля происходит также искажение гомеотропной фазы: при слабой энергии сцепления угол $\varphi_0 \rightarrow \pi/2$.

На рис. 3 изображена зависимость $\varphi_0(w_0)$ в частном случае жесткого сцепления магнитных частиц с нематической матрицей ($w_p \rightarrow \infty$) в случае отрицательной диамагнитной анизотропии. Видно, что с увеличением напряженности магнитного поля пороговое значение энергии сцепления уменьшается, то есть устойчивой может стать гибридная гомеотропно-планарная фаза. Однако при выключении магнитного поля произойдет обратный переход из гибридной гомеотропно-планарной фазы в гомеотропную фазу.

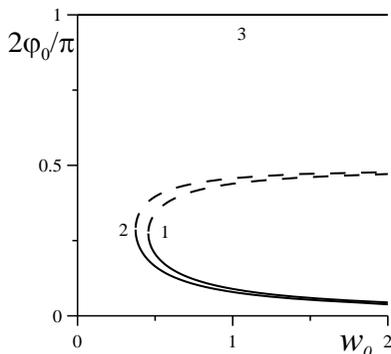


Рис. 3. Зависимость угла наклона директора φ_0 на нижней границе ячейки от энергии сцепления W_0 для случая жесткого сцепления магнитных частиц

с нематической матрицей при $k = 2/3$, $\sigma = -1$, $\xi = 5$.

Гибридная гомеотропно-планарная фаза: кривая 1 – $h = 0$, 2 – $h = 0,1$. Гомеотропная фаза: кривая 3.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов PE-009-0 CRDF и E02-3.2-261 Министерства образования РФ.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЦЕПЛЕНИЯ НА ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОНЕМАТИКЕ

Балдин Д.В., Захлевных А.Н.

Пермский государственный университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: zakhlevn@psu.ru



Балдин Данил Валерьевич окончил Пермский госуниверситет в 2003 году. Аспирант кафедры теоретической физики Пермского госуниверситета. Имеет 6 публикаций в России и за рубежом. Научно-исследовательская работа поощрялась стипендией Фонда В.О.Потанина, стипендией и грантами Научно-образовательного центра «Неравновесные переходы в сплошных средах».



Захлевных Александр Николаевич окончил Пермский госуниверситет в 1976 году. Работает в ПермГУ с 1976 года, с 1988 года – декан физического факультета. Доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. Имеет 150 научных публикаций в российской и зарубежной печати. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами РФФИ и Минобрнауки РФ.

Ферронематики (ФН) представляют собой разбавленные суспензии иглообразных ферромагнитных частиц в нематическом жидком кристалле [1]. Их ориентационные и магнитные свойства можно описать с помощью объемной плотности свободной энергии [1, 2]

$$F = F_{el} + F_{dia} + F_{ferro} + F_{anch}, \quad (1)$$

где F_{el} - энергия ориентационно-упругих деформаций поля директора \mathbf{n} , складываемые

$$F_{dia} = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{nH})^2 \text{ и } F_{ferro} = -M_s f \mathbf{mH} \quad (2)$$

описывают влияние внешнего магнитного поля \mathbf{H} на ФН, а вклад [2]

$$F_{anch} = \frac{W}{d} f (\mathbf{mn})^2 \quad (3)$$

отражает поверхностные взаимодействия магнитных частиц с нематической матрицей. Здесь χ_a - анизотропия диамагнитной восприимчивости, M_s - намагниченность насыщения материала магнитных частиц, f - объемная до-

ля частиц в суспензии, $\mathbf{m} \square$ – единичный вектор намагниченности $\mathbf{M} = M_s f \mathbf{m}$ ферронематика. Параметр W представляет собой анизотропную часть энергии поверхностного натяжения и называется энергией сцепления; $d \square \square$ – диаметр частицы. При $W > 0$ слагаемое (3) минимизируется при $\mathbf{m} \perp \mathbf{n}$, т.е. в отсутствие поля отвечает гомеотропному сцеплению магнитных частиц с матрицей. Конечные значения энергии сцепления W приводят к тому, что угол между векторами \mathbf{n} и \mathbf{m} меняется под влиянием внешних воздействий (ограничивающих поверхностей или внешних полей).

Формула (3) в известном смысле аналогична так называемому потенциалу Рапини для поверхностной плотности свободной энергии

$$F_S = \frac{W}{2} (\mathbf{en})^2,$$

где \mathbf{e} – ось «легкого» ориентирования на поверхности, W – поверхностная плотность энергии сцепления молекул жидкого кристалла (ЖК) с ограничивающей поверхностью. Формула Рапини успешно описывает многие эффекты в присутствии поверхности. Тем не менее, установлено, что результаты, полученные с ее помощью, в ряде случаев недостаточно хорошо согласуются с данными эксперимента (например, для искажений поля директора в сильных полях [3]). Более корректное описание достигается с помощью модифицированного потенциала [4 - 6]

$$F_S = \frac{W}{2} (\mathbf{en})^2 [1 - \zeta (\mathbf{en})^2],$$

где модификационный параметр ζ может иметь любой знак.

Нами для описания взаимодействия жидкого кристалла и внедренных в него магнитных частиц предложен потенциал

$$F_{anch} = \frac{W}{d} f(\mathbf{mn})^2 [1 - \zeta (\mathbf{mn})^2]; \quad (4)$$

в случае $\zeta = 0$ потенциал (4) сводится к (3).

В неограниченном ФН в отсутствие поля \mathbf{H} директор \mathbf{n} и единичный вектор намагниченности \mathbf{m} являются пространственно однородными и $m \perp n$ вследствие $W > 0$. Выберем плоскость векторов \mathbf{n} и m в качестве плоскости (x, y) . Приложенное магнитное поле $\mathbf{H} = (0, H, 0)$ вызывает искажение исходного состояния ФН, ориентируя магнитные частицы вдоль \mathbf{H} , но вследствие $\chi_a > 0$ директор \mathbf{n} тоже стремится установиться параллельно \mathbf{H} . Из-за гомеотропных условий сцепления частиц с директором два указанных ориентационных механизма конкурируют, стремясь повернуть ориентационную структуру ФН в противоположных направлениях. Опуская несущественную для неограниченного ФН плотность энергии неоднородности поля дирек-

тора, запишем объемную плотность свободной энергии ФН в виде суммы вкладов (2) и (4):

$$F = -\frac{1}{2}\chi_a(nH)^2 - M_s f \quad mH + \frac{W}{d} f (mn)^2 \left[1 - \zeta (mn)^2\right]. \quad (5)$$

Под действием поля $\mathbf{H} = (0, H, 0)$ исходная ориентационная структура ФН искажается и векторы \mathbf{n} и \mathbf{m} можно искать в виде

$$\mathbf{n} = (\cos \varphi, \sin \varphi, 0), \quad \mathbf{m} = (-\sin \psi, \cos \psi, 0). \quad (6)$$

Таким образом, угол между направлениями \mathbf{n} и m не фиксирован, но меняется под действием внешнего поля \mathbf{H} вследствие конечной энергии сцепления W .

Подставляя выражения (6) в (5), находим

$$F = -\frac{\chi_a H^2}{2} \sin^2 \varphi - M_s f \quad H \cos \psi + \frac{Wf}{d} \sin^2(\varphi - \psi) \left[1 - \zeta \sin^2(\varphi - \psi)\right]. \quad (7)$$

Выражение (7) удобно переписать в безразмерном виде. Выбирая в качестве единицы напряженности поля величину $H_0 = M_s f / \chi_a$, представляющую собой характерное поле [7] смены режима упорядочения от дипольного к квадрупольному, так что $H = H_0 h$, где h – безразмерная напряженность поля, получаем

$$F = \chi_a H_0^2 \left\{ -\frac{1}{2} h^2 \sin^2 \varphi - h \cos \psi + \sigma \sin^2(\varphi - \psi) \left[1 - \zeta \sin^2(\varphi - \psi)\right] \right\}. \quad (8)$$

Здесь введено обозначение $\sigma = W \chi_a / (M_s^2 f \quad d)$ для безразмерной энергии сцепления магнитных частиц с ЖК-матрицей. Будем полагать $\sigma > 0$, так что в отсутствие магнитного поля директор ориентируется перпендикулярно главным осям частиц $\mathbf{m} \perp \mathbf{n}$, обеспечивая гомеотропные условия сцепления.

Минимизация свободной энергии (8) по φ и ψ дает условия равновесия ФН:

$$\partial F / \partial \varphi = \partial F / \partial \psi = 0. \quad (9)$$

Подставляя в (9) явный вид свободной энергии (8), находим

$$h \sin 2\varphi = 2 \sin \psi, \quad (10)$$

$$h \sin \psi = \sigma (1 - \zeta) \sin 2(\varphi - \psi) - \frac{\sigma \zeta}{2} \sin 4(\varphi - \psi). \quad (11)$$

Система уравнений ориентационного равновесия (10), (11) имеет три решения, удовлетворяющие условиям минимума

$$\partial^2 F / \partial \varphi^2 \geq 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial \psi^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi \partial \psi} \right)^2 \geq 0 \quad (13)$$

и отвечающие однородным ферронематическим фазам. Перечислим эти фазы.

Фаза I, в которой $\varphi = \psi = 0$, т.е. $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$, $\mathbf{m} = (0, 1, 0)$. Эта фаза характеризуется гомеотропным сцеплением магнитных частиц с директором, так как в ней частицы ориентированы по полю $\mathbf{H} = (0, H, 0)$, директор ортогонален полю. *Гомеотропная ФН фаза I* устойчива при $h \leq h_{\perp}$, где

$$h_{\perp} = -\sigma + \sqrt{\sigma^2 + 2\sigma}. \quad (14)$$

Фаза II, в которой $\varphi = \varphi_0(h, \sigma, \zeta)$, $\psi = \psi_0(h, \sigma, \zeta)$ — т. н. *угловая фаза ФН*. Здесь φ_0 и ψ_0 — углы ориентации директора и намагниченности в однородной ФН фазе, значения которых зависят от напряженности поля и материальных параметров суспензии и определяются нетривиальными решениями уравнений (10), (11).

Фаза II устойчива в диапазоне полей $h_{\perp} \leq h \leq h_{\parallel}$, где

$$h_{\parallel} = \sigma(1 - 2\zeta) + \sqrt{\sigma^2(1 - 2\zeta)^2 + 2\sigma(1 - 2\zeta)}. \quad (17)$$

Фаза III, в которой $\varphi = \pi/2$, $\psi = 0$, т.е. $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$, $\mathbf{m} = (0, 1, 0)$. В этой фазе условия сцепления магнитных частиц с директором являются планарными, так как и директор, и магнитные частицы ориентированы по полю $\mathbf{H} = (0, H, 0)$. Эта *планарная ФН фаза III* термодинамически устойчива при $h \geq h_{\parallel}$.

При $\zeta = 0$ (см. [7]), в слабых полях ($h \leq h_{\perp}$) устойчиво ферронематическое состояние I, в котором $\mathbf{m} \parallel \mathbf{H} \perp \mathbf{n}$, т.е. состояние с гомеотропными условиями сцепления магнитных частиц с матрицей. Иными словами, любое сколь угодно слабое поле ориентирует ФН таким образом, что вектор намагниченности \mathbf{m} поворачивается в направлении поля. В этой фазе упорядочение ФН осуществляется дипольным механизмом. При достижении полем h порогового значения h_{\perp} это состояние сменяется ФН фазой II, в которой векторы \mathbf{H} , \mathbf{m} и \mathbf{n} компланарны, а углы $0 < \psi_0, \varphi_0 < \pi/2$ ориентации намагниченности и директора относительно поля \mathbf{H} определяются выражениями (10), (11) и являются функциями материальных параметров ФН и напряженности поля. В фазе II при увеличении напряженности поля функция $\varphi_0(h)$ монотонно возрастает от нуля при $h = h_{\perp}$ до $\pi/2$ при $h = h_{\parallel}$, в то время как угол $\psi_0(h)$, начиная с $h = h_{\perp}$, увеличивается, достигая максимума при

$h = (2\sigma)^{1/2}$, а затем уменьшается до нуля при $h = h_{\parallel}$. Таким образом, ФН состояние II является результатом конкуренции дипольного (при котором $\mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$) и квадрупольного ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$) упорядочения. В этой ФН фазе происходит изменение условий сцепления магнитных частиц с матрицей от гомеотропных к планарным, т.е. директор поворачивается по направлению поля вследствие $\chi_a > 0$ и конечной энергии сцепления σ . Заметим, что поле h_{\perp} имеет смысл *поля Фредерикса* [7], так как при $h = h_{\perp}$ происходит своеобразный переход Фредерикса в неограниченном ферронемагнетике. При $h = h_{\parallel}$ состояние II сменяется состоянием III, в котором $\mathbf{m} \parallel \mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$, т.е. в фазе III квадрупольный механизм проявляет себя в полной мере, наряду с дипольным. Поле h_{\parallel} имеет смысл так называемого *поля насыщения* [7]. Ширина переходной угловой фазы II $h_{\parallel} - h_{\perp} = 2\sigma$ увеличивается с ростом поверхностной энергии сцепления σ . Заметим, что оба описанных выше перехода являются переходами второго рода (роль параметра порядка при переходах играет величина $\sin^2 \varphi_0$).

При значениях $\zeta > 0$ потенциал F_{anch} становится более пологим и с ростом ζ появляется возможность перехода между угловой и планарной ФН фазами по типу фазового перехода первого рода. Это показано на рис. 1 и 2 для значений $\sigma = 0.25$, $\zeta = 0.4$ ($h_{\perp} = 0.5$, $h_{\parallel} = 0.370$, параметры перехода первого рода $h_c = 0.555$, $\varphi_c = 0.605$, $\psi_c = 0.263$).

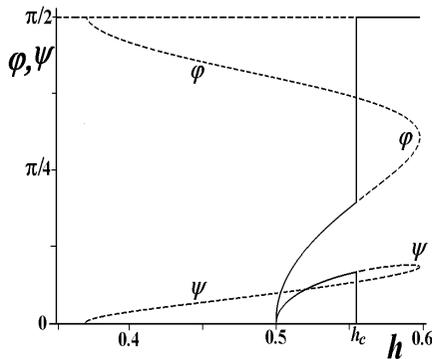


Рис. 1.

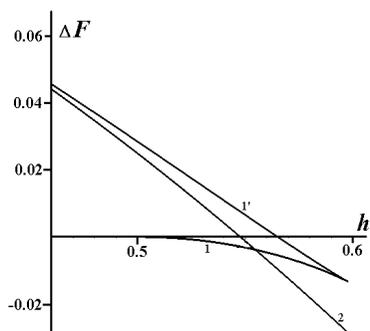


Рис. 2.

На рис. 1 показаны углы ориентации директора φ и намагниченности ψ , на рис. 2 – свободные энергии гомеотропной (ось абсцисс), угловой (кривые 1 и 1') и планарной (кривая 2) фаз ФН как функции напряженности магнитного поля h . Свободная энергия гомеотропной фазы выбрана за начало отсчета свободной энергии. Поскольку устойчивая фаза обладает меньшей свободной энергией, то из рис. 2 видно, что при $h \leq h_{\perp} = 0.5$ устойчива гомеотропная фаза, для которой $\varphi = \psi = 0$, т. е. $\mathbf{n} \perp \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$. При $h_{\perp} < h \leq h_c = 0.555$ устойчива угловая фаза ($\varphi \neq 0$, $\psi \neq 0$), а при $h > h_c$ – планарная фаза ($\varphi = \pi/2$, $\psi = 0$, т. е. $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$). В точке $h = h_c$ происходит переход первого рода между угловой и планарной фазами, сопровождаемый скачкообразным изменением угла поворота директора от значения $\varphi = \varphi_c = 0.605$ до $\pi/2$ и угла ориентации намагниченности от $\psi = \psi_c = 0.263$ до нуля.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов PE-009-0 CRDF и E02-3.2-261 Минобразования и науки РФ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Brochard F., de Gennes P.G. // J. de Physique, 1970, V. 31, No.7, P.691-708.
2. Burylov S.V., Raikher Y.L. // Phys. Rev. E, 1994, V. 50, P. 358-367.
3. Sonin A. The Surface Physics of Liquid Crystals (Gordon and Breach Publishers, 1995).
4. Yang Guochen, Shi Jianru, Liang Ying. // Liquid Crystals, 2000, V. 27, P. 875-882.
5. Yokoyama H., van Sprang H.A. // J. Appl. Phys., 1985, V. 57, P. 4520-4525.
6. Yang Guochen, Zhang Suhua. // Liquid Crystals, 2002, V. 29, P. 641-646.
7. Zakhlevnykh A.N. // J. of Magn. and Magn. Mater., 2004, V. 269, P. 238 – 244.

ЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УПРАВЛЯЕМОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО RLC КОНТУРА

Кожевников В. М., Чуенкова И. Ю., Данилов М. И., Ястребов С. С.

Северо-Кавказский государственный технический университет
355029, г. Ставрополь, проспект Кулакова 2, Факс: (8652)95-68-08;
E-mail: kvm@stv.runnet.ru



Кожевников Владимир Михайлович окончил Николаевский кораблестроительный институт. Защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата технических наук в 1986 году. Работает в СевКавГТУ с 1987 года. С 1997 года заведующий кафедрой ТОЭ СевКавГТУ. В 1999 году защитил диссертацию на соискание учёной степени доктора технических наук, в 2000 году присвоено учёное звание профессор. В настоящее время заведующий кафедры ТОЭ, д.т.н., профессор в СевКавГТУ. Автор более 100 научных работ. Область научных интересов – магнитные жидкости.



Чуенкова Ирина Юрьевна окончила Ставропольский политехнический институт в 1975 году. С 1980 по 1988 год работала младшим научным сотрудником в педагогическом институте. С 1988 по настоящее время работает в Сев-КавГТУ, сначала в должности ассистента, а с 1994 года должности доцента кафедры ТОЭ. В 1990 году защитила кандидатскую диссертацию на соискания ученой степени кандидата технических наук по теме: "Разработка и применение эмульсий магнитных жидкостей". Имеет 48 научных публикаций, в том числе 5 статей, 3 авторских свидетельства на изобретение.



Данилов Максим Иванович окончил Сев-КавГТУ в 2003 году. Занимается изучением магнитных жидкостей с 2000 года. С 2003 года аспирант. Автор 6 научных публикаций. Область научных интересов – магнитные жидкости.



Ястребов Сергей Сергеевич студент 4 курса Сев-КавГТУ по специальности 200400. Имеет 2 научные публикации.

В работе исследован последовательный колебательный RLC контур, содержащий в качестве конденсатора ячейку заполненную магнитной жидкостью (МЖ), резистор $R=200$ Ом и катушку индуктивности $L=0,22$ Гн. Уставка и конструкция ячейки аналогичны описанным в работе [1]. Ячейка заполнялась МЖ на основе керосина с различной объемной концентрацией твердой фазы (φ). Расстояние между пластинами составляло $d=150$ мкм. Амплитуда входного сигнала во всех экспериментах поддерживалась постоянной и равной 2,2 В. При этом контролировались: частота входного напряжения, ток в контуре, напряжение на ячейке, сдвиг фаз между входным напряжением и током. Погрешность измерения составляла не более 0,1%.

Исследовался, в частности, резонансный режим работы контура, при воздействии на ячейку дополнительными поляризующим и магнитным полями. Резонанс достигался путем изменения частоты входного сигнала и определялся по максимуму тока.

Было установлено, что резонансная частота зависела от φ и изменялась от 14,2 кГц ($\varphi=14\%$) до 16 кГц ($\varphi=2\%$). Воздействие поляризующего напряжения приводило к росту резонансного тока контура (рисунок 1), не изменяя при этом резонансную частоту (рисунок 2), для всех исследуемых МЖ.

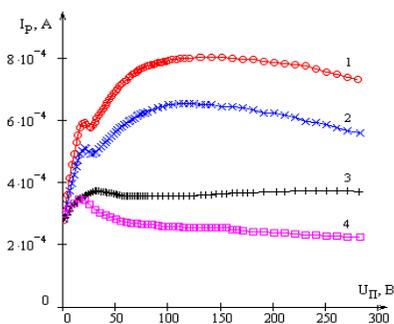


Рисунок 1. Зависимость резонансного тока контура от поляризующего напряжения при концентрациях твердой фазы МЖ: 1 – $\varphi=2\%$; 2 – $\varphi=5\%$; 3 – $\varphi=7\%$; 4 – $\varphi=14\%$

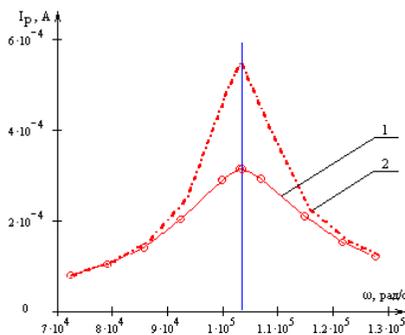


Рисунок 2. Резонансная кривая для МЖ с концентрацией твердой фазы $\varphi=2\%$ при: 1 – $U_{\Pi}=0$ В; 2 – $U_{\Pi}=16$ В

Рост тока составлял в зависимости от концентрации МЖ от 25 до 250%. Расхождение результатов полученных в работе [1] и в данной работе связано, вероятно, с более высокой стабилизацией поляризующего напряжения.

По экспериментальным данным были рассчитаны: реактивное сопротивление катушки индуктивности $X_L=\omega L$ (рисунок 3, кривая 1), полное сопротивление ячейки $Z_{я}=U_{я}/I$ (рисунок 3, кривые 2), полное сопротивление контура $Z=U/I$, U – входное напряжение, I – ток (рисунок 3, кривые 3), ак-

тивное сопротивление контура $R_K=Z\cos(\psi)$ (рисунок 3, кривые 4), реактивное сопротивление контура $X_K=Z\sin(\psi)$, где ψ - разность фаз входного напряжения и тока (рисунок 3, кривые 5), реактивное сопротивление контура без учета катушки индуктивности X_K-X_L (рисунок 3, кривые 6) при воздействии поляризирующего напряжения $U_{П}=16$ В и без него. При тех же условиях была построена фазо-частотная характеристика контура (рисунок 4).

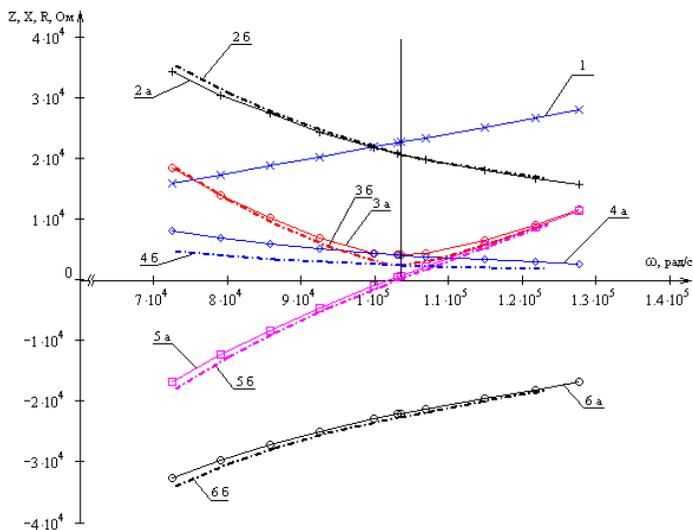


Рисунок 3. Частотные характеристики RLC контура для МЖ с $\varphi=2\%$:

- 1 – реактивное сопротивление катушки индуктивности X_L ;
- 2 – полное сопротивление ячейки $Z_я$ при а) $U_{П}=0$ В; б) $U_{П}=16$ В;
- 3 – полное входное сопротивление контура Z при а) $U_{П}=0$ В; б) $U_{П}=16$ В;
- 4 – активное сопротивление контура R_K при а) $U_{П}=0$ В; б) $U_{П}=16$ В;
- 5 – реактивное сопротивление контура X_K при а) $U_{П}=0$ В; б) $U_{П}=16$ В;
- 6 – реактивное сопротивление контура без учета катушки индуктивности X_K-X_L при а) $U_{П}=0$ В; б) $U_{П}=16$ В

При снятии поляризирующего напряжения с ячейки МЖ, в контуре восстанавливались такие характеристики как: резонансный ток, напряжение на ячейке и сдвиг фаз между током контура и входным напряжением до исходных значений в течение 2-3 минут в зависимости от концентрации твердой фазы.

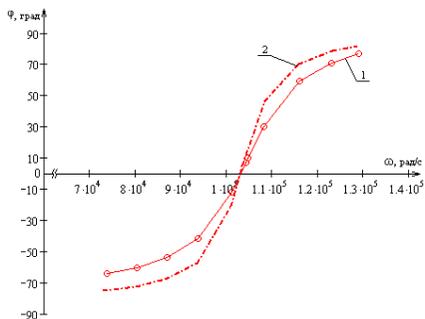


Рисунок 4. ФЧХ RLC контура для МЖ с $\varphi=2\%$:
1 – $U_{II}=0$ В; 2 – $U_{II}=16$ В

На ячейку подавали постоянное магнитное поле, создаваемое электромагнитом и направленное нормально к поверхности электродов. Воздействие магнитного поля напряженностью $H \leq 12$ кА/м, приводило к изменению резонансной частоты (рисунок 5), которое составляло ~ 300 Гц для всех исследуемых образцов МЖ. Зависимости резонансного тока от напряженности магнитного поля представлены на рисунке 6.

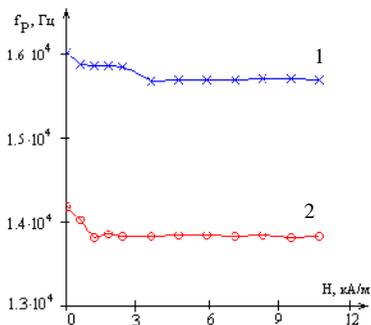


Рисунок 5. Зависимость резонансной частоты от напряженности магнитного поля для МЖ: 1 – $\varphi=2\%$; 2 – $\varphi=14\%$

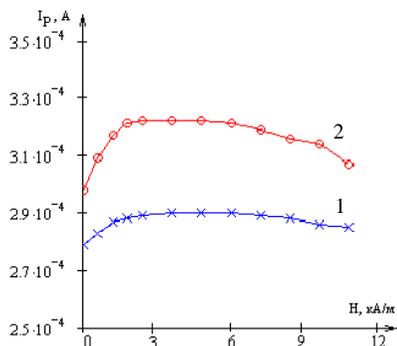


Рисунок 6. Зависимость резонансного тока от напряженности магнитного поля для МЖ: 1 – $\varphi=2\%$; 2 – $\varphi=14\%$

Совместное воздействие магнитного и электрического полей (магнитное и электрическое поле были сонаправлены по нормали к поверхности электродов) приводило к изменению зависимости резонансного тока от поляризующего напряжения (рисунке 7). При этом магнитное поле поддерживалось постоянным и равным $H=7$ кА/м.

Таким образом, на основе ячейки, заполненной магнитной жидкостью и включенной как конденсатор в последовательный RLC контур, возможно изменять параметры такого контура с помощью внешних электрического и магнитного полей.

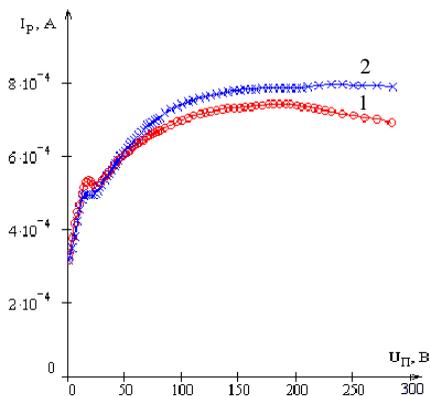


Рисунок 7. Зависимость резонансного тока контура от поляризующего напряжения для МЖ с $\varphi=2\%$: 1 – $H=0$ А/м; 2 – $H=7$ кА/м

Выводы.

1. Воздействие поляризующего напряжения $U_{п} \leq 280$ В на ячейку с МЖ не изменяет резонансную частоту последовательного RLC контура. Однако при этом изменяются такие его параметры как: полное Z , реактивное X , активное R_K сопротивления контура, за счет изменения полного сопротивления ячейки $Z_я$. При тех же условиях изменяется фазо-частотная характеристика контура.

2. Воздействие постоянного магнитного поля напряженностью $H \leq 12$ кА/м приводит к изменению резонансной частоты и тока протекающего в контуре.

3. Совместное воздействие сонаправленных электрического и магнитного полей на ячейку с МЖ может изменять характер воздействия поляризующего напряжения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Данилов М. И., Чуенкова И. Ю., Кожевников В.М. 10-я юбилейная международная Плесская конференция по магнитным жидкостям. Сборник научных трудов. – Плесс, 2002. – С. 67-70

«ЭФФЕКТЫ КОВАЛЕНТНОСТИ» В МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НАНОЧАСТИЦ

Николаев В.И.,

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899 Москва, Россия, e-mail: vnik@cs.msu.su

Захарова И.Н., Потехина М.А., Шипилин А.М.

Ярославский государственный технический университет,
150023 Ярославль, Россия, shipilinam@ystu.yar.ru

Главным компонентом магнитной жидкости являются, как известно, наночастицы магнитноупорядоченного вещества, точка Кюри которого T_C обычно выше комнатной температуры. Поскольку магнитные жидкости находят широкое практическое применение, весьма актуален вопрос о выборе таких методов исследования, которые, помимо количественной информации о свойствах, дали бы возможность расширить рамки понимания механизмов формирования этих свойств. К числу наиболее информативных можно отнести методы исследования, основанные на эффекте Мессбауэра.

Мессбауэровская спектроскопия широко используется в последние годы для изучения физико-химических свойств систем наночастиц. Объектами исследования обычно служат при этом частицы, содержащие железо, а значит, и самый удобный мессбауэровский изотоп ^{57}Fe . Среди них наиболее стабильны по своим свойствам, естественно, частицы, в которых железо содержится в виде окислов и аналогичных им соединений. Системы таких частиц можно считать поэтому весьма удобными для опытов, в которых ставятся принципиальные вопросы, связанные с выяснением возможностей методов их мессбауэровской диагностики.

С другой стороны, обращают на себя внимание так называемые «эффекты ковалентности», которыми в мессбауэровской спектроскопии обозначают влияние степени ковалентности связей между атомами в кристалле на параметры спектра [1, 2]. Применение формализма метода молекулярных орбиталей позволило во многих практически важных случаях установить взаимосвязи между параметрами мессбауэровского спектра и особенностями строения кристалла. Это относится прежде всего к соединениям названного типа, в которых одна из основных форм железа – ионы Fe^{3+} .

Имея в виду возможности подобного симбиоза двух методов, экспериментального и теоретического, приведем конкретные примеры задач, при решении которых оба эти метода, взятые в их совокупности, либо уже прошли апробацию, либо их можно рекомендовать как эффективное средство для получения необходимой информации об объекте исследования.

Так, метод молекулярных орбиталей позволяет рассчитать ковалентные поправки к сдвигу мессбауэровской линии δ и к величине эффективного магнитного поля H_n в области расположения ядра:

$$\Delta\delta = \Delta\delta_{\text{red}} + \Delta\delta_{\text{cov}} + \Delta\delta_{\text{st}}, \quad (1)$$

$$\Delta H_n = \Delta H_{\text{red}} + \Delta H_{\text{cov}} + \Delta H_{\text{st}}. \quad (2)$$

Здесь индексы red, cov и st соответствуют трем различным механизмам формирования вкладов в суммарные поправки $\Delta\delta$ и ΔH_n : за счет влияния 2p-орбиталей на 3d-орбитали центрального иона Fe^{3+} (d-механизм), влияния 2p-орбиталей анионов непосредственно на s-оболочки иона Fe^{3+} (s-механизм) и влияния особенностей обменных связей «катион–анион–катион» (суперпереносный механизм).

1. С помощью эффекта Мессбауэра можно довольно просто удостовериться в том, что в случае магнитных наночастиц относительно большое число обменных связей оказываются «оборванными». Это можно сделать, анализируя особенности функции распределения полей $r(H_n)$. В данном случае представляет интерес количественная информация именно о функции распределения $r(H_n)$, а не сам спектр – несмотря на то, что в нем отчетливо видно уширение компонент сверхтонкой структуры (рис. 1). В отличие от случая «массивных» частиц, функция распределения $r(H_n)$ для наночастиц имеет «сателлитную» часть (в области сравнительно малых полей H_n), что непосредственно свидетельствует о наличии в составе частиц относительно большой доли «поверхностных» атомов с «оборванными» обменными связями (рис. 2).

2. Данные о функции распределения полей $r(H_n)$ дают возможность оценить характерный размер d магнитных наночастиц – по соотношению парциальных вкладов от «поверхностных» и «глубинных» атомов в функцию $r(H_n)$. Если принять объемы «поверхностной» и «внутренней» областей наночастицы радиуса r равными $V_e = 4\pi r^2 \Delta r$ и $V_i = 4/3\pi r^3$ (Δr – толщина «поверхностной» области), то будем иметь приближенно для отношения площадей под кривой $r(H_n)$, соответствующих «поверхностным» и «внутренним» атомам железа,

$$S_e/S_i \cong 3\Delta r/r. \quad (3)$$

В качестве Δr можно взять длину обменной связи Fe–O–Fe (в случае маггемита $\Delta r \approx 0,4$ нм). Для наночастиц маггемита (рис. 2) оценка размера частиц по формуле (3) дает величину $d (=2r) \cong 15$ нм. Для сравнения укажем, что согласно результатам рентгеновских исследований тех же частиц их средний размер d составляет ~ 18 нм. (Этот метод оценки размера наночастиц был впервые применен нами в исследованиях ультрадисперсного магнетита Fe_3O_4 , для которого размер частиц оказался равным $d \cong 8$ нм [3].)

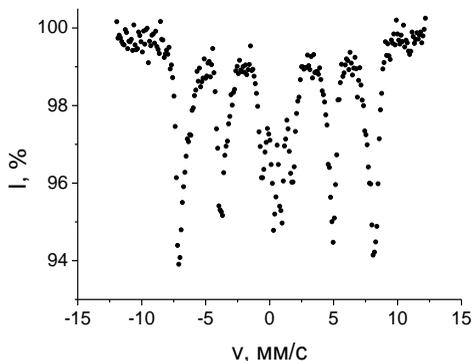


Рис. 1. Мессбауэровский спектр наночастиц маггемита ($T = 300\text{ K}$)

3. Температура Кюри для магнитных наночастиц оказывается весьма чувствительной к их размеру. Более того, при анализе зависимости $p(H_n)$ выясняется, что толщина слоя Δg , в котором сосредоточены атомы железа с «оборванными» обменными связями, растет по мере уменьшения размера частиц d . К такому выводу приводит сопоставление результатов измерений точек Кюри для систем магнитных наночастиц с данными об их размере. Величину Δg в оценочной формуле (3) можно рассматривать, таким образом, как «параметр дефектности» [4]. Для оценки этого параметра вовсе не обязательно иметь данные о зависимости $T_C(r)$. Взамен магнитометрии (и значений T_C) можно использовать мессбауэровскую спектроскопию, которая позволяет получить данные о $p(H_n)$ для каждой из систем наночастиц.

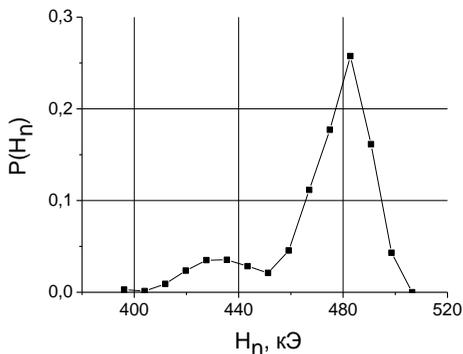


Рис. 2. Функция распределения $p(H_n)$ для наночастиц маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T = 300\text{ K}$)

4. Определение свободных параметров структуры представляет собой довольно сложную экспериментальную задачу. В тех случаях, когда можно установить однозначную взаимосвязь этих параметров с «эффектами ковалентности», эта задача резко упрощается. Так обстоит дело, например, в случае шпинельной структуры, в которую кристаллизуются многие окислы железа, содержащие ионы Fe^{3+} . Согласно [2], разность ковалентных вкладов в сдвиги мессбауэровской линии для ионов Fe^{3+} в октаэдрических (В) и тетраэдрических (А) позициях шпинельной структуры может быть однозначно связана с кислородным параметром u . Кислородный параметр u можно определить по разности суммарных сдвигов $\delta^B - \delta^A$ – ввиду равенства $\delta^B - \delta^A = \Delta\delta^B - \Delta\delta^A$. Этот метод определения u был применен нами при температурных мессбауэровских исследованиях ультрадисперсного магнетита (с размером частиц $d = 7,5 \pm 0,5$ нм) [5]. Было установлено, в частности, что в интервале температур от 100 до 300 К происходит значительное изменение кислородного параметра – на величину $\Delta u = 2 \cdot 10^{-3}$. Тем самым была выявлена особая роль ангармонизма колебаний внутренних атомов в формировании кристаллического «каркаса» наночастицы.

5. Аналогичным способом был определен коэффициент теплового расширения α_a для наночастиц, содержащих ионы Fe^{3+} , – на примере высокодисперсного магнетита. В полученные на опыте зависимости $\delta^A(T)$ и $\delta^B(T)$ была вначале внесена поправка на температурный сдвиг $\delta_T(T)$, затем была внесена поправка на температурное изменение кислородного параметра $u(T)$, а результаты такой корректировки сравнивались с зависимостями ковалентных вкладов в сдвиги δ^A и δ^B , рассчитанными на основе формализма метода молекулярных орбиталей. Результаты определения коэффициента α_a по данным о сдвигах для А- и В-мест оказались одинаковыми, а сам коэффициент – аномально большим: $\alpha_a = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [6].

6. Описанный выше метод определения температурного коэффициента для кислородного параметра $\alpha_u \equiv 1/u(\partial u/\partial T)_p$ и коэффициента теплового расширения $\alpha_a \equiv 1/a(\partial a/\partial T)_p$ по данным о сдвигах $\delta^A(T)$ и $\delta^B(T)$ для ионов Fe^{3+} в шпинельной структуре может быть легко обобщен и на случай двух других величин для наночастиц – барического коэффициента $\beta_u \equiv 1/u(\partial u/\partial p)_T$ и коэффициента сжимаемости $K_T \equiv -1/V(\partial V/\partial p)_T$. В качестве исходных экспериментальных данных в этом случае потребуются зависимости сдвигов парциальных спектров от давления p , $\delta^A(p)$ и $\delta^B(p)$, а теоретическую основу для количественных оценок коэффициентов β_u и K_T опять-таки составят зависимости ковалентных вкладов в сдвиги от межатомных расстояний. Эти два новых коэффициента, β_u и K_T , тоже, по-видимому, аномально велики для наночастиц.

7. Результаты мессбауэровских исследований наночастиц дают основания несколько по-иному трактовать понятия «близодействия» и «дальнодействия» в применении к обменным взаимодействиям. Дело в том, что влияние «поверхностных» атомов простирается на глубину в несколько десятков

межатомных расстояний. К такому выводу приводит сравнение двух функций распределения полей (рис. 3) – для сухого порошка из частиц высокодисперсного магнетита (1) и для кремний-органической магнитной жидкости на его основе (2).

8. «Эффекты ковалентности» в мессбауэровской спектроскопии могут оказаться весьма информативным средством исследования в опытах, главная цель которых – обнаружение и идентификация новой разновидности магнитных фазовых переходов: «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» [7]. В качестве объекта исследований в таких опытах удобно выбрать систему наночастиц ферримагнитных окислов, поскольку к настоящему времени разработаны технологии синтеза, позволяющие в широких пределах варьировать состав и свойства таких систем. Наличие в них ионов Fe^{3+} обеспечило бы дополнительную возможность для контроля, анализа и интерпретации изучаемых температурно-полевых зависимостей свойств наносистем.

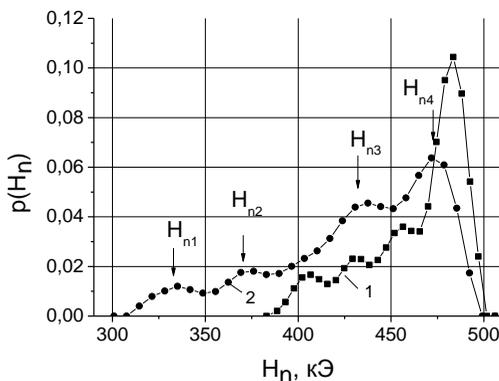


Рис. 3. Функции распределения $p(H_n)$ для наночастиц магнетита (1) и магнитной жидкости на его основе (2) ($T=300\text{ K}$)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. G.A. Sawatzky, F. van der Woude. J. Colloq. – 1974. V. 35. P. 47.
2. В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мессбауэровские исследования ферритов. – М.: Изд – во Моск. ун – та, 1985. – 223 с.
3. В.И. Николаев, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова. ФТТ. – 2001. Т. 43. С. 1455.
4. В.И. Николаев, А.М. Шипилин. ФТТ. – 2003. Т. 45. С. 1029.
5. В.И. Николаев, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова. Кристаллография. – 2001. Т. 46. С. 870.
6. В.И. Николаев, А.М. Шипилин. ФТТ. – 2000. Т. 42. С. 109.
7. В.И. Николаев, Т.А. Бушина, Ким Ен Чан. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. – 1996. № 4. С. 107.

ГИДРОДИНАМИКА

НЕЛИНЕЙНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОЛНЫ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Тактаров Н.Г.

Рузаевский институт машиностроения
430031, г. Саранск, ул. Гожувская, 37-166. E-mail: colonnt@mail.ru



Тактаров Николай Григорьевич окончил Мордовский университет (г. Саранск) в 1971 году. С 1971 по 1974 год – аспирант МГУ им. М.В. Ломоносова. С 1974 г. – ассистент, ст. преподаватель, доцент, заведующий кафедрой теоретической механики Мордовского университета. Доктор физико-математических наук с 1989 года, профессор с 1990 года. Заслуженный деятель науки Республики Мордовия с 1995 года. Член-корреспондент Российской Академии Естественных наук с 1995 года. Имеет 117 публикаций, в том числе статьи в центральных отечественных журналах, а также в зарубежных изданиях. Научно-исследовательская работа поощрялась грантами программы "Университеты России".

Рассматривается распространение волн по свободной поверхности слоя идеальной магнитной жидкости с постоянной магнитной проницаемостью μ находящегося в зазоре между плоскими горизонтальными полюсами магнита. Система координат: ось z направлена вертикально вверх, $z = -h_1$ – поверхность нижнего полюса магнита, $z = h_2$ – поверхность верхнего полюса, $z = 0$ – невозмущенная свободная поверхность жидкости, занимающей область $-h_1 \leq z \leq 0$ ($i = 1$), область $0 < z \leq h_2$ ($i = 2$) – воздушный зазор. Здесь $i = 1; 2$ – номер области.

На свободной поверхности жидкости выполняются условия: 1) непрерывности нормальной компоненты магнитной индукции μH_n , 2) непрерывности касательной компоненты напряженности магнитного поля H_τ , 3) равенства нормальных составляющих скоростей жидкостей v_n и свободной поверхности жидкости, 4) баланса сил, приложенных к поверхности жидкости.

Нелинейная краевая задача для нахождения скорости \vec{v} , давления p , напряженности магнитного поля \vec{H}_i ($i = 1; 2$), фазовой скорости волны c , уравнения возмущенной поверхности жидкости $z = \xi(x, t)$ решается методом малого параметра, в качестве которого берется безразмерная амплитуда волны $\varepsilon = (2\pi/\lambda)|\xi_{\max}|$, где λ – длина волны, ξ_{\max} – максимальное смещение

ние поверхности жидкости в вертикальном направлении. Решения получены с точностью до третьего приближения включительно по малому параметру.

В частности, форма поверхности жидкости определяется соотношением:

$$\xi(x, t) = \frac{1}{k} \left[\varepsilon \cos q + \varepsilon^2 A_1 \cos 2q + \varepsilon^3 (A_2 \cos 3q + A_3 \cos q) \right]$$

где $q = k(x - ct)$, $k = 2\pi/\lambda$; A_1, A_2, A_3 – некоторые коэффициенты, зависящие от следующих величин: ускорения силы тяжести g , плотности жидкости ρ , коэффициента поверхностного натяжения γ , длины волны λ , магнитной проницаемости жидкости $\mu_1 = \mu$ (принимается, что для воздуха $\mu_2 = 1$), толщин слоев h_1, h_2 , невозмущенной магнитной индукции $B_0 = \mu H_{01} = H_{02}$.

Найден кинематический закон движения частицы жидкости с лагранжевыми координатами a, b : $x = x(t, a, b)$, $z = z(t, a, b)$. Показано, что в нелинейном приближении (в отличие от линейного) траектории частиц разомкнуты. Это связано с тем, что наряду с колебательным движением частицы участвуют также в равномерном "переносном" движении вдоль оси x со скоростью, пропорциональной ε^2 и уменьшающейся с глубиной частицы жидкости. При увеличении γ "переносная" скорость возрастает, а с увеличением индукции B_0 – убывает и обращается в нуль при значении B_0 , для которого:

$$\frac{\mu \sigma_m (\mu - 1)^2}{\mu \text{th}(kh_2) + \text{th}(kh_1)} = \frac{g}{k} + \sigma_c, \quad \sigma_c = \frac{\gamma k}{\rho}, \quad \sigma_m = \frac{B_0^2}{4\pi\rho\mu^2}.$$

В нелинейном приближении период колебаний частицы жидкости τ_p превышает период волны τ_w :

$$\frac{\tau_p}{\tau_w} = 1 + \varepsilon^2 \frac{\text{ch}2(h_1 + b)}{2\text{sh}^2 h_1}, \quad (-h_1 \leq b \leq 0).$$

Это различие периодов определяется исключительно амплитудой волны ε и глубиной частицы жидкости $|b|$ ($b \leq 0$), и не зависит от поверхностного натяжения и магнитной индукции.

Выражение для фазовой скорости волны имеет вид $c = c_0 \left[1 - \varepsilon^2 \left(\frac{\theta_2}{2} \right) \right]$, где c_0 – фазовая скорость в линейном приближении, θ_2 – некоторый параметр, зависящий от тех же величин, что и коэффициенты A_1, A_2, A_3 . Величина c зависит от квадрата безразмерной амплитуды ε^2 .

Характер волнового движения жидкости определяется двумя безразмерными параметрами, "капиллярным" K_c и "магнитным" K_m :

$$K_c = \frac{\gamma k^2}{\rho g}, \quad K_m = \frac{k(\mu-1)^2 B_0^2}{4\pi\rho g \mu [\mu th(kh_2) + th(kh_1)]},$$

где $th(x)$ – гиперболический тангенс.

1. В случае тонкого слоя жидкости (приближение длинных волн: $kh_1 \ll 1$) и узкого воздушного зазора во всех соотношениях следует принять $th(kh_1) = kh_1$, $th(kh_2) = kh_2$. Дисперсионное соотношение для частоты волны $\omega \equiv \omega_w = 2\pi/\tau_w$ ($\omega = ck$) примет при этом вид

$$\omega = \left[kh_1 \left(gk + \frac{\gamma k^3}{\rho} - \frac{kB_0^2(\mu-1)^2}{4\pi\rho\mu(h_1 + \mu h_2)} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\varepsilon^2 \theta_2}{2} \right),$$

здесь в выражении для θ_2 следует принять $th(kh_1) = kh_1$, $th(kh_2) = kh_2$.

2. В приближении бесконечно глубокой жидкости (короткие волны: $kh_1 \gg 1$) во всех соотношениях необходимо принять, $th(kh_1) = 1$. Далее предполагаем также, что $th(kh_2) = 1$.

Выражение для фазовой скорости примет в этом приближении вид

$$c = \left[\frac{g}{k} + \frac{\gamma k}{\rho} - \frac{B_0^2(\mu-1)^2}{4\pi\rho\mu(\mu+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\varepsilon^2 \theta_2}{2} \right).$$

Высота волны (высота уровня вершины при $q = 0$ над уровнем впадины при $q = \pi$) равна

$$h = \xi(0) - \xi(\pi) = \frac{2\varepsilon}{k} \left[1 + \varepsilon^2 (A_2 + A_3) \right],$$

где коэффициенты A_2, A_3 должны быть записаны в приближении коротких волн.

Если $K_m = 0$, то $A_1 + A_2 = 0,5$, а затем с ростом K_m ($K_m < 1$) при увеличении индукции B_0 высота волны h начинает возрастать, что согласуется с имеющимися экспериментами [1].

Следует отметить, что используемый здесь метод малого параметра неприменим при очень большом росте амплитуды волны. Однако метод правильно отражает тенденцию роста амплитуды, наблюдаемую в эксперименте.

Амплитуды вершины h_{ep} и впадины h_{en} волны по отношению к невозмущенной поверхности жидкости равны:

$$h_{ep} = \xi(0) - \xi(\pi/2) = \frac{\varepsilon}{k} \left[1 + 2\varepsilon A_1 + \varepsilon^2 (A_2 + A_3) \right],$$

$$h_{en} = \xi(\pi/2) - \xi(\pi) = \frac{\varepsilon}{k} \left[1 - 2\varepsilon A_1 + \varepsilon^2 (A_2 + A_3) \right].$$

Их разность имеет вид:

$$\delta h = h_{ep} - h_{en} = \frac{4\varepsilon^2}{k} A_1 = \frac{2\varepsilon^2}{k} \left[\frac{1}{2} + \frac{3\mu K_c - K_m(\mu-1)}{2\mu(1-2K_c)} \right].$$

Отсюда следует, что величина δh зависит (кроме прочего) от магнитной индукции. При увеличении B_0 разность амплитуд δh убывает, т.е. волна теряет свою асимметрию в вертикальном направлении. При выполнении условий $K_c < 0,5$ и $\mu(1+K_c) > (\mu-1)K_m$ амплитуда у вершины больше, чем у впадины ($\delta h > 0$). При этом вершина уже впадины и имеет заостренную форму, а впадина – более округленную форму. При условиях $K_c < 0,5$ и $\mu(1+K_c) < (\mu-1)K_m$ высота вершины меньше, чем глубина впадины ($\delta h < 0$). Если $K_c \gg 1$, то $\delta h = -\varepsilon^2/(2k)$.

Фазовая скорость c убывает при увеличении K_m и обращается в нуль при $K_c - K_m + 1 = 0$.

В нелинейном приближении фазовая скорость c , а также частота волны ω больше, чем в линейном приближении при одинаковой длине волны λ и равных значениях прочих параметров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. – М.: Мир, 1989. – 356 с.

ЗАДАЧА О РАСПРОСТРАНЕНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН В СТРАТИФИЦИРОВАННОЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ С УЧЕТОМ НЕРАСТВОРИМОЙ ПЛЕНКИ ПОВЕРХНО- АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В ЛИНЕЙНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Егерев Э.Н.

Мордовский государственный университет

430000, г. Саранск, ул. Большевикская, 68, Е – mail egereva_en@hotmail.com



Егерев Э.Н. окончила Мордовский ГУ в 1991 году. С 1991 по 1994 аспирантка математического факультета Мордовского ГУ. В 1995 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: “Распространение поверхностных волн в слоях жидкостей на пористом основании”. С 1998 года избрана доцентом кафедры теоретической механики и математического моделирования Мордовского ГУ. Имеет более 20 научных публикаций. В настоящее время является доцентом на кафедре математики и теоретической механики Мордовского ГУ.

Поверхностно – активные вещества (ПАВ) – вещества, обладающие способностью накапливаться (адсорбироваться) на границе раздела фаз (жидкость – газ, жидкость – жидкость или жидкость – твердое тело) и понижающие коэффициент поверхностного натяжения поверхности раздела (т.е. улучшающие смачивание) [1]. В настоящее время они представляют особый интерес. ПАВ классифицируются по растворимости – на растворимые и нерастворимые. Вторые находятся только на поверхности и не проникают в глубь жидкости. Пленки ПАВ используют практически во всех отраслях народного хозяйства.

Изучить влияние пленок поверхностно – активных веществ на распространение поверхностных волн начато очень давно. В работе [4], используя уравнения гидродинамики в линейном приближении, исследован общий случай влияния на волны пленки поверхностно- активного вещества с любой упругостью. Результаты были получены для случая нерастворимой пленки поверхностно - активного вещества.

1. Постановка задачи. Рассмотрим распространение поверхностных волн в стратифицированной магнитной жидкости, когда нижняя жидкость ограничена снизу твердой непроницаемой стенкой, а верхняя - покрыта пленкой нерастворимых ПАВ.

Магнитные проницаемости постоянные величины. Условимся все величины, относящиеся к нижней жидкости обозначать индексом 1, к свободной жидкости – 2, к атмосфере – 3.

Волновое движение несжимаемой жидкости в областях 1,2 описывается уравнениями Навье – Стокса:

$$\rho_j \left(\frac{\partial \vec{u}_j}{\partial t} + (\vec{u}_j \nabla) \vec{u}_j \right) = -\nabla p_j + \eta_j \Delta \vec{u}_j + \rho_j \vec{g}, \quad (1)$$

где ρ_j - плотность жидкости; \vec{u}_j - скорость жидкости; p_j - давление; η_j - динамическая вязкость жидкости; \vec{g} - ускорение свободного падения. И уравнением непрерывности: $\text{div } \vec{u}_j = 0$. ($j=1,2$)

Введем в областях 1,2 вспомогательные функции $\vec{u}_1^{(1)}$ и $\vec{u}_1^{(2)}$ такие, что [2]:

$$\vec{u}_1 = \vec{u}_1^{(1)} + \vec{u}_1^{(2)}. \quad (2)$$

При этом, согласно уравнениям (1) и уравнениям непрерывности, описывающим движение жидкости эти функции должны удовлетворять следующим уравнениям:

$$\text{функция } \vec{u}_j^{(1)}: \begin{cases} \rho_j \frac{\partial u_j^{(1)}}{\partial t} = -\nabla p_j + \eta_j \Delta \vec{u}_j + \rho_j \vec{g}; \\ \text{div } \vec{u}_j^{(1)} = 0, \end{cases} \quad (3)$$

$$\text{функция } \vec{u}_j^{(2)}: \begin{cases} \rho_j \frac{\partial u_j^{(2)}}{\partial t} = \eta_j \Delta u_j^{(2)}; \\ \text{div } \vec{u}_j^{(2)} = 0. \end{cases} \quad (j=1,2) \quad (4)$$

Функция $\vec{u}_j^{(1)}$ представляет собой потенциальную составляющую волнового движения: $\vec{u}_j^{(1)} = -\nabla \varphi_j$, а функция $\vec{u}_j^{(2)}$ - вихревую составляющую волнового движения: $\vec{u}_j^{(2)} = \text{rot } \vec{\psi}_j$.

Уравнение для скалярного потенциала в области 3 - атмосфере имеет вид: $\Delta \chi_3 = 0$. При появлении волн магнитное поле изменяется и должно быть записано в виде: $\vec{H}_i = \vec{H}_{0i} + \vec{H}_i'$, где \vec{H}_{0i} - невозмущенное магнитное поле; \vec{H}_i' - малые возмущения ($\forall i=1,2,3$). $\text{rot } \vec{H}_{0i} = 0$; $\text{rot } \vec{H}_i' = 0$; (5) $\text{rot } \vec{H}_i = 0$ ($i=1,2,3$). Потенциал возмущенного магнитного поля имеет вид:

$$\chi_i = \chi_{0i} + \chi_i' \quad (i=1,2,3). \quad (6)$$

Решение уравнений (3), (4) будем искать в виде затухающих бегущих волн:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= Z_1^{(1)}(z) \exp[i(kx - \omega t)]; \quad \varphi_2 = Z_2^{(1)}(z) \exp[i(kx - \omega t)]; \\ \psi_1 &= Z_1^{(2)}(z) \exp[i(kx - \omega t)], \quad \psi_2 = Z_2^{(2)}(z) \exp[i(kx - \omega t)]. \end{aligned} \quad (7)$$

где k - вещественное волновое число, характеризующее периодичность волнового решения вдоль оси x , ω - комплексная частота колебаний волны; $Z(z)$ - любые функции, зависящие только от координаты z .

Решения для волн малой амплитуды имеют вид:

$$\begin{aligned} u_{1x} &= \left[-ik (C_1 e^{-kz} + C_2 e^{kz}) + m_1 (C_3 e^{-m_1 z} - C_4 e^{m_1 z}) \right] e^{i(kx - \omega t)}; \\ u_{1z} &= \left[k (C_1 e^{-kz} - C_2 e^{kz}) + ik (C_3 e^{-m_1 z} + C_4 e^{m_1 z}) \right] e^{i(kx - \omega t)}; \\ u_{2x} &= \left[-ik (C_5 e^{-kz} + C_6 e^{kz}) + m_2 (C_7 e^{-m_2 z} - C_8 e^{m_2 z}) \right] e^{i(kx - \omega t)}; \\ u_{2z} &= \left[k (C_5 e^{-kz} - C_6 e^{kz}) + ik (C_7 e^{-m_2 z} + C_8 e^{m_2 z}) \right] e^{i(kx - \omega t)}. \end{aligned} \quad (8)$$

2. Граничные условия. С учетом того, что на свободную поверхность магнитной жидкости нанесена пленка ПАВ, граничные условия на поверхностях раздела имеют вид:

на дне:

- 1). $\bar{u}_1 = 0$ ($z = -h_1$), $u_{1z} = 0$ ($z = -h_1$);
- 2). $\chi_1 = 0$ ($z = -h_1$) или $\chi_i = H_{0ix} \cdot x + H_{0iy} \cdot y + H_{0iz} \cdot z = 0$ ($z = -h_1$);

на границе раздела двух магнитных жидкостей:

- 3). $u_{1z} = \frac{\partial \xi_1(x, y, t)}{\partial t}$ ($z = \xi_1(x, y, t)$),

где $\xi_1 = \xi_1(x, y, t)$ - отклонение возмущенной поверхности от плоскости;

- 4). $\bar{u}_1 = \bar{u}_2$ ($z = \xi_1(x, y, t)$);
 $u_{1z} = u_{2z}$ ($z = \xi_1(x, y, t)$);
- 5). $n_i \sigma_{ik(1)} = n_i \sigma_{ik(2)}$ ($i = x, z$; $k = x, z$), ($z = \xi_1(x, y, t)$),

где тензор напряжения σ_{ik} имеет вид:

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik} + \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (i = x, z; k = x, z);$$

- 6). $\chi_1 = \chi_2$ ($z = \xi_1(x, y, t)$);
- 7). $\mu_1 \vec{n} \cdot \nabla \chi_1 = \mu_2 \vec{n} \cdot \nabla \chi_2$ ($z = \xi_1(x, y, t)$),

где \vec{n} - вектор нормали к поверхности раздела двух магнитных жидкостей;

$$8). p_1 - \mu_1 \frac{H_{1n}^2}{4\pi} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_1} \mu_1 H dH - \left(p_2 - \mu_2 \frac{H_{2n}^2}{4\pi} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{H_2} \mu_2 H dH \right) = -\alpha_1 \Delta \xi_1(x, y, t)$$

$$(z = \xi_1(x, y, t)),$$

где α_1 - коэффициент поверхностного натяжения раздела двух слоев магнитной жидкости;

на границе раздела магнитная жидкость – атмосфера:

$$9). \quad u_{2z} = \frac{\partial \xi_2(x, y, t)}{\partial t} \quad (z = h_2 + \xi_2(x, y, t)),$$

где $\xi_2 = \xi_2(x, y, t)$ - отклонение возмущенной свободной поверхности магнитной жидкости от плоскости;

$$10). \quad \chi_2 = \chi_3 \quad (z = h_2 + \xi_2(x, y, t));$$

$$11). \quad \mu_2 \vec{n} \cdot \nabla \chi_2 = \mu_3 \vec{n} \cdot \nabla \chi_3 \quad (z = h_2 + \xi_2(x, y, t)),$$

где \vec{n} - вектор нормали к поверхности раздела магнитная жидкость – атмосфера;

$$12). \quad \left[p_3 - p_2 - \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] n_i = -\sigma'_{ik(2)} n_k + \frac{\partial \alpha}{\partial x_i} \quad (i = x, z \quad ; k = x, z),$$

$$(z = h_2 + \xi_2(x, y, t)), \quad (9)$$

где α - коэффициент поверхностного натяжения пленки ПАВ, нанесенной на свободную поверхность магнитной жидкости;

R_1, R_2 - главные радиусы кривизны поверхности раздела;

\vec{n} - единичный вектор нормали, направленный из области 2 в - 3;

σ'_{ik} - вязкий тензор напряжения, имеющий вид:

$$\sigma'_{ik(2)} = \eta \left(\frac{\partial u_{2i}}{\partial x_k} + \frac{\partial u_{2k}}{\partial x_i} \right),$$

для атмосферы здесь принимаем: $\sigma'_{ik(3)} = 0$;

$$13). \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \cdot u_{2x} - D_S \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right) = 0 \quad (z = h_2 + \xi_2(x, y, t)),$$

где $\Gamma(x, t)$ - поверхностная концентрация пленки ПАВ;

D_S - коэффициент поверхностной диффузии молекул ПАВ;

в атмосфере:

$$14). \quad \chi_3 = 0 \quad (z \rightarrow +\infty) \quad \text{или} \quad \chi_3 = \chi_{30} = H_{03x} \cdot x + H_{03y} \cdot y + H_{03z} \cdot z \quad (z \rightarrow +\infty).$$

Первое граничное условие в (9) означает, что жидкость не протекает через непроницаемую стенку. Второе граничное условие в (9) означает отсутствие магнитного поля на дне. Третье – является кинематическим условием на границе раздела двух магнитных жидкостей. Четвертое условие означает не-

прерывность потока жидкости на границе раздела двух магнитных жидкостей. Пятое граничное условие выражает равенство сил, с которыми жидкости в областях 1, 2 действуют друг на друга, при учете сил поверхностного натяжения, на границе раздела двух магнитных жидкостей (согласно третьему закону Ньютона). Шестое граничное условие в (9) означает непрерывность магнитного поля на границе раздела двух магнитных жидкостей. Седьмое граничное условие означает непрерывность магнитного поля с учетом сил. Восьмое граничное условие в (9) является динамическим условием на границе раздела двух магнитных жидкостей.

Девятое условие в (9) является кинематическим условием на свободной поверхности магнитной жидкости. Десятое условие означает непрерывность магнитного поля на границе раздела магнитная жидкость – атмосфера. Одиннадцатое - непрерывность магнитного поля с учетом сил.

Двенадцатое граничное условие в (9) является динамическим условием на границе раздела магнитная жидкость – атмосфера. Тринадцатое граничное условие показывает распределение пленки ПАВ на поверхности магнитной жидкости. И, наконец, последнее граничное условие в (9) означает отсутствие магнитного поля на бесконечности. В граничных условиях (9) необходимо также учесть, граничные условия невозмущенного состояния магнитного поля.

3. Вывод дисперсионного уравнения. Граничные условия (9) с учетом решений (8) примут вид однородной системы линейных уравнений, которые в связи с их громоздкостью здесь не приводим.

Приравнивая определитель четырнадцатого порядка систем линейных уравнений этой системы к нулю, получаем дисперсионное уравнение для поверхностных волн, распространяющихся одновременно по поверхности магнитной жидкости и по поверхности раздела двух магнитных жидкостей, когда нижняя жидкость ограничена снизу твердой непроницаемой стенкой и с учетом того, что на верхний слой жидкости нанесена нерастворимая пленка ПАВ.

4. Исследование дисперсионного уравнения. В частном случае, когда магнитные проницаемости двух слоев магнитной жидкости равны постоянной магнитной проницаемости в атмосфере, при отсутствии магнитного поля, а также пленки нерастворимого поверхностно-активного вещества, из данного дисперсионного уравнения получим известный закон дисперсии для поверхностных волн в слое свободной жидкости конечной толщины вида [3]: $\omega^2 = gkth(k(h_1 + h_2))$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение.- Л. Химия, 1981.-304 с.
2. Лазарев А.А. и др. Физико-химическая неоднородность поверхности океана и поверхностные волны. - М.: МГУ, 1987. ч.1. - 92 с.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Б.М. Гидродинамика, - М.: Наука, 1986. - 736 с.
4. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика,- М.: Физматгиз,1959.-690 с.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В СРЕДНЕСФЕРИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Шилов В. П.

Институт механики сплошных сред УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Королева, 1. Факс: +7 (3422) 136087;
E-mail: v_p_shilov@icmm.ru

Теоретическое изучение поверхностного натяжения дипольных жидкостей, несмотря на наличие хороших аналитических моделей: модифицированная модель Ван дер Ваальса (1) и среднесферическая модель (ССМ) (2) не проводилось. По-видимому, это связано с тем, что в реальных дипольных жидкостях (ярким представителем которых является вода) существуют другие дисперсионные взаимодействия, вносящие в поверхностное натяжение больший вклад, чем дипольные. Другая причина в том, что экспериментально определить вклад дипольного взаимодействия в поверхностную энергию можно лишь включив поле, но для реальных жидкостей взаимодействие дипольного момента одной молекулы с полем становится больше тепловой энергии лишь в аномально больших полях (такие поля недостижимы в эксперименте). Изучение вклада дипольных взаимодействий в поверхностное натяжение возможно только в искусственно созданных материалах, какими являются магнитные жидкости (МЖ).

Проблема фазовых переходов в МЖ обсуждается в научной литературе с середины шестидесятых, однако некоторые принципиальные вопросы, касающиеся данной проблемы, остаются нерешенными до сих пор. К настоящему времени наиболее подробно и обстоятельно исследован фазовый переход первого рода – расслоение МЖ на слабо- и сильно концентрированные фазы под действием магнитодипольных межчастичных взаимодействий. Концентрированная фаза представлена в этом случае так называемыми капельными агрегатами - объектами с характерным размером в несколько десятков мкм. На границе между капельными агрегатами и коллоидным раствором существует поверхностное натяжение. Оно приводит к тому, что в отсутствие внешних полей агрегат приобретает сферическую форму. Форма, близкая к сферической сохраняется и в слабом магнитном поле. Однако, несмотря на большой объем экспериментальных данных (3), расчет коэффициента поверхностного натяжения даже в рамках модели среднего поля является сложной задачей и проведен лишь недавно (4). Для микроскопической ССМ, эти вычисления не проводились. Существует ряд обоснованных причин, по которым исследование поверхностного натяжения в МЖ представляет серьезный научный интерес.

Во-первых, МЖ являются магнитным аналогом воды, но отличаются в лучшую сторону хорошо известным потенциалом взаимодействия и сферической формой частиц.

Во-вторых, МЖ – это объект с непрерывно изменяемой и контролируемой энергией межчастичных взаимодействий. В лабораторных экспериментах можно варьировать как концентрацию, так и средний размер коллоидных частиц.

В-третьих, поверхностное натяжение МЖ – это одно из следствий магнитодипольных взаимодействий. Исследование эффектов, связанных с магнитодипольным взаимодействием нельзя считать полным без решения задачи о поверхностных свойствах ферроколлоидов.

Целью настоящего исследования является решение задачи об определении коэффициента поверхностного натяжения и его зависимости от температуры для плоской границы раздела в среднесферическом приближении магнитодипольного взаимодействия. Для определения термодинамических характеристик плоской границы перехода между слабо- и сильно концентрированными фазами МЖ будем использовать локальную формулировку термодинамики с использованием квадратично-градиентного приближения. Основная идея этой аппроксимации состоит в том, что для двухфазной системы свободная энергия является функцией не только концентрации, но и ее пространственных производных. Этим учитывается нелокальность межмолекулярного взаимодействия, связывающего частицы, находящиеся в разных точках пространства. Свободная энергия Гельмгольца негомогенной однокомпонентной системы жидкость (l) – пар (g) (сильно – слабо концентрированные фазы МЖ), занимающей объем V при температуре T примет вид

$$F = \int_V \left[f_0(\rho) + \frac{1}{2} s(\rho) (\nabla \rho)^2 \right] dV \quad (1)$$

где $f_0(\rho)$ – плотность свободной энергии однородной системы в среднесферическом приближении (5), а $(\nabla \rho)^2$ – первый не исчезающий член разложения в ряд Тейлора, $s(\rho)$ – параметр влияния в среднесферическом приближении (Приложение), характеризующий вклад пространственных корреляционных эффектов в свободную энергию. Задача получения характеристик границы перехода сводится к нахождению экстремума функционала F при условии сохранения полного числа частиц в системе

$$N = \int_V \rho(r) dV. \quad (2)$$

Уравнение Эйлера-Лагранжа при соблюдении (2) примет вид

$$\mu = \mu_0 - s \Delta \rho - \nabla s \nabla \rho \quad (3)$$

где $\mu_0(\rho)$ – химический потенциал однородной жидкости с плотностью ρ , а неоднородные слагаемые можно рассматривать как корректировку химического потенциала в квадратично-градиентном приближении.

Будем решать задачу при следующих граничных условиях

$$\begin{aligned} x \rightarrow -\infty, \rho &= \rho_l, \\ x \rightarrow \infty, \rho &= \rho_g, \end{aligned} \quad (4)$$

где ρ_l, ρ_g параметры бинодали (Рис.1).

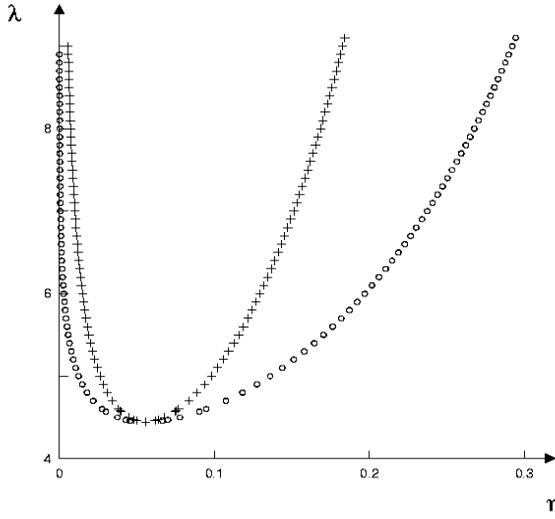


Рис.1. Фазовая диаграмма магнитной жидкости в ССМ. \circ – бинодаль, $+$ – спинодаль.
 Параметры критической точки $(\) \lambda_{cr} = 4.445, \eta_{cr} = .0555$.

Линеаризуя уравнение (3) вблизи точек равновесия (точки бинодали) получим решение, описывающее профиль плотности в переходной зоне между “жидкой” и “газообразной” фазами МЖ. Сшивая решение в точке $x=0$, приравнявая значение плотности и пространственной производной, найдем коэффициент поверхностного натяжения (1) в единицах T/d^2 (d – диаметр частицы)

$$\sigma = \frac{\frac{\sqrt{3}}{6} \lambda (\eta_l - \eta_g)^2}{\left[q(2\xi_l) q(-\xi_l) \frac{d\mu_l}{d\eta} \right]^{1/2} + \left[q(2\xi_g) q(-\xi_g) \frac{d\mu_g}{d\eta} \right]^{1/2}} \quad (5)$$

Полученное выражение достаточно неплохо согласуется с экспериментальными оценками коэффициента поверхностного натяжения (7)

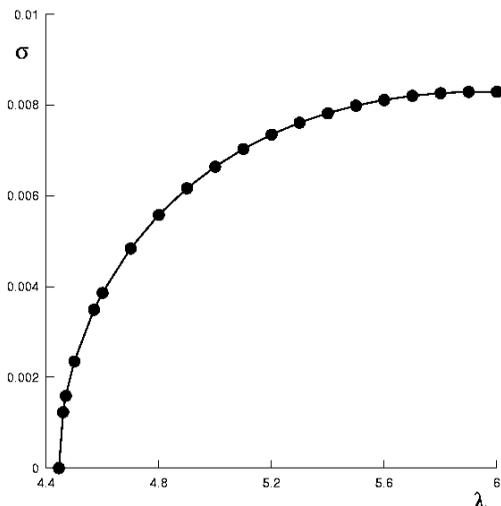


Рис.2. Зависимость безразмерного коэффициента поверхностного натяжения магнитной жидкости в ССМ от параметра диполь-дипольного взаимодействия

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда гражданских исследований и развития для стран СНГ (грант № РЕ-009) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ- № 02 - 03 - 33003).

Приложение

Рассмотрим дипольную жидкость, потенциал взаимодействия между частицами которой, учитывает дипольное взаимодействие и стерическое отталкивание (d – диаметр частицы выбран за единицу длины)

$$U(s_1, s_2, \mathbf{r}) = \begin{cases} \infty, & |\mathbf{r}| < 1 \\ -m^2 r^{-3} [3r^{-2}(s_1 \mathbf{r})(s_2 \mathbf{r}) - (s_1 s_2)], & |\mathbf{r}| > 1 \end{cases} \quad (6)$$

где: m – дипольный момент, s_i – единичный вектор дипольного момента i частицы, \mathbf{r} – радиус-вектор соединяющий частицы.

Определим следующие угловые функции

$$I(12) = 1, \Delta(12) = s_1 s_2, D(12) = 3r^{-2}(s_1 \mathbf{r})(s_2 \mathbf{r}) - (s_1 s_2) \quad (7)$$

Вертгейму (2) удалось получить точное решение уравнения Орнштейна-Цернике

$$h(12) = h_s(r) + 2K \left(h_+(r) + \frac{1}{2} h_-(r) - \frac{3}{r^3} \int_0^r [h_+(r) + \frac{1}{2} h_-(r)] dr \right) D(12)$$

$$2K (h_+(r) + h_-(r)) \Delta(12),$$

$$c(12) = c_s(r) + 2K \left(c_+(r) + \frac{1}{2} c_-(r) - \frac{3}{r^3} \int_0^r [c_+(r) + \frac{1}{2} c_-(r)] dr \right) D(12)$$

$$2K (c_+(r) + c_-(r)) \Delta(12),$$

здесь: $c_+ = c_s(r, 2\xi)$, $h_+ = h_s(r, 2\xi)$, $c_- = c_s(r, -\xi)$, $h_- = h_s(r, -\xi)$ – решения для твердых сфер с разными плотностями. А параметр $\xi = K\eta$ определен из уравнения

$$4\pi/3T \rho m^2 = q(2\xi) - q(-\xi), \quad q(\eta) = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4, \quad (8)$$

где: η – плотность упаковки, а функция $q(\eta)$ связана с изотермической сжимаемостью газа твердых шаров $\chi_T^{-1} = \rho \partial P / \partial \rho = \rho T q(\eta)$.

“Хвост” парной корреляционной функции есть

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h(12) = [q(2\xi)q(-\xi)]^{-1} m^2 / Tr^3 D(12). \quad (9)$$

Используя асимптотическое поведение парной корреляционной функции, определим параметр влияния (1)

$$s(\rho) = \frac{8}{3} \lambda^2 [q(2\xi)q(-\xi)]^{-1} \quad (10)$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bongiorno V., Davis H. T., Phys. Rev. A 12, 2213 (1975), Lovett R., Baus M., J. Chem. Phys. 111, 5544 (1999); Baus M., Lovett R., J. Chem. Phys. 111, 5555 (1999).
2. Wertheim M.S., J. Chem. Phys., 55, P.4291-4298 (1971).
3. Bacri J. C., Cebers A., Perzynski R., Phys. Rev. Lett. 72, 2705 (1994), Sandre O., Browaeys J., Perzynski R., Bacri J. C., Cabuil V., Rosensweig R. E., Phys. Rev. E 59, 1736 (1999), Janiaud E., Elias F., Bacri J. C., Cabuil V., Perzynski R., Magnetohydrodynamics 36, 365 (2000).
4. Lacoste D., Lubensky T. C., Phys. Rev. E 64, 041506, Cebers A., J. Magn. Magn. Mater. 252, 259 (2002).
5. Neinhuis G., Deutch J.M., J. Chem. Phys. 56, 5511 (1972), Sutherland J.W.H., Neinhuis G., Deutch J.M., Mol. Phys. 27, 721 (1974).
6. Morozov K. I., Pshenichnikov A. F., Raikher Yu. L., Shliomis M. I., J. Magn. Magn. Mater. 65, 269 (1987).
7. Пшеничников А.Ф., Шурубор И.Ю., Изв. АН СССР. Сер. физ., 51, 1081 (1987).

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Белоногова А.К.

Ивановский государственный энергетический университет
153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34. Факс: (0932) 385701.

Белоногова А.К. в 1961 году окончила Ивановский химико-технологический институт, кандидат химических наук. Кандидатскую диссертацию на тему "Термодинамические исследования этилендиамин-тетраацетатных комплексов в водном растворе." защитила в 1978 году. С мая 1981 года и до настоящего времени работает старшим научным сотрудником ПНИЛ ПФГД. Имеет 66 научных публикаций, в том числе 63 статьи, 3 авторских свидетельства на изобретения, 2 статьи в иностранных журналах.

ВВЕДЕНИЕ. Коллоидные структуры, будучи многокомпонентными гетерогенными и в большинстве случаев термодинамически неравновесными системами, отличаются большой сложностью. Их исследование - одна из важнейших задач коллоидной химии и физико-химической механики. До настоящего времени изучению взаимодействия носителя с ПАВ-ом уделялось мало внимания, предполагая, что свойства магнитных коллоидов зависят главным образом от свойств носителя и концентрации магнетита.

Изучение объемных свойств поверхностно-активных веществ - растворимости, вязкости, гелеобразования, синерезиса, образования кристаллических фаз и др. - представляет большие трудности по сравнению с другими лиофильными коллоидами из-за процессов мицеллообразования, которые у высокомолекулярных соединений отсутствуют. Большое количество точных данных [1] по растворимости различных ПАВ показало наличие перегибов на кривых зависимости растворимости от температуры, что указывает на взаимодействие растворенных веществ с растворителями. Тщательными исследованиями растворимости щелочных мыл жирных кислот в воде установлено, что при повышении температуры в определенной области растворимость взаимно повышается до весьма больших значений [2]. Повышение растворимости при некоторой "критической температуре растворения" авторы объясняют мезоморфными изменениями твердых мыл или изменениями мицеллярной агрегации растворов.

Изучаемые в проблемной лаборатории магнитные коллоиды используются в МЖУ и приготовлены на кремнийорганической основе, вязкость

которой на порядок или два выше керосина. Силиконовые носители ПЭС-4 и ПЭС-5 относятся к полимерным системам, физические свойства которых могут иметь отклонения от обычных молекулярных жидкостей. Эти отклонения особенно проявляются при изменениях температуры. Для обеспечения агрегативной устойчивости магнитных жидкостей используется адсорбция молекул поверхностно-активного вещества (олеиновая кислота), которая служит стабилизатором для взвешенных магнитных частиц, взаимодействуя полярным своим концом с магнитной частицей, а неполярным с носителем.

Измерение вязкости растворов поверхностноактивных веществ имеет важное значение для истолкования структуры ассоциированных коллоидов. Вязко-эластичные гели жирных кислот, по-видимому, представляют собой агрегаты очень длинных палочкообразных мицелл, которые образуются из более мелких сферических, пластинчатых или состоящих из двойных слоев мицелл. Изменения вязкости при более высоких концентрациях вызывают дальнейшие изменения структуры ранее образовавшихся мицелл.

Растворение металлических мыл в маслах имеет очень большое технологическое значение, являясь основной операцией при изготовлении смазок и магнитных жидкостей.

Ефремов И.Ф. [3], изучая особенности строения коллоидных структур на основе консистентных смазок отмечал, что разные группы тиксотропных структур значительно отличаются по прочностным и другим свойствам. Несмотря на это, тактоидные и гелеобразные системы можно объединить по характеру процессов их формирования. Механизм этих процессов заключается в том, что коллоидные частицы, а также другие микрообъекты вследствие превышения на некотором расстоянии действующих между ними сил отталкивания над силами притяжения могут длительно взаимно фиксироваться на большом (по сравнению с размером атомов) расстоянии. Если в системе распределение минимумов потенциальной (свободной) энергии будет регулярным, то из монодисперсных коллоидных частиц, находящихся в этих минимумах и разделенных барьером отталкивания, образуется периодическая коллоидная структура, обладающая квазикристаллической решеткой с присутствующими ей различными дефектами, как и в реальных кристаллах. Однако, в случае полидисперсности и неправильности формы частиц, решетка настолько искажается, что само понятие решетки (в математическом смысле) становится неприменимым. При этом регулярность периодической коллоидной структуры (ПКС) имеет не геометрический, а энергетический смысл, т.к. микрообъекты занимают соответствующие потенциальные минимумы.

Периодические коллоидные системы - тиксотропные гели и гелеобразные системы - широко распространены в природе и в промышленности. В зависимости от величины приложенной нагрузки и времени ее действия ПКС способны вести себя как упругие твердые тела или как легко текучие жидкости, а после снятия нагрузки прочность их самопроизвольно восста-

навливается. В ПКС последовательное изменение параметров (степень упорядочения, размер и форма частиц, величина межчастичных расстояний, природа фаз, наличие примесей) вызывает обычно соответствующее изменение упруго-пластичных свойств. При этом отчетливо выявляются особенности в природе и закономерностях действия сил между микрообъектами, что привлекает внимание исследователей в области поверхностных явлений, молекулярной физики, биофизике, а также специалистов по переработке дисперсных систем, которым необходимо знать оптимальные условия и режимы технологических процессов протекания элементарных актов взаимодействия микрообъектов и образования коллоидных структур.

Условия проведения эксперимента. При изучении изменения реологических характеристик магнитных жидкостей с повышением температуры, возникла необходимость определения изменения свойств самого носителя с температурой, а также растворов изучаемых носителей с поверхностноактивным веществом-олеиновой кислотой.

Реологические характеристики снимали на ротационном вискозиметре "РЕОТЕСТ" с цилиндрическим измерительным устройством S1 и термостатированной рубашкой. Скорость сдвига изменялась от 3 до 1300 с⁻¹, температура проведения эксперимента составляла 20, 50 и 90 °С.

Для характеристики исследуемого материала с точки зрения реологических свойств снимали зависимость между сдвигающим напряжением и скоростью сдвига. Сдвигающее напряжение измеряли при возрастающей и убывающей скорости сдвига для определения кривой гистерезиса.

Измерения проводили следующим образом: в измерительный цилиндр S1 загрузили шприцем 25 мл исследуемого материала, термостатировали его при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ примерно 30 минут. Затем проводили измерения сдвигающего напряжения с увеличением скорости сдвига до 1300 с⁻¹, снимая таким образом зависимость $\tau = f(D)$ в одном направлении, выдерживали систему 15 минут в статическом режиме и снимали зависимость $\tau = f(D)$ с уменьшением скорости сдвига от 1300 до 3 с⁻¹, после чего систему опять выдерживали в статическом режиме 15 минут и цикл повторяли 2-3 раза. Не разгружая систему, после 3-его цикла температуру повышали до 50 °С, выдерживали 30 минут. и снимали зависимость $\tau = f(D)$ при этой температуре (2-3 цикла, как и при 20 °С). Затем температуру поднимали до 90 °С и все измерения повторяли. После определения реологических характеристик при 90 °С измеряемый материал охлаждался до 20 °С и цикл измерений снова повторялся. Учитывая время нагрева, время выдержки при температуре термостатирования, время замеров и охлаждения, измеряемый материал находился при температуре 50-90 °С около 8 часов.

Обработку зависимости реологических характеристик $\tau = f(D)$ проводили с помощью ЭВМ по уравнению Бингама-Шведова $\tau = \tau_0 + \eta D$, обрабатывая уравнение прямой по методу наименьших квадратов. При трех указанных тем-

пературах были сняты реологические характеристики чистого ПАВ-а (олеиновой кислоты), носителей ПЭС-4 и ПЭС-5 и их растворов с изменением мольной доли олеиновой кислоты от 0,1 до 0,9. Растворы готовили по точным навескам, взвешенным на аналитических весах с точностью до 0,00005 г. После приготовления растворы тщательно перемешивали и вводили в измерительный цилиндр РЕОТЕСТА. Значения молекулярных весов приняты для олеиновой кислоты - 282,47 г [4], ПЭС-4 - 518 г, ПЭС-5 - 1447 г [5].

При указанных выше условиях проведения эксперимента были сняты реологические характеристики магнитных коллоидов типа МК2-40 с концентрацией твердой фазы $C_v = 3,9; 9,3; 11,5; 13,8$ % и типа МК1-25 с $C_v = 9,5$ %.

Обсуждение результатов. Проведенные исследования показали, что зависимость $\tau=f(D)$ для олеиновой кислоты при $t = 20$ °С носит тиксотропный характер, однако при температурах 50 °С и 90 °С эта зависимость принимает явно ньютоновский вид.

Реологические характеристики растворов ПЭС-4 с олеиновой кислотой до 0,7 мольных долей при температуре 20 °С остаются ньютоновскими (табл.1) и описываются уравнением

$$\tau = \eta D,$$

где η - ньютоновский коэффициент вязкости. С увеличением концентрации олеиновой кислоты до 0,85 м.д. появляется положительное значение начального напряжения сдвига τ_0 и уравнение текучести приобретает вид:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{пл} D,$$

где $\eta_{пл}$ - коэффициент пластической вязкости.

При 50 °С некоторое отклонение от прямолинейной зависимости появляется уже при концентрации олеиновой кислоты свыше 0,45 м.д., когда коэффициент корреляции от прямолинейной зависимости, составляет уже не 0,9999, а 0,9980 и появляется величина начального напряжения сдвига. При 90 °С все значения при всех концентрациях олеиновой кислоты и даже чистый носитель ПЭС-4 имеет некоторые отклонения от прямолинейной зависимости $\tau = f(D)$, что свидетельствует об образовании некоторых структурных изменений в растворах ПЭС-4 с олеиновой кислотой, при этом эффективная вязкость растворов снижается.

Зависимость изменения вязкостных характеристик носителя ПЭС-4 от концентрации олеиновой кислоты показана на (рис.1).

Таблица 1

Расчет реологических кривых бинарных систем ПЭС-4 + олеиновая кислота
по уравнению $\tau = \tau_0 + \eta D$

Концентрация олеиновой кислоты	$t=20^{\circ}\text{C}$			$t=50^{\circ}\text{C}$			$t=90^{\circ}\text{C}$		
	η	τ_0	f	η	τ_0	f	η	t_0	f
0	0,045	-0,257	0,9999	0,021	-0,095	0,9997	0,0091	+0,259	0,993
0,10	0,041	-0,084	0,9998	0,019	-0,007	0,9999	0,0075	+0,583	0,993
0,20	0,041	-0,168	0,9998	0,018	+0,096	0,9994	0,0070	+0,685	0,994
0,35	0,043	-0,191	0,9999	0,017	-0,134	0,9998	0,0062	+0,674	0,979
0,45	0,047	-0,028	0,9997	0,018	-0,181	0,9997	0,0060	+0,408	0,991
0,60	0,048	-0,045	0,9998	0,018	+0,077	0,9983	0,0059	+0,551	0,989
0,71	0,054	-0,267	0,9998	0,019	+0,243	0,9982	0,0059	+0,604	0,985
0,85	0,104	+0,107	0,9998	0,022	+0,262	0,9989	0,0065	+0,688	0,986

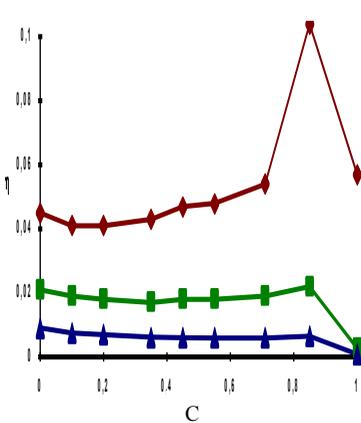


Рис.1. Зависимость вязкости бинарных растворов ПЭС-4 от концентрации олеиновой кислоты: \diamond -20°C; \square -50°C; Δ -90°C

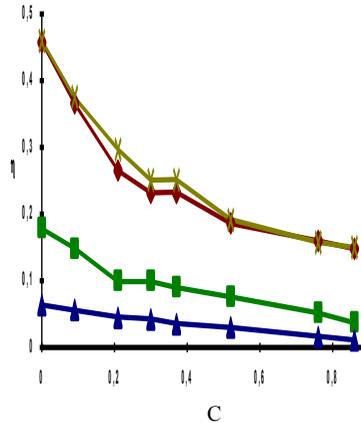


Рис.2. Зависимость вязкости бинарных растворов ПЭС-5 от концентрации олеиновой кислоты: \diamond -20°C прямой ход и X - обратный ход; \square -50°C; Δ -90°C

Видно, что в районе концентраций до 0,3 м.д. вязкость раствора ниже, чем чистого носителя ПЭС-4, незначительно повышается с увеличением концентрации от 0,3 до 0,6 м.д. и резко возрастает с дальнейшим увеличением концентрации олеиновой кислоты. При концентрации 0,85 м.д. вязкость раствора много выше эффективной вязкости чистых носителя и олеиновой кислоты. В районе концентраций 0,45 м.д. наблюдается перелом в вязкостной зависимости $\eta = f(C)$.

Зависимость изменения вязкости носителя ПЭС-5 от концентрации олеиновой кислоты показана на рис.2. Видно, что при увеличении концентрации олеиновой кислоты, вязкость раствора при всех температурах уменьшается. Однако, при температуре 20⁰С в районе концентраций 0,3-0,4 мольных долей олеиновой кислоты наблюдается излом зависимости $\eta = f(C)$. При повышении температуры до 50⁰С кривая зависимости сглаживается, а при 90⁰С наблюдается практически прямолинейная зависимость изменения вязкости растворов от концентрации олеиновой кислоты.

После обработки растворов высокой температурой наблюдается некоторое повышение вязкостной характеристики растворов ПЭС-5 особенно в районе концентраций 0,2-0,4 мольных долей (кривая 1¹). Интересно, что при более высоких концентрациях олеиновой кислоты, этого увеличения вязкости не наблюдается (кривые совпадают). Замечено однако, что при концентрации олеиновой кислоты > 0,4 мольных долей растворы быстро расслаиваются, т.е. при высоких концентрациях смешения олеиновой кислоты с ПЭС-5 не происходит. Расчеты кривых по уравнению Бингама-Шведова и вероятности нахождения экспериментальных точек напряжений сдвига на прямой с учетом коэффициента Стьюдента $f = 0,98$ представлены в табл.2.

Таблица 2

**Расчет реологических кривых бинарной системы
ПЭС-5+олеиновая кислота по уравнению $\tau = \tau_0 + \eta D$**

Кон- центр. олеин. к-ты м.д.	$t=20^{\circ}\text{C}$			$t=50^{\circ}\text{C}$			$t=90^{\circ}\text{C}$		
	η	t_0	f	η	t_0	f	η	t_0	f
0	0,458	-4,038	0,9999	0,178	-2,262	0,9999	0,0636	-0,391	0,9996
0,09	0,366	-2,318	0,9999	0,149	-3,092	0,9999	0,0560	-0,507	0,9992
0,21	0,265	-1,937	0,9999	0,099	-0,568	0,9993	0,0458	+0,483	0,9981
0,30	0,232	-1,512	0,9998	0,099	-0,830	0,9994	0,0427	+0,673	0,9973
0,37	0,233	-1,674	0,9998	0,090	-0,437	0,9988	0,0362	+0,646	0,9973
0,52	0,186	-0,936	0,9998	0,076	+0,478	0,9993	0,0300	+0,033	0,9961
0,76	0,160	+1,171	0,9992	0,052	+0,007	0,9998	0,0168	+0,320	0,9940
0,86	0,148	+6,633	0,9973	0,037	-0,056	0,9997	0,0114	+0,752	0,9918

Как видно из таблицы при 20°C все экспериментальные точки укладываются в пределах ошибки измерения на прямую, но при высоких концентрациях олеиновой кислоты появляются начальные напряжения сдвига (τ_0), при 50°C все экспериментальные точки укладываются на прямую и зависимость $\tau = f(D)$ носит ньютоновский характер, а при температуре 90°C исследуемые системы явно изменяют характер течения при скорости сдвига свыше 248 с^{-1} . Т.е. исследуемые системы приобретают при повышенных температурах некоторую первоначальную структуру, которая разрушается с увеличением скорости сдвига, но успевает восстановиться за 15 минут статике, которую мы выдерживали для определения гистерезиса в цикле. Известно, что для растворов длинноцепочечных ПАВ кривые зависимости различных физико-химических свойств от концентрации поверхностноактивного вещества при некотором значении концентраций образуют резкий излом.

Мак Бэн [2], проводивший систематические исследования растворов ПАВ, высказал предположение о том, что при достижении критического значения концентрации в растворе часть молекул объединяются в более крупные ассоциаты или мицеллы, состоящие из десятков или сотен молекул ПАВ.

Концентрация, соответствующая появлению в растворе мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) и является важнейшим параметром, характеризующим свойства мицеллярных растворов. При ККМ и выше в растворе существует термодинамическое равновесие между молекулами (ионами) ПАВ и мицеллами, аналогичное образованию новой конденсированной фазы. С ростом концентрации ПАВ выше ККМ число мицелл увеличивается, но концентрация молекулярной формы вещества в растворе остается постоянной. Так же постоянной остается и активность ПАВ [6].

Увеличение концентрации ПАВ приводит к появлению сплошной гелеобразной структуры системы в процессе последовательного перехода через несколько псевдофаз, называемых мезоморфными фазами и различающихся своей структурой. Двойственность природы ПАВ (дифильность) и, как следствие, сосуществование молекул и мицелл, является основой того своеобразия свойств, которое определяет существенную, а иногда решающую роль этих веществ во многих коллоидно-химических явлениях.

Расчеты реологических кривых магнитной жидкости МК2-40 с различной концентрацией твердой фазы представлены в табл.3.

Таблица 3

Расчет реологических кривых МЖ типа МК2-40 по уравнению $\tau = \tau_0 + \eta D$

Концентрация тверд. фазы МЖ C_v , %	$t=20^\circ\text{C}$			$t=50^\circ\text{C}$			$t=90^\circ\text{C}$		
	η	τ	f	η	τ	f	η	τ	f
3,9	0,068	-0,746	0,9999	0,028	-0,179	0,9992	0,0113	+0,812	0,9929
9,3	0,115	-0,595	0,9999	0,047	-0,10	0,9997	0,0182	+0,537	0,9959
11,5	0,160	-0,047	0,9999	0,064	-0,421	0,9999	0,0246	-0,027	0,9984
13,8	0,344	+1,453	0,9997	0,132	-0,598	0,9998	0,0461	+0,762	0,9996

Из таблицы видно, что при 20°C кривые течения магнитной жидкости носят прямолинейный характер, однако для концентрации

$C_v = 13,8\%$ наблюдается появление очень небольшого начального напряжения сдвига $\sim 1,45$ МПа·с, который исчезает при 50°C , а при температуре 90°C все кривые имеют явно выраженный излом при $D = 238\text{ с}^{-1}$. При малых скоростях сдвига до 238 с^{-1} наблюдается появление некоторой структуры, которая разрушается при дальнейшем увеличении скоростей сдвига. Однако, как показывают наши исследования, разрушение это носит обратимый характер, т.к. в пределах ошибки измерения значений напряжений сдвига с увеличением и уменьшением скорости сдвига повторяются. Согласно технологии получения магнитной жидкости при соответствующих концентрациях твердой фазы

$C_v = 3,9; 9,3; 11,5$ и $13,8\%$ мольная доля олеиновой кислоты относительно носителя ПЭС-4 составляет соответственно 0,12; 0,275; 0,38 и 0,47 т.е. две последние концентрации находятся на пределе ККМ. Очевидно, именно поэтому трудно получить устойчивые магнитные жидкости с высокой концентрацией твердой фазы, не изменяя привычной технологии получения МЖ.

Зависимость вязкости от скорости сдвига при трех температурах для магнитного коллоида типа МК1-25, приготовленного на основе носителя ПЭС-5, показана на рис.3.

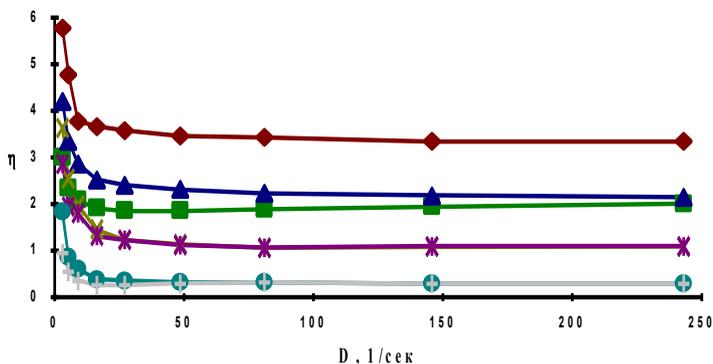


Рис.3. Изменение вязкости магнитного коллоида типа МК1-25 от температуры. \diamond -20°C исходная МЖ; \times , * -50° С прямой и обратный ход; \circ , + -90°C прямой и обратный ход, соответственно; Δ , \square -20°C после температурной обработки, соответственно прямой и обратный ход.

Видно, что коллоидная система носит явно выраженный структурный характер, обладая пластической вязкостью, при малых скоростях сдвига до 248c^{-1} . При 20°C экспериментальные точки прямой и обратной ветви реологической кривой совпадают, при 50°C и 90°C наблюдается некоторое снижение вязкостной характеристики магнитной жидкости при малых скоростях сдвига. Однако, после температурной обработки зависимость $\tau = f(D)$ при 20°C при увеличении и уменьшении скорости сдвига изменяется значительно. Экспериментальные точки совпадают только при $D = 248\text{c}^{-1}$. Это максимальная скорость, при которой возможны измерения при 20°C . Если обратный ход реологической кривой коллоидной системы при 50°C и 90°C лежал ниже кривой прямого хода, то после температурной обработки ветвь обратного хода реологической кривой наоборот проходит значительно выше, т.е. вязкость системы повышается.

Экспериментальные исследования показали, что реологические характеристики коллоидной системы МК1-25 значительно отличаются от МК2-40. Отмечается появление релаксационного момента при определении вязкостной характеристики системы МК1-25 при определенной скорости сдвига, т.е. постоянное значение напряжения сдвига при изменении скорости сдвига устанавливается через 5-10 мин. Это свидетельствует о возникновении пространственной структурной сетки между взаимодействующими частицами. Урьев [7] отмечает, что в таких системах размер дисперсных частиц определяется из условий соизмеримости молекулярных сил сцепления между зафиксированными в структурной сетке частицами и внешним механическим воздействием на дисперсные системы. В высококонцентрированных системах

устойчивость, как правило, обеспечивается высокой прочностью возникающих структур. Вместе с тем для таких систем решающую роль приобретает динамическая структурная устойчивость. т.е. устойчивость, формируемая прочностью сцепления частиц структуры к внешним механическим воздействиям.

Выводы. Изучены зависимости реологических характеристик полиэтилсилоксановых носителей ПЭС-4 и ПЭС-5 от концентрации олеиновой кислоты и температуры. Проведенные исследования показали:

1. Бинарные системы ПЭС + олеиновая кислота образуют периодические кристаллические структуры.

2. Концентрация олеиновой кислоты $\sim 0,3-0,45$ м.д. в растворах полиэтилсилоксанов является критической концентрацией мицеллообразования.

3. Магнитная жидкость типа МК2-40 остается Ньютоновской в исследуемой области концентраций при 20°C и 50°C , некоторая структурная составляющая появляется при 90°C в районе очень малых скоростей сдвига.

4. Магнитная жидкость типа МК1-25 обладает пластично-вязкими свойствами, которые определяются особенностями ее структуры. При обработке температурой эта коллоидная система проявляет некоторый релаксационный эффект, свидетельствующий об изменении внутренней структуры дисперсной системы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. RaLston A.W., Eppenberger D.N., Harwood H.J., J. Am. Chem. Soc. 1949-V.11.-P.672-674.
2. McBain J.W., Sierichs W.C., J. Am. Oil Chem. Soc. 1948.-V.25.- P.221-225.
3. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры, Л: Химия, 1971, 200 с.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей., М.: "Наука", 1972,- 720 с.
5. Справочник химика. Л: Химия, 1974. Т2.- 380 с.
6. Фридрихстерг Д.А. Курс коллоидной химии. Л: Химия, 1974ю- 350 с..
7. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М: "Химия", 1979.- 256 с.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОУПРУГОСТИ МАТРИЦЫ НА КОЭФФИЦИЕНТ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Райхер Ю.Л., Русаков В.В.

Институт механики сплошных сред УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Королева, 1. Факс: (3422) 136087,
E-mails: raikher@icmm.ru (Ю.Л.Р), vvr@icmm.ru (В.В.Р)



Райхер Юрий Львович окончил Пермский государственный университет в 1971 г. и аспирантуру при нем в 1974 году. Работает в Институте механики сплошных сред Уральского отделения РАН с 1971 г. Доктор физико-математических наук, диссертация «Магнитные и ориентационные свойства ансамблей однодоменных частиц в твердых и жидко-кристаллических матрицах» защищена в 1996 г. в форме научного доклада. С 1991 г. заведует Лабораторией кинетики анизотропных жидкостей ИМСС УрО РАН. Член секции “Магнетизм” Научного совета РАН по проблеме “Физика конденсированных сред”, член International Steering Committee on Magnetic Fluids. Имеет около 200 научных публикаций, в т.ч. 98 статей. Области научных интересов: физика дисперсных ферромагнетиков и сложных магнитных жидкостей.



Русаков Виктор Владимирович в 1975 г. окончил Московский инженерно-физический институт. Научную работу начал в Лаборатории органических полупроводников Пермского университета, откуда в 1979 г. перешел в Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН. Кандидат физико-математических наук, диссертация «Ориентационные фазовые переходы в линейных и гребнеобразных полимерах» защищена в 1987 г. В настоящее время — старший научный сотрудник Лаборатории кинетики анизотропных жидкостей ИМСС УрО РАН. Имеет более 60 научных публикаций, в т.ч. 35 статей. Области научных интересов: физика магнитных жидкостей и физика полимеров.

Механизм влияния магнитного поля на вязкость суспензии жестких магнитных диполей более тридцати лет тому назад объяснил М. Шлиомис, когда в 1971 г. построил [1] количественную теорию этого эффекта в магнитной жидкости (МЖ). На основе общих термодинамических принципов было показано, что внешнее магнитное поле H , создающее в текущей жидкости намагниченность M , приводит к появлению в системе дополнительных напряжений, которые описываются антисимметричным тензором

$$\sigma_{ij}^M = \frac{1}{2} (M_i H_j - M_j H_i) \quad (1)$$

Как видно из этого соотношения, в состоянии термодинамического равновесия, когда вектор намагниченности ориентирован по внешнему полю,

антисимметричное напряжение, как и должно быть, обращается в нуль. Таким образом, эффект магнитовязкости — это прямое следствие существования в МЖ неравновесной намагниченности. В работе [1] было предложено феноменологическое релаксационное уравнение, учитывающее влияние на намагниченность приложенного магнитного поля и поля вихря скорости жидкостносителя $\Omega = \frac{1}{2} \text{rot } v$. Главный вывод теории заключается в утверждении о том, что магнитная составляющая вязкости обусловлена конечной скоростью релаксации в системе и описывается соотношением

$$\eta_m = \frac{1}{4} M_0 H \tau_{\perp}; \quad (2)$$

здесь M_0 — равновесная намагниченность жидкости в поле H , а τ_{\perp} — время релаксации составляющей намагниченности, поперечной по отношению к приложенному полю.

В настоящей работе мы рассматриваем разбавленную МЖ, как, например, это делается в известных работах [2,3], и предполагаем, что взаимодействием магнитных частиц между собой можно пренебречь. В этом случае намагниченность МЖ есть просто произведение числовой концентрации частиц n (для простоты полагаем их идентичными) на средний магнитный момент одной частицы, т.е.

$$M = n \langle \mu \rangle. \quad (3)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по статистическому ансамблю с одночастичной функцией распределения, для которой в предположении об отсутствии взаимодействия частиц можно получить замкнутое кинетическое уравнение.

Ниже на основе разработанного ранее безынерционного приближения [4] рассмотрен вопрос о том, каковы особенности магнитовязкого эффекта в случае, когда несущей средой МЖ является вязкоупругая (максвелловская) жидкость. Для упрощения расчета рассмотрим сферическую частицу с жестко закрепленным в ней магнитным моментом, так что единичный вектор $e = \mu/\mu$ задает одновременно и ориентацию самой частицы, и ее состояние намагниченности. Поскольку частицы ферритов, используемые для создания МЖ имеют размеры 10 нм и менее, важным фактором, влияющим на динамику системы, является броуновское движение. Если приложенное магнитное поле однородно, то для наночастиц МЖ существенна только ориентационная составляющая этого процесса, т.е. вращательная диффузия. Следуя работе [5], выпишем замкнутую систему уравнений, описывающую ориентационное броуновское движение магнитожегстой частицы в жидкости Максвелла:

$$\begin{aligned} I \frac{d}{dt} \boldsymbol{\omega} &= -\hat{\mathbf{J}}U + \mathbf{Q}(t), & \frac{d}{dt} \mathbf{e} &= (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e}), & \hat{\mathbf{J}} &= (\mathbf{e} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}}), \\ \tau_M \frac{d}{dt} \mathbf{Q} + \mathbf{Q} &= -\zeta(\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\Omega}) + \sqrt{\zeta T} \mathbf{y}(t), & \langle y_i(t) y_j(t') \rangle &= 2\delta_{ij} \delta(t-t'). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь символ \times означает векторное произведение, $\hat{\mathbf{J}}$ есть оператор бесконечно малого поворота, а \mathbf{y} — это $y(t)$ -нормализованный белый шум. В уравнениях (4)

использованы следующие обозначения: I — момент инерции частицы, U — энергия взаимодействия дипольного момента с внешним полем, Q — момент сил трения, моделирующий диссипативное взаимодействие частицы со средой-носителем, τ_M — время упругой релаксации среды. Величина τ_M — это независимый реологический параметр, специфичный для вязкоупругой (максвелловской) жидкости. В ней он существует наряду с коэффициентом вязкости η , через который (в приближении Стокса) выражается коэффициент вращательного трения: $\zeta = 6\eta V$, где V — объем частицы, а T — температура в энергетических единицах ($k_B = 1$).

Применяя к уравнению вращательного движения частицы эволюционный оператор $(1 + \tau_M d/dt)$, исключим явную зависимость от момента сил трения. Предполагая процессы достаточно медленными, в оставшемся соотношении опустим инерционные (пропорциональные I) вклады. В результате, уравнение баланса моментов сил принимает вид

$$\zeta_{ij}\omega_j = \zeta\Omega_i - \hat{J}_i\tilde{U} + (Q_{\text{fluct}})_i, \quad \zeta_{ij} = \zeta\delta_{ij} + \tau_M \hat{J}_j \hat{J}_i U, \quad \tilde{U} \equiv U(H + \tau_M dH/dt). \quad (5)$$

В уравнении (5) величина Q_{fluct} обозначает флуктуационную составляющую момента сил. Обратим внимание на появление модифицированной энергетической функции \tilde{U} . В равновесии $\tilde{U} = U$, в переменном поле \tilde{U} находится подстановкой в U полевого аргумента, сдвинутого на $\tau_M dH/dt$.

Обращая матрицу коэффициентов трения, введенную в первом из уравнений (5), запишем для угловой скорости соотношение

$$\omega_i = b_{ij} [\zeta\Omega_j - \hat{J}_j(\tilde{U} + T \ln W)], \quad b_{ij} \equiv (\zeta_{ij})^{-1} \leftrightarrow \zeta\delta_{ij} - \tau_M \hat{J}_j \hat{J}_i U, \quad (6)$$

где $W(e,t)$ — статистическая функция распределения ориентации частицы. Заметим, что такая форма записи уравнения для угловой скорости применяется только для получения кинетического уравнения [3,6] и самостоятельного значения ни имеет. Последовательный вывод можно найти, например, в работе [4]. Функция распределения $W(e,t)$ имеет смысл плотности вероятности, и для нее справедливо уравнение непрерывности. Подставляя в него угловую скорость (6), приходим к кинетическому уравнению Фоккера-Планка

$$\frac{\partial}{\partial t} W + \hat{J}_i (\zeta b_{ij} \Omega_j W) = \hat{J}_i b_{ij} W \hat{J}_j (\tilde{U} + T \ln W), \quad (7)$$

которое дает полное статистическое описание магнитной частицы в сдвиговом потоке несущей жидкости.

Как оказывается, наличие у системы конечной памяти ($\tau_M \neq 0$) приводит к существенной модификации уравнения ориентационной диффузии по сравнению со случаем ньютоновской жидкости. Прежде всего, как следует из (6), в вязкоупругой жидкости вращательная подвижность b_{ij} сферической частицы зависит от вида потенциала, т.е. становится анизотропной в присутствии любого

ориентирующего фактора. При этом, в той области углов, где величина $\hat{J}_j(\hat{J}_i U)$ положительна, эффективная подвижность уменьшается и, наоборот, возрастает там, где $\hat{J}_j(\hat{J}_i U) < 0$. Другими словами, по сравнению со случаем ньютоновской жидкости броуновская частица дополнительно задерживается вблизи энергетически выгодных ориентаций (минимумов потенциала), а из окрестностей невыгодных для нее максимумов уходит быстрее. Из кинетического уравнения (7) следует также, что изменение ориентационной подвижности во внешнем поле приводит к перенормировке вихря скорости, действующего на частицу. И, наконец, еще одна особенность вязкоупругой МЖ состоит в том, что момент внешних сил, действующий на частицу, зависит не только от напряженности магнитного поля, но и от скорости его изменения. В случае ньютоновской жидкости ($\tau_M = 0$), как и должно быть, уравнение (7) превращается в хорошо известное уравнение ориентационной диффузии [2, 3, 6].

Покажем, как наличие у жидкой матрицы вязкоупругих свойств изменяет классический магнитовязкий эффект. Рассмотрим магнитожегкую частицу, для которой потенциал взаимодействия с внешним полем имеет вид

$$U = -\mu H = -\mu H(eh), \quad e^2 = h^2 = 1. \quad (8)$$

Уравнение движения для первого момента функции распределения, то есть неравновесной безразмерной намагниченности частицы, может быть относительно просто получено из кинетического уравнения (7) для потенциала (8) в линейном по времени упругой релаксации приближении. Это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle e_i \rangle = & \langle [1 - p(e_k h_k)] \langle \mathbf{\Omega} \times \mathbf{e} \rangle_i \rangle + \frac{1}{\tau_H} (\tilde{h}_i - \langle e_i e_j \rangle \tilde{h}_j) - \frac{2}{\tau_D} \langle e_i \rangle - \\ & - \frac{p}{\tau_H} (h_i h_j \langle e_j \rangle - \langle e_i e_j e_k \rangle h_j h_k) - \frac{p}{\tau_D} (h_i - 3 \langle e_i e_j \rangle h_j). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь введены время $\tau_H = \zeta/\mu H$ поворота частицы под действием приложенного поля и время $\tau_D = \zeta/T$ тепловой ориентационной диффузии, а безразмерный параметр $p = \tau_M/\tau_H$ характеризует вклад вязкоупругости в ориентационные процессы.

Уравнение (9) показывает, что для расчета неравновесной составляющей первого момента функции распределения необходимо знать не только ее второй момент, как в случае ньютоновской жидкости, но еще и третий. Другими словами, учет вязкоупругости приводит к повышению порядка зацепления моментных уравнений. Для получения замкнутого уравнения для первого момента воспользуемся приближением слабого отклонения от равновесия (метод эффективного поля [2,6]), когда неравновесную функцию распределения можно представить в виде

$$W(e,t) = W_0(eh) [1 + a_i(t) (e_i - \langle e_i \rangle_0)],$$

$$W_0(eh) = \frac{4\pi \text{sh} \xi}{\xi} \exp[\xi(eh)], \quad \langle \dots \rangle_0 \equiv \int d^2 \mathbf{e} (\dots) W_0; \quad (10)$$

здесь введен ланжевеновский параметр $\xi = \mu H/T$.

В рассматриваемой задаче причиной выхода магнитного момента из термодинамически равновесного состояния является вихревое поле скорости жидкости-носителя. Вычисляя первый момент функции распределения (10), получим систему линейных алгебраических уравнений, определяющих вектор неравновесности a . Решению этой системы запишем в форме

$$a_i = \left(\frac{1}{N^\square} P_{ij}^\square + \frac{1}{N^\perp} P_{ij}^\perp \right) (\langle e_j \rangle - \langle e_j \rangle_0), \quad (11)$$

$$N^\square = \langle \cos^2 \mathcal{G} \rangle_0 - \langle \cos \mathcal{G} \rangle_0^2, \quad N^\perp = \frac{1}{2} (1 - \langle \cos^2 \mathcal{G} \rangle_0).$$

Здесь $\cos \mathcal{G} = (eh)$ и введены проекционные матрицы, учитывающие аксиальную симметрию в основном, невозмущенном состоянии:

$$P_{ij}^\square = h_i h_j, \quad P_{ij}^\perp = \delta_{ij} - h_i h_j, \quad P_{ij}^\alpha P_{jk}^\beta = \delta_{\alpha\beta} P_{ik}^\alpha, \quad (\alpha, \beta = \parallel, \perp). \quad (12)$$

Легко видеть, что свойства полноты, ортогональности и проекционности, выраженные соотношениями (12), действительно выполняются в силу единичности вектора поляризации ($h_i h_i = 1$). В термодинамическом равновесии, когда $\Omega = 0$, функция распределения известна, она выражается формулой (10) с $a = 0$. Это означает, что известны и все равновесные моменты. Используя аксиальную симметрию системы и выполняя интегрирование по частям, получаем простое рекуррентное соотношение

$$C_n \equiv \langle \cos^n \mathcal{G} \rangle_0 = \frac{e^\xi + (-1)^{n+1} e^{-\xi}}{2 \text{sh} \xi} - \frac{n C_{n-1}}{\xi}, \quad C_0 = 1. \quad (13)$$

Из выражения (10) следует, что вид равновесного распределения не зависит от конкретных механизмов диссипативного взаимодействия. Применительно к моментному уравнению (9) это означает, что группы слагаемых, стоящие при разных степенях диссипативного параметра τ_M , в равновесии обращаются в нуль независимо друг от друга. Отсюда получаются два уравнения

$$\frac{1}{\tau_H} (h_i - \langle e_i e_j \rangle_0 h_j) = \frac{2}{\tau_D} \langle e_i \rangle_0, \quad (14)$$

$$\frac{1}{\tau_H} (h_i \langle e_j \rangle_0 - \langle e_i e_j e_k \rangle_0 h_k) h_j = \frac{1}{\tau_D} (3 \langle e_i e_j \rangle_0 h_j - h_i),$$

в справедливости которых нетрудно убедиться, если спроектировать их на направление постоянного магнитного поля, а затем воспользоваться рекуррентным соотношением (13). Исключим с помощью равенств (14) из правой

части уравнения (9) те два члена, которые зависят только от внешнего поля. В результате, уравнение для первого момента принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle e_i \rangle = & \langle [1 - p(e_k h_k)] (\mathbf{\Omega} \times \mathbf{e})_i \rangle - \frac{1}{\tau_H} (\langle e_i e_j \rangle - \langle e_i e_j \rangle_0) h_j \\ & - \frac{2}{\tau_D} (\langle e_i \rangle - \langle e_i \rangle_0) - \frac{P}{\tau_H} [h_i h_j (\langle e_j \rangle - \langle e_j \rangle_0) - (\langle e_i e_j e_k \rangle - \langle e_i e_j e_k \rangle_0) h_j h_k] \\ & + 3 \frac{P}{\tau_D} (\langle e_i e_j \rangle - \langle e_i e_j \rangle_0) h_j, \end{aligned} \quad (15)$$

его главное отличие от (9) — учет стационарности магнитного поля. Уравнение (14) имеет ясную структуру. Первое слагаемое в правой части представляет собой «генератор» неравновесности: вращательное движение базовой жидкости, перенормированное изменением вращательной подвижности частицы. Следующее слагаемое описывает собственную релаксацию $\langle e \rangle$, а остальные — влияние неравновесных составляющих второго и третьего моментов на динамику первого. Вычисляя все эти величины в линейном по неравновесности приближении с помощью функции распределения (10) получаем замкнутое уравнение для первого момента

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle e_i \rangle = & \langle [1 - p(e_k h_k)] (\mathbf{\Omega} \times \mathbf{e})_i \rangle_0 - \left(\frac{1}{\tau_{\square}} P_{ij}^{\square} + \frac{1}{\tau_{\perp}} P_{ij}^{\perp} \right) (\langle e_j \rangle - \langle e_j \rangle_0), \\ \tau_{\square} \square \tau_D \frac{C_2 - C_1^2}{1 - C_2} \left(1 + \frac{\tau_M}{\tau_D} \frac{3C_2 - 1}{1 - C_2} \right), \quad \tau_{\perp} \square \tau_D \frac{1 - C_2}{1 + C_2} \left(1 + \frac{\tau_M}{\tau_H} \frac{C_1 + C_3}{1 + C_2} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

где введены эффективные времена ориентационной релаксации частицы, их индексы указывают направления относительно приложенного постоянного поля H . Стационарное решение уравнения (16) имеет простой вид:

$$\langle e_i \rangle = \langle e_i \rangle_0 + (C_1 - pC_2) \tau_{\perp} (\mathbf{\Omega} \times \mathbf{h})_i. \quad (17)$$

Используя (17) для вычисления неравновесной намагниченности (3) и подставляя последнюю в выражение для тензора напряжений (1), находим, что его антисимметричная часть имеет вид

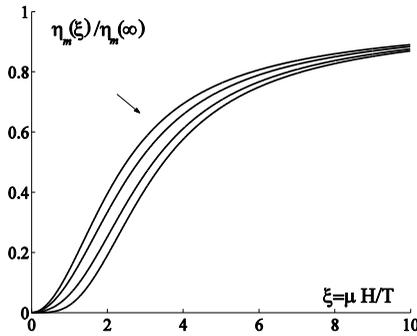
$$\sigma_{ij}^M = \frac{1}{2} n \mu H \tau_{\perp} (C_1 - pC_2) [(\mathbf{\Omega} \times \mathbf{h})_i h_j - (\mathbf{\Omega} \times \mathbf{h})_j h_i]. \quad (18)$$

Рассмотрим простое сдвиговое течение вдоль оси x и с градиентом по оси y , где скорость жидкости может быть представлена в виде $\mathbf{v} = (\dot{\gamma} y, 0, 0)$. Пусть магнитное поле тоже направлено вдоль оси y , так что $\mathbf{h} = (0, 1, 0)$. Тогда для скорости вращения жидкости имеем $\mathbf{\Omega} = (0, 0, -\dot{\gamma}/2)$, а для единственной в данных условиях компоненты тензора напряжений (18) получаем

$$\sigma_{xy}^M = \eta_m \dot{\gamma}, \quad \eta_m = \frac{3}{2} \phi \eta \frac{\xi L^2}{\xi - L} \left[1 - \frac{\tau_M}{\tau_D} \frac{\xi^2 (1 - L^2) - 2\xi L - L^2}{(\xi - L)L} \right]. \quad (19)$$

В формуле (1) $\phi = nV$ — объемная плотность частиц в суспензии, введено стандартное обозначение для функции Ланжевена $L \equiv C_1 = \text{cth} \xi - 1/\xi$, учтена линейная по τ_M поправка к поперечному времени релаксации [см. уравнение (16)] и выполнены простые преобразования равновесных моментов с помощью рекуррентного соотношения (13).

Формула (19), описывающая вращательную вязкость МЖ максвелловского типа, при $\tau_M = 0$ переходит в известное выражение для магнитовязкости разбавленной МЖ на основе ньютоновской жидкости (см., например, [3]). В остальных случаях, как видно из приведенного рисунка, поправка, обусловленная вязкоупругостью, оказывается отрицательной и монотонно убывает с ростом магнитного поля. Дело в том, что слабая вязкоупругость приводит к двум эффектам, дающим вклады противоположных знаков в обсуждаемую величину, см. формулу (17). Во-первых, происходит увеличение времени поперечной релаксации, что согласно (2) и (18) вызывает увеличение вращательной вязкости. С другой стороны, уменьшение вращательной подвижности частицы вблизи состояния равновесия приводит к ослаблению действия на нее вихря скорости жидкости. Как показывает расчет, этот последний эффект преобладает, и, таким образом, оказывается, что наличие у несущей жидкости вязкоупругих свойств эффективно повышает «текучесть» МЖ.



Фиг. 1. Зависимость вращательной вязкости МЖ от приложенного поля; кривые построены по формуле (19), значения параметра вязкоупругости p возрастают по направлению стрелки и составляют, соответственно: 0, 0,3, 0,7 и 1,0.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 02-02-7221 и 04-02-96034) и CRDF (Award PE-009).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шлиомис М.И. // Успехи физ. наук. 1974. Т.112. №3. С.427–453.
2. Марценюк М.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1973. Т.65. №2. С.834–841.
3. Shen J.P., Doi M. // J. Phys. Soc. Japan. 1990. V.59. No.1, P.111–117.
4. Райхер Ю.Л., Русаков В.В. // Труды 10 Межд. Плесской конференции по магнитным жидкостям. 2002. С.221–226.
5. Райхер Ю.Л., Русаков В.В. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1996. Т.110. №5. С.1797–1811.
6. Raikher Yu.L., Shliomis M.I. // Advances in Chemical Physics. 1994. V.87. P.595–751.

БИФУРКАЦИЯ ФОРМЫ КАПЛИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ПОЛЕ

Лебедев А. В.

Институт механики сплошных сред УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Королева, 1. Факс: (3422)136087;
E-mail: lav@icmm.ru



Лебедев Александр Владимирович окончил Пермский государственный университет в 1983 году. Работает в Институте механики сплошных сред с 1983 года. С 1987 по 1991 годы аспирант заочной аспирантуры в УНЦ. В 1997 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: «Движение магнитной жидкости во вращающемся магнитном поле». С 1998 года работает старшим научным сотрудником лаборатории динамики дисперсных систем. Имеет 43 научных публикации, в том числе 21 статью, 2 авторских свидетельства на изобретение, 7 статей в иностранных журналах. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрена в 2003 году премией имени академика Н.А. Семихатова.

В предлагаемой работе исследуется воздействие на каплю магнитной жидкости быстро вращающегося магнитного поля. Как будет показано в дальнейшем, в этой задаче обнаруживается ряд новых, необычных эффектов. Главной особенностью задачи является наличие свободной деформируемой границы. Внешнее магнитное поле вызывает на границе дополнительный скачок давления и первоначально сферическая капля жидкости деформируется. В постоянном поле она вытягивается вдоль силовых линий с характерным гистерезисом эксцентриситета как функции напряженности поля [1]. Такая же ситуация сохраняется и в низкочастотном вращающемся поле, при условии, что характерное время релаксации формы капли мало по сравнению с периодом вращения [2]. При низких частотах капля вращается с частотой поля, а вращающий момент появляется за счет того, что длинная ось эллипсоидальной капли отстает по фазе от напряженности поля. В рассматриваемом нами случае высокочастотного поля отличие состоит в природе механических моментов, вращающих каплю. На высоких частотах вращающий момент возникает за счет неравновесного характера намагниченности, а частота вращения капли мала по сравнению с частотой поля.

Естественно было ожидать, что в быстровращающемся поле должны наблюдаться эффекты, подобные гистерезису формы в постоянном поле.

Наши эксперименты в целом подтвердили это предположение. Сплюснутый эллипсоид вращения, хорошо аппроксимирующий форму капли в полях ниже критического, с ростом напряженности поля переходил в трехосный эллипсоид, сильно вытянутый в плоскости вращения поля и сплюснутый вдоль оси вращения. Этот трехосный эллипсоид продолжал вращаться в вязкой среде с угловой скоростью порядка нескольких рад/с. Качественное отличие от случая постоянного поля состоит только в том, что в переменном поле скачкообразное изменение полуосей капли всегда сопровождается нарушением осевой симметрии. Значение магнитной восприимчивости, при которой наблюдается ветвление, также в несколько раз меньше (по сравнению с теорией для постоянного поля).

Эксперименты выполнялись на магнитной жидкости типа магнетит в керосине, стабилизированной олеиновой кислотой. Исходная жидкость обладала статической восприимчивостью $\chi_s = 24.0$ и плотностью $\rho_m = 1.8 \text{ кг/м}^3$. Образцы жидкости с меньшей восприимчивостью готовились разбавлением исходной чистым керосином и имели восприимчивость в диапазоне от 3.9 до 19.4, а плотность от 1.2 до 1.75 кг/м^3 .

Для создания условий нейтральной плавучести капель использовался бром-гидрин глицерина. Эта жидкость отличается высокой плотностью ($\rho = 1.8$) и не растворяется в углеводородах. Благодаря указанным факторам удается взвешивать капли жидкости высокой концентрации. При этом свойства поверхности капли сохраняются достаточно длительное время – в течение нескольких дней. Добавлением дистиллированной воды плотность несущей жидкости подгонялась под плотность капли. Полученный раствор наливался в стеклянный цилиндрический контейнер. Для стабилизации положения капли в центре сосуда к верхней части раствора добавлялось небольшое количество воды. Через 1-2 дня вследствие диффузии в средней части контейнера устанавливалось распределение плотности с небольшим вертикальным градиентом. Затем в центр контейнера с помощью шприца помещалась капля исследуемой жидкости размером от 2 до 5 мм. Вращающееся магнитное поле, в отличие от [3], создавалось двумя перпендикулярными парами колец Гельмгольца, питаемых токами частотой $f = 560 \text{ Гц}$ со сдвигом фаз $\pi/2$. Типичное время релаксации формы использованных капель τ_s составляло около 0,1 сек. В этих условиях частота вращения поля могла считаться большой $\tau_s \omega \gg 1$. Неоднородность поля не превышала 1% в пределах контейнера с каплей. Круговая поляризация поля контролировалась с помощью специальной измерительной катушки. Отклонение от круговой поляризации также не превышало 1%. Амплитуда поля плавно менялась от 0 до 4 кА/м.

Основные эксперименты состояли в наблюдении поведения капли магнитной жидкости во вращающемся поле постоянной частоты при изменении его амплитуды. Амплитуда поля изменялась пошагово, так чтобы форма капли успевала установиться. В отсутствие магнитного поля капля имеет форму

сферы. При включении магнитного поля видимый сверху радиус капли начинает увеличиваться. Это означает, что капля приобретает форму сплюснутого эллипсоида вращения. При этом наблюдается медленное «твердотельное» вращение капли с малой угловой скоростью Ω . При достижении полем некоторого критического значения осесимметричная форма капли теряет устойчивость и капля приобретает форму трехосного эллипсоида, вытянутого в плоскости вращения поля, с тремя полуосьми $a > b > c$. При дальнейшем увеличении амплитуды поля трехосный эллипсоид переходит в плоский диск с пичками по периметру. Это напоминает Розенцвейгову неустойчивость поверхности МЖ в нормальном к ней поле [4].

Описываемый сценарий бифуркации формы капли зависит от величины магнитной восприимчивости жидкости. Если восприимчивость мала, $\chi_l \leq 4$, то при увеличении амплитуды поля капля всегда имеет форму сплюснутого эллипсоида вращения. Состояние трехосного эллипсоида не возникает. Для восприимчивости жидкости в диапазоне $4 \leq \chi \leq 14,3$ преобразование формы капли происходит через фазу трехосного эллипсоида, а эксцентриситет

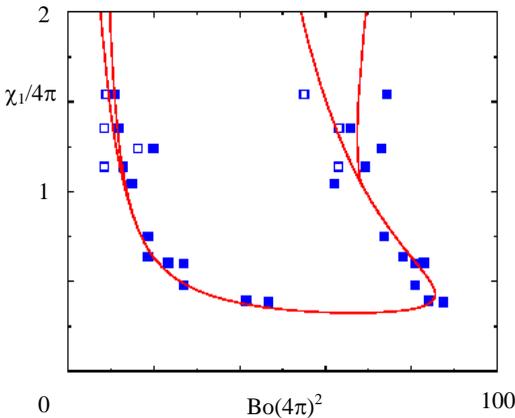


Рис. 1 Экспериментальные результаты исследования устойчивости формы капли в координатах восприимчивость – число Бонда. Закрашенные квадраты соответствуют увеличению поля, светлые – уменьшению. Сплошная линия – результаты расчетов.

является однозначной функцией амплитуды поля. Капля трансформируется безгистерезисно. При больших значениях восприимчивости переход формы осуществляется путем бифуркации и сопровождается гистерезисом. Результаты измерения точек перехода для капель разной восприимчивости представлены на рис. 1 в виде диаграммы в координатах восприимчивость – число Бонда.

На рисунках 2 и 3 представлены результаты измерения относительных удлинений капли e_b и e_c в зависимости от магнитного числа Бонда $Bo = G^2 R / \sigma_0$. Здесь же представлены результаты теоретического расчета этих зависимостей. Ошибка в определении Bo не превышает 7%.

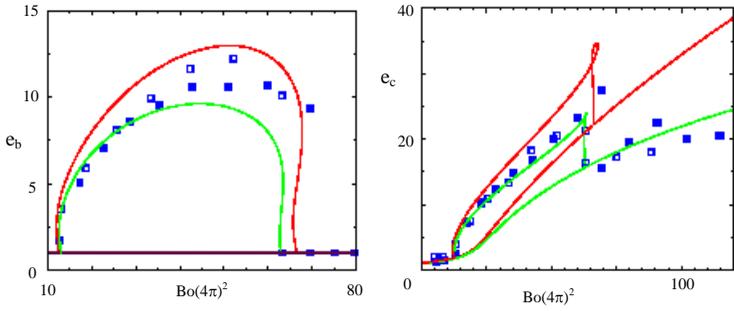


Рис. 2 и 3. Результаты измерения эксцентриситетов капли в зависимости от числа Бонда. Квадраты – результаты измерений при увеличении поля и уменьшении. Верхняя линия результаты расчета при линейном законе намагничивания, нижняя – с учетом реальной кривой намагничивания

На рисунках 4 и 5 показаны результаты измерения угловой скорости вращения капли, вытянутой в трехосный эллипсоид, и капли, трансформированной в диск.

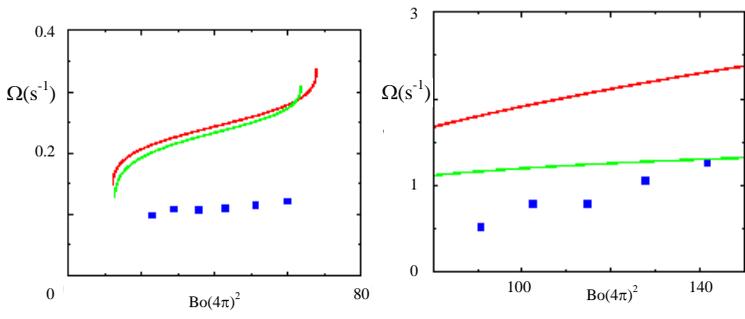


Рис 4 и 5. Зависимость угловой скорости вращения капли в форме трехосного эллипсоида и в форме диска от числа Бонда. Верхние кривые – расчеты для случая линейного закона намагничивания. Нижние – с учетом реальной кривой намагничивания

Теоретическое описание бифуркации формы капли в быстро вращающемся поле проводилось в следующих предположениях:

1. Капля аппроксимируется трехосным эллипсоидом.
2. Форма капли однозначно определяется балансом магнитной энергии и поверхностных сил. Напряжения, возникающие под действием магнитного поля, описываются тензором напряжений в форме, предложенной Шлиомисом:

$$\sigma_{ik} = -\frac{\mu_0}{2} \left(\mu - \rho \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right) H^2 \delta_{ik} + B_i H_k - \frac{\mu_0}{2} (M_i H_k - M_k H_i).$$

3. Гидродинамическая задача решается в рамках приближения Стокса.

4. Течение внутри капли во вращающейся системе координат горизонтально и имеет однородную завихренность. Поле скоростей $\mathbf{v}^{(i)}$ стационарного течения внутри капли может быть представлено в двумерной эллиптической форме

$$\mathbf{v}^{(i)} = \left(-\zeta y \frac{a}{b}, \zeta x \frac{b}{a}, 0 \right).$$

Параметр ζ характеризует интенсивность завихренности внутреннего течения и должен определяться из решения задачи.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Vacri J.C., Salin D. Instability of ferrofluid magnetic drops under magnetic field // J. Phys. — 1982. — V. 43, N 17. — P. L649—L654.
2. Лебедев А.В., Морозов К.И. Динамика капли магнитной жидкости во вращающемся магнитном поле // Письма в ЖЭТФ. - 1997. - Т. 65, вып. 2. - С. 150-154.
3. Dikansky Yu.I., Bedjanian M.A., Chuenkova I.Yu., Suzdalev V.N. Dynamics of magnetic fluid drop's shape in rotating and stationary magnetic fields // J. MMM. — 2002. — V. 252. — P. 276 - 279.
4. Rosensweig R. E. Ferrohydrodynamics. — Cambridge: Univ. Press, 1985. — 344 p. Русский перевод: Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. — Москва, Мир, 1989. — 357с.

ДВИЖЕНИЕ КАПЛИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Беджанян М.А., Закинян Р.Г., Чуенкова И.Ю., Шацкий В. П.

Ставропольский государственный университет
355029, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Тел: (8652)35-33-48;
E-mail: genphys@pm.stavsu.ru

Целью настоящей работы является изучение влияния магнитного поля на скорость движения капель магнитной жидкости при воздействии на них постоянного магнитного поля.

Капля МЖ на керосине вводилась в стеклянную трубку с водой и падала под действием силы тяжести в однородном магнитном поле, создаваемом двумя прямоугольными катушками. Вектор напряженности магнитного поля был направлен перпендикулярно скорости движения капли.

Ранее, в работе [1] исследовалось движение мелких капель магнитной жидкости в жидкой среде. При этом поток жидкости, обтекающий каплю при ее падении, носил ламинарный характер. При падении крупных капель поток, обтекающий каплю, носит турбулентный характер. Рассмотрим падение крупной капли магнитной жидкости в жидкой среде в отсутствие магнитного поля.

На каплю магнитной жидкости действуют следующие силы: сила сопротивления $F_c = c_f \frac{\rho_{ж} v^2}{2} \pi R^2$, сила Архимеда F_A и сила тяжести. Уравнение движения капли запишется в следующем виде:

$$m \frac{dv}{dt} = mg - F_c - F_A, \quad (1)$$

где v - скорость движения капли; m - масса капли; c_f - коэффициент лобового сопротивления для сферы; R - радиус капли; $\rho_{ж}$ - плотность жидкости, в которой капля движется; ρ_k - плотность капли.

Для скорости установившегося падения капли запишем выражение

$$v_0 = \sqrt{\frac{8}{3} \frac{\rho_k - \rho_{ж}}{c_f \rho_{ж}} g R}. \quad (2)$$

Под действием внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно падению капли, она вытягивается вдоль поля и принимает форму эллипсоида вращения. В горизонтальном сечении вытянутая капля представляет собой эллипс с площадью

$$S = \frac{S_0}{(1-e^2)^{1/6}}, \quad (3)$$

где $S_0 = \pi R^2$ – площадь горизонтального сечения невозмущенной капли, e – эксцентриситет капли. Как видно из (3), площадь горизонтального сечения капли в магнитном поле увеличивается. Это приводит к уменьшению скорости установившегося падения капли. В установившемся состоянии имеет место равенство:

$$\frac{4}{3} \pi ab^2 (\rho_k - \rho_j) g = c_f \frac{\rho_j v^2}{2} \pi ab, \quad (4)$$

где a и b – большая и малая полуоси эллипса. Отсюда для скорости капли получим выражение:

$$v = \sqrt{\frac{8}{3} \frac{\rho_k - \rho_j}{c_f \rho_j} gb}. \quad (5)$$

Сравнивая (5) с (2), видим, что скорость капли, вытянувшейся в эллипсоид под действием магнитного поля, меньше, чем скорость невозмущенной капли. Для изменения скорости капли получим выражение

$$\Delta v = v_0 - v = v_0 \left[1 - (1 - e^2)^{1/12} \right]. \quad (6)$$

При условии, что $e^2 \ll 1$, для относительного изменения скорости получим

$$\varepsilon = \frac{\Delta v}{v_0} \approx \frac{e^2}{12}. \quad (7)$$

Найдем связь между эксцентриситетом капли и напряженностью магнитного поля. Как известно, свободная энергия магнитного поля в среде определяется выражением

$$W_m = \frac{(\mu - 1) \mu_0 H^2}{2} \cdot V = \frac{\mu_0 \chi H^2}{2(1 + \chi \cdot n)} \cdot V, \quad (8)$$

где μ – магнитная проницаемость магнитной жидкости; H – напряженность магнитного поля; χ – магнитная восприимчивость магнитной жидкости; n – размагничивающий фактор.

Для поверхностной энергии запишем выражение в виде:

$$W_n = \sigma S = 2\pi\sigma R^2 (1 - e^2)^{1/3} \left[1 + \frac{\arcsin e}{e(1 - e^2)^{1/2}} \right], \quad (9)$$

где σ – удельная поверхностная энергия капли. Изменение поверхностной энергии равно

$$\Delta W_{\text{п}} = W_{\text{п}} - W_{\text{п}}^0 = 4\pi\sigma R^2 \left[\frac{(1-e^2)^{1/3}}{2} \left(1 + \frac{\arcsin e}{e(1-e^2)^{1/2}} \right) - 1 \right]. \quad (10)$$

Полагая, что свободная энергия магнитного поля идет на изменение поверхностной энергии: $W_{\text{м}} = \Delta W_{\text{п}}$, получим

$$\frac{\mu_0 \chi H^2}{2(1+\chi n)} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = 4\pi\sigma R^2 \left[\frac{(1-e^2)^{1/3}}{2} \left(1 + \frac{\arcsin e}{e(1-e^2)^{1/2}} \right) - 1 \right]. \quad (11)$$

Используя разложение для функции арксинуса в ряд при условии $e^2 \ll 1$, можно записать приближенную формулу:

$$H^2 = \frac{\sigma}{\mu_0 \chi R} \cdot \frac{e^2}{1 + \frac{\chi}{2e}}. \quad (12)$$

Учитывая, что $\frac{\chi}{2e} \gg 1$, запишем:

$$e = \left(\frac{\mu_0 \chi^2 R}{\sigma} \right)^{1/3} \cdot H^{2/3}. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (7), для относительного изменения скорости капли получим выражение:

$$\varepsilon = \frac{1}{12} \left(\frac{\mu_0 \chi^2 R}{\sigma} \right)^{2/3} \cdot H^{4/3} \quad (14)$$

На рис. 1 приведены зависимости $\varepsilon(H)$, где 1 – теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (14), 2 – экспериментальная кривая. Обе кривые получены при следующих параметрах: $\chi=1,56$, $R=3 \cdot 10^{-3}$ м, $\sigma=0,0265$ Дж/м².

Расхождение между экспериментальной и теоретической кривыми можно объяснить тем, что в расчетах не учитывалась зависимость коэффициента лобового сопротивления от формы капли.

Таким образом, в работе установлено, что изменение скорости движения капли МЖ в жидкой среде пропорционально напряженности внешнего магнитного поля в степени $4/3$. Показано, что с помощью магнитного поля можно регулировать движением капли в потоке жидкости.

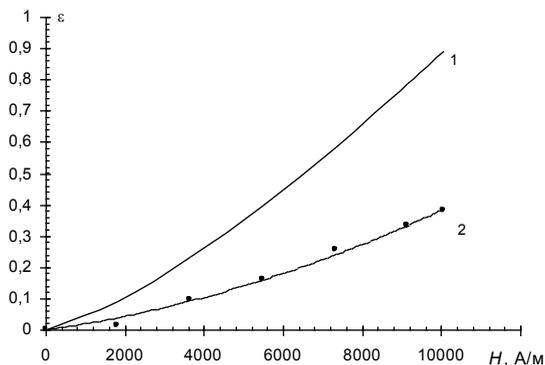


Рисунок 1. Зависимость относительного изменения скорости от напряженности магнитного поля: 1 – теоретическая; 2 – экспериментальная

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беджаниян М.А., Чуенкова И.Ю., Закинян Р.Г., Козуб П.А. Движение капли магнитной жидкости в жидкой среде в магнитном поле. – Материалы 49-ой научно-методической конференции преподавателей и студентов «Университетская наука - региону». Ставрополь: изд-во СГУ, 2004- С. 124-127.

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И ТЕПЛОЕМКОСТИ ФЕРРИМАГНИТНЫХ НАНОСИСТЕМ

Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М.

Институт химии растворов Российской академии наук
153045, Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: yvk@isc-ras.ru

Белоногова А.К.

Ивановский государственный энергетический университет
153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34

Необычайно многообразное воздействие магнитного поля на структуру и свойства магнитных жидкостей, искусственно созданных в 60-х годах, выдвинуло целую гамму новых проблем физического, и гидродинамического характера. Библиография работ по рассматриваемой тематике весьма обширна и начинается с работ Нойрингера и Розенцвейга (1964 год). В настоящее время проведены многочисленные исследования по широкому комплексу вопросов физики, гидродинамики и тепло-физике магнитных жидкостей. Однако, практически нет работ, посвященных магнетотепловым явлениям. В целом вопросы термодинамики и строения магнитных жидкостей развиты очень слабо. Магнетокалорический эффект наблюдается в магнетиках, парамагнитных солях, сплавах редкоземельных металлов. Это явление возникает при воздействии магнитного поля на вещество, обладающее магнитными свойствами. При таком воздействии вследствие изменения магнитного состояния вещества и, следовательно, его внутренней энергии выделяется или поглощается тепло. Если эти изменения происходят при условии адиабатической тепловой изоляции, то их можно наблюдать по повышению или понижению температуры вещества. Таким образом, некоторое конечное изменение поля при идеальных адиабатических условиях изменяет температуру вещества [1]:

$$\Delta T = -[(T/c_n)(dM/dT)_n] \Delta H,$$

где ΔT – магнетокалорический эффект (МКЭ), T – температура, C_n – теплоемкость при постоянном поле, $(dM/dT)_n$ – производная намагниченности по температуре, ΔH – изменение поля.

Магнетокалорический эффект является основным для адиабатического охлаждения; он же вызывает нежелательные изменения температуры при экспериментах с мощными импульсными магнитными полями.

МКЭ является особенностью магнитных жидкостей. При наложении магнитного поля наряду с изменением магнитного состояния магнитной фазы происходит структурная перестройка магнитной жидкости в магнитном поле с образованием кластеров магнитных частиц, цепочечных структур и других предполагаемых новообразований, которая в свою очередь сопровождается

энергетическими изменениями. Существует ряд теоретических работ, в которых величина МКЭ связывается с природой магнитной фазы и полностью игнорируется вклад в эту величину энергетики адсорбционно-сольватационного характера, имеющего место в жидких коллоидных системах. Работ, посвященных экспериментальному изучению МКЭ, зависимости его от теплоемкости и природы компонентов магнитных жидкостей, состава магнитной фазы, температуры - нет. Считалось, что МКЭ незначителен в диапазоне температур устойчивости магнитных коллоидов. Однако, нами обнаружено значительное выделение тепла в магнитных коллоидах уже при комнатных температурах, т.е. вдали от точки Кюри, и в магнитных полях менее 1 Тл. Поэтому экспериментальное изучение МКЭ в магнитных жидкостях даст богатейшую информацию о всей совокупности их физических свойств и прольет дополнительный свет на строение магнитных жидкостей в магнитных полях. С другой стороны, изучение магнетокалорического эффекта тесно связано с рядом работ прикладного характера. Например, идеи Розенцвейга [2] о магнитном преобразовании тепла в работу без движущихся механических частей, т.е. создание магнетокалорических, энергетических устройств, рабочим телом в которых должна быть магнитная жидкость. Van Der Voort [3] разработал концепцию устройства для ядерного космического генератора энергии. Roth, Rayk, Reinmann [4] предложили магнетокалорический насос для ядерных реакторов, для использования имеющихся сильных магнитных полей с целью утилизации тепла реактора и выработки электроэнергии. Японские инженеры разработали магнетокалорический тепловой насос для охлаждения электронного оборудования [5]. Исследователи из США изучили это применение магнитной жидкости для насоса с солнечным коллектором. Очевидно, что для подобного рода разработок необходимы фундаментальные исследования магнетокалорического эффекта и зависимости его величины от различных физических параметров.

Для исследования магнетокалорического эффекта и теплоемкости магнитных коллоидов в магнитных полях от 0 до 1 Тл. была сконструирована и изготовлена специальная микрокалориметрическая установка, представляющая собой калориметр с изотермической оболочкой. Конструкция калориметрической ячейки представлена на рис 1. Она состоит из калориметрического стакана 12 (объемом 2 мл), выполненного из нержавеющей стали. Стакан резьбовым соединением крепится к крышке 10. Безиндукционный калибровочный нагреватель находится в тонкостенном чехле 11 из нержавеющей выполненной из манганиновой проволоки, пропущенной бифилярно в тонкостенный чехол. В качестве датчика температуры используется полупроводниковый терморезистор марки МТ - 64 конструкции Карманова В. Г., помещенный в тонкостенный чехол 6 из нержавеющей стали. Для более быстрого ввода в тепловой режим предусмотрен теплообменник 7, изготовленный из тонкостенной трубки из нержавеющей стали диаметром 2 мм. Калориметрическая ячейка, при проведении эксперимента, помещалась в сосуд Дьюара - 8,

находящийся в термостатируемой водяной рубашке – 9. Калориметрическая ячейка вместе с термостатирующими рубашками помещалась в межполюсной зазор электромагнита 13. Индукция магнитного поля в зазоре электромагнита устанавливалась от 0 до 1Тл и регистрировалась измерителем магнитной индукции Ш-1-8 класса точности 1.5.

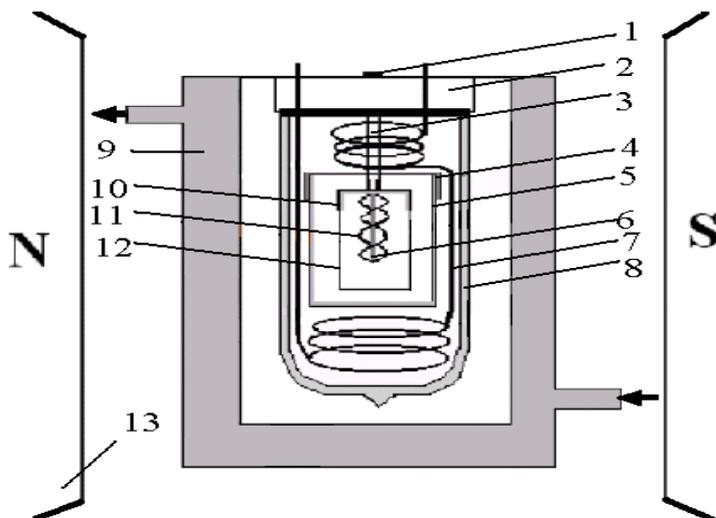


Рис.1. Калориметрическая ячейка.

1 – крышка со штукерным разъемом; 2 – штукерный разъем 3 – втулка;
 4 – крышка внешнего стакана с силиконовой прокладкой; 5 – внешний стакан изотермической оболочки; 6 – чехол с терморезистором; 7 – теплообменник; 8 – сосуд Дьюара; 9 – стекл. рубашка термостатируемая; 10 – крышка калориметрического стакана с силиконовой прокладкой; 11 – чехол с калибровочным нагревателем; 12 – калориметрический стакан;
 13 – полюса электромагнита.

Регистрация изменения температуры производилась при помощи высокоточного цифрового вольтметра щ-31, информация с которого через интерфейсный блок, при помощи программного обеспечения на языке «Delphi», передавалась в ПК.

Постоянная калориметрической ячейки определялась по свежеприготовленной бидистиллированной воде, электропроводность которой не превышала $1,77 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Постоянная ячейки определялась по формуле:

$$W = \frac{Q_C}{\Delta T} - C_p \times q \quad (2)$$

где $Q_C = I^2 * R * \tau$ количество тепловой энергии, введенной в ячейку, Дж; I – сила тока (А); R – сопротивление нагревателя (Ом); τ – время (с) q – масса воды в калориметрическом стакане, (г); C_p – теплоемкость воды, (Дж * г⁻¹ К⁻¹); ΔT – разность между конечной и начальной температурами в опыте, К.

Значение постоянной калориметра при 25 °С составляло 5,7839 Дж/К с погрешностью 1,0 % рассчитанной по формуле:

$$\sigma = \pm 2 (\sum^n (\Delta W_i)^2 / n (n-1))^{1/2} \quad (3)$$

где n – число опытов не менее 8; σ – случайная погрешность.

Для расчёта теплоемкости использовали выражение:

$$C_p = \frac{Q_C}{\Delta T} - W, \quad (4)$$

где Q – количество теплоты, выделившейся в калориметрическом опыте; ΔT – изменение температуры в главном периоде калориметрического опыта с учётом поправок на теплообмен в начальном и конечном периодах; W – постоянная калориметра.

Чувствительность установки составляла $5 * 10^{-5}$ °С, а точность измерения магнетокалорического эффекта 0,0001 °С.

В работе определялись теплоемкость и магнетокалорический эффект магнитной жидкости, магнитной фазой которой являлся магнетит (объемное содержание $\varphi = 22$ % и $\varphi = 10,7$ % для первого и второго образца соответственно), а также суспензий магнетита в циклогексане и воде (объемное содержание магнитной фазы 36.24%). В качестве ПАВ в магнитном коллоиде использовалась олеиновая кислота, дисперсионной средой являлось трансформаторное масло марки МК – 8 -40.

Исследуемые образцы суспензий и магнитных жидкостей помещались в калориметрический стакан, после чего ячейка последовательно собиралась и помещалась в термостатирующую оболочку, находящуюся в межполюсном зазоре электромагнита. После этого калориметр выводился на заданный тепловой режим.

Перед регистрацией магнетокалорического эффекта записывали первую калибровку электрическим током, затем прописывали начальный период опыта, и включали магнитное поле. Записывали подъем температуры в результате магнетокалорического эффекта, конечный период и проводили вторую калибровку. Опыт повторяли при различных магнитных полях. Впоследствии калибровки были использованы для расчета теплоемкостей в отсутствии магнитного поля ($B=0$) и в поле ($B \neq 0$). Поправка на теплообмен рассчитывалась графической процедурой, основанной на методе Дикенсона [6].

Результаты, полученные по методике эксперимента, представлены на рисунках 2-5.

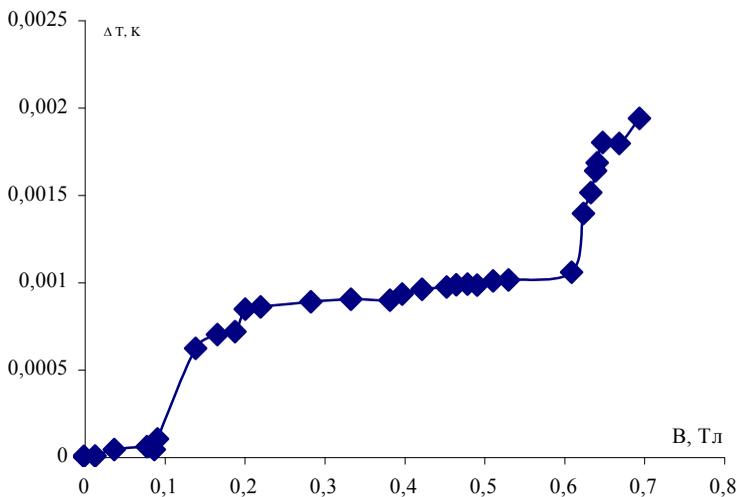


Рис. 2. Зависимость величины магнетокалорического эффекта суспензии магнетита в циклогексане от величины индукции магнитного поля 25 °С

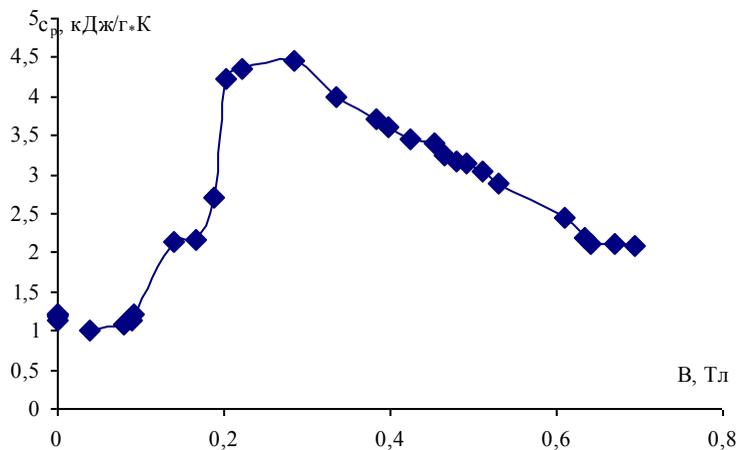


Рис. 3. Зависимость величины теплоемкости суспензии магнетита в циклогексане от величины индукции магнитного поля 25 °С

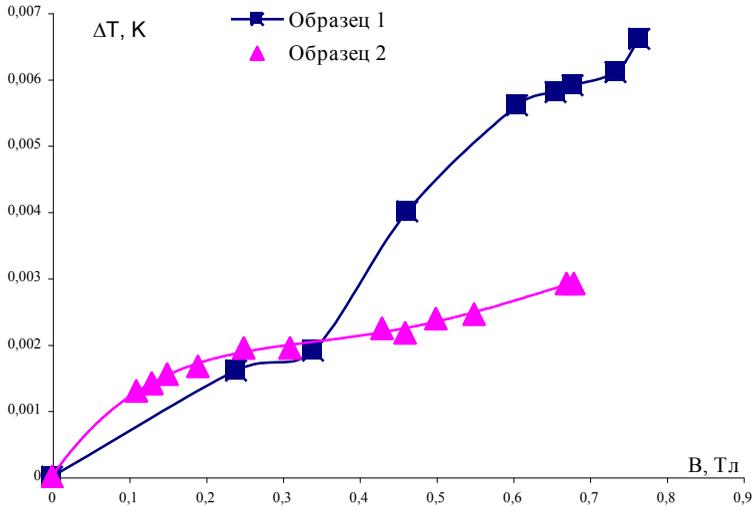


Рис. 4. Зависимость величины магнетокалорического эффекта первого и второго образцов магнитной жидкости от величины индукции магнитного поля при 25 °С

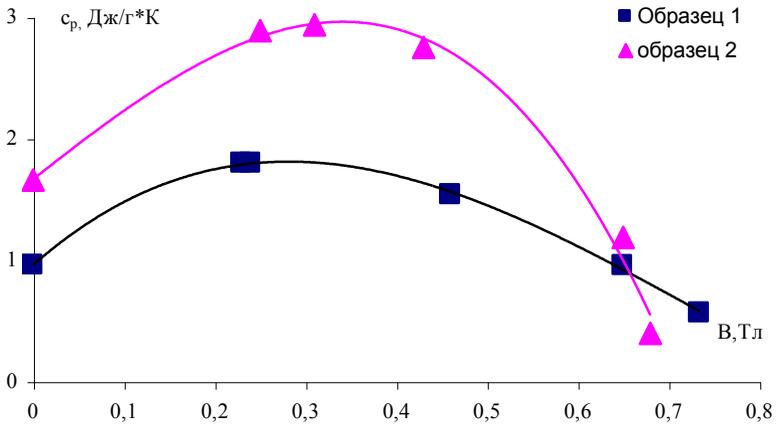


Рис. 5. Зависимость величины теплоемкости первого и второго образцов магнитной жидкости от величины индукции магнитного поля при 25 °С

Из рис. 2,3 видно, что магнетокалорический эффект для суспензии магнетита в циклогексане и для образцов магнитной жидкости при 25 °С и в полях от 0 до 0,7 Тл. положителен и не линейно возрастает с ростом индукции магнитного поля.

В поле 0,7 Тл при температуре 25 °С магнетокалорический эффект составляет величину ~ 0,002 °С для суспензии магнетита в циклогексане и 0,0059 °С и 0,0029 °С для первого и второго образцов магнитной жидкости соответственно (Рис. 4-5).

Для первого образца магнитной жидкости магнетокалорический эффект заметно выше, что связано с большим объемным содержанием магнитной фазы в первом образце. Характер зависимости магнетокалорического эффекта от индукции магнитного поля для образцов магнитной жидкости аналогичен характеру зависимости для суспензии магнетита в циклогексане.

На рис. 5 представлена зависимость удельной теплоемкости от величины индукции магнитного поля образцов магнитной жидкости. Эта зависимость носит экстремальный характер. Нужно отметить, что характер зависимости удельной теплоемкости от величины индукции магнитного поля для образцов магнитной жидкости аналогичен характеру зависимости удельной теплоемкости для суспензии магнетита в циклогексане. Из рисунков видно, что при небольшом значении поля теплоемкость увеличивается, достигая максимума при $B=0,284$ Тл (для суспензии магнетита в циклогексане) и при $B=0,31$ Тл. и $B=0,24$ Тл. (для первого и второго образцов магнитной жидкости соответственно). Далее с увеличением магнитного поля теплоемкость уменьшается. Так как теплоемкость является структурочувствительным параметром, то ее уменьшение можно связать со структурированием магнитной жидкости и суспензии в магнитном поле.

ВЫВОДЫ

Впервые экспериментально определен магнетокалорический эффект суспензии магнетита в циклогексане и образцов магнитной жидкости с различным содержанием магнитной фазы. Величина магнетокалорического эффекта положительна и составляет 0,002 °С при индукции магнитного поля 0,7 Тл. для суспензии магнетита в циклогексане и 0,0059 Тл и 0,0029 Тл для первого и второго образцов магнитной жидкости соответственно.

Величина магнетокалорического эффекта не линейно возрастает с ростом индукции магнитного поля. Зависимость магнетокалорического эффекта от индукции магнитного поля для суспензии магнетита в циклогексане будет аналогична той же зависимости для образцов магнитной жидкости.

Впервые установлено, что удельная теплоемкость суспензии магнетита в циклогексане и магнитной жидкости, находящимися в магнитном поле, отличается от теплоемкости в нулевом поле.

Установлено, что зависимость теплоемкости от величины магнитного поля для суспензии магнетита в циклогексане и для магнитной жидкости с

разным объемным содержанием магнитной фазы носит экстремальный характер. При небольших значениях поля теплоемкость увеличивается, достигая максимума при $B=0,284$ Тл (для суспензии) и при $B=0,31$ Тл и $B=0,24$ Тл (для первого и второго образцов магнитной жидкости соответственно). С увеличением индукции магнитного поля удельная теплоемкость уменьшается, что связано со структурированием суспензии и магнитной жидкости под действием магнитного поля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карлин Р. Магнетохимия. - М.: Мир, 1989.
2. Rosensweig R. E., Nestor J.W., Timmins R.S. Ferrohydrodynamic fluids for direct conversion of heat energy. - In Mater. Assoc. Direct Energy Convers. Proc.Symp.AIChE-I. Chem. Eng. Ser. 5, p. 104-118.,1965.
3. Van. Der Voort E.- Appl. Sci.Res., 20, №2, 3, p. 98-114, 1969.
4. Roth J.R.,Rayk W.D., Reinman J.J. – Rep. NASA-TMX-2106, 1970.
5. Matsuki H, Yamasawa K, Muracami K. –IEEE Trans. Magnetics, MAG-13, №5, p. 1143-1145, 1977.
6. Экспериментальные методы в химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / Перельгин И. С., Кимтис Л. Л., Чижик В. И. и др. - М.: Наука,1995.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Симоновский А.Я.

Ставропольский государственный университет
355014, Ставрополь, ул. Пушкина, 1, E-mail: stavsuv@stavsuv.ru

Институт механики МГУ
117192, Москва, Мичуринский пр., 1; E-mail: 1111@imec.msu.ru

Зубенко Е.В., Кобозев М.А.

Ставропольский государственный аграрный университет
355014, Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12,
E-mail: mich_kobozev@mail.ru



Симоновский Александр Яковлевич окончил Ставропольский сельхозинститут в 1978 г. С 1985 по 1988 гг. соискатель кафедры гидромеханики МГУ. В 1999 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме «Проблемы тепло- и массопереноса в магнитных жидкостях». Опубликовал более 100 научных работ, в том числе более 30 статей, авторское свидетельство на изобретение, около 10 статей в иностранных журналах. В настоящее время профессор, заведующий кафедрой математического анализа Ставропольского государственного университета. С 1993 г. по настоящее время – сотрудник НИИ механики МГУ.



Зубенко Елена Васильевна в 1988 г. окончила Ставропольский сельскохозяйственный институт по специальности «механизация сельского хозяйства». Опубликовала 7 научных работ. В настоящее время является старшим преподавателем кафедры технологии и сопротивления материалов Ставропольского государственного агроуниверситета.



Кобозев Михаил Анатольевич в 1999 г. был зачислен на факультет механизации с.х. СГСХА. В настоящее время является студентом 5 курса ф-та механизации с.х. Ставропольского государственного аграрного университета, именованным стипендиатом Президента РФ. Опубликовал 10 работ.

1. Введение

Вопросы испарения магнитных жидкостей до настоящего времени мало изучены. В настоящей работе экспериментально показано, что постоянное магнитное поле существенно влияет на время испарения капель магнитной жидкости.

2. Экспериментальная установка и методика проведения измерений

Капля магнитной жидкости 1 (рис. 1) с помощью шприца 2 с высоты ~ 3 см падала на поверхность массивного нагревателя 3, выполненного из немагнитной латуни. Наблюдение за каплей проводилось визуально. В экспериментах использовали две жидкости разного состава – жидкость № 1 с плотностью 1284 кг/м^3 и жидкость № 2 с плотностью 1009 кг/м^3 . Эти составы жидкостей считались концентрированными. Разбавленные составы получали путем добавления дистиллированной воды в состав магнитной жидкости. Измеряли полное время испарения каплей магнитных жидкостей при неизменной температуре нагревателя. Под полным временем испарения τ каплей магнитной жидкости № 1 принимали промежуток времени между падением капли на поверхность нагревателя до момента, когда на поверхности нагревателя оставался пастообразный остаток расслоившейся жидкости. К концу испарения осадок расслоившейся магнитной жидкости, находящийся под ярким светом ламп не давал бликов характерных для жидких капель и до температур поверхности нагревателя $\sim 175^\circ\text{C}$ был пастообразным мажущимся по поверхности независимо от последующего времени пребывания его на горячей поверхности. Полное время испарения τ для каплей жидкости № 2 принималось как промежуток времени между падением капли на поверхность нагревателя и временем наступления хрупкого состояния осадка расслоившейся магнитной жидкости принимавшего окраску пепельно-серого цвета, который уже при дальнейшем пребывании на поверхности нагревателя не изменял своего вида и состояния.

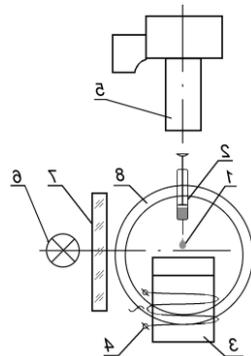


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – капля магнитной жидкости;

2 – шприц; 3 – массивный нагреватель; 4 – обмотка нагревателя; 5 – фотокамера; 6 – осветитель; 7 – матовое стекло; 8 – катушки Гельмгольца

3. Результаты измерений времени испарения каплей магнитной жидкости без включения магнитного поля

Кривые зависимости τ/V (время испарения единицы объема капли) от температуры нагревателя для жидкостей № 1 и № 2 представлены на рис. 2 и рис. 3, соответственно. Кривые 1, 2 и 3 на рис. 2 – кривые изменения времени испарения единицы объема каплей магнитной жидкости № 1 - концентрированной, двух и четырехкратно разбавленной, соответственно при испарении без включения магнитного поля. Из рис. 2 видно, что изменение времени испарения каплей разбавленной магнитной жидкости № 1 (кривые 2 и 3) происходят подобно каплям обычных жидкостей, как правило гомогенных. То есть, в интервале температур поверхности нагревателя от 100 до 110°C время испарения единицы объема каплей магнитной жидкости № 1 уменьшалось. При темпера-

туре 130°C наблюдался взрыв каплей разбавленных составов жидкостей (минимум на кривых 2 и 3 на рис. 2), при котором невозможно было измерить время их испарения. При температурах нагревателя в интервале 135-200°C время испарения единицы объема каплей разбавленных жидкостей с ростом температуры нагревателя возрастало. Это можно объяснить переходом от пузырькового (интенсивного) теплообмена к переходному (малоинтенсивному) режиму кипения, что увеличивало время испарения единицы объема каплей магнитной жидкости № 1. Переходный режим кипения каплей магнитной жидкости сменялся пленочным режимом кипения при температурах поверхности нагревателя ~200°C. На рис. 3 приведены кривые 1 и 2 изменения времени испарения единицы объема каплей магнитной жидкости № 2 концентрированной и двукратно разбавленной, соответственно, без включения магнитного поля. Следует отметить, что не удалось получить устойчивого состава жидкости № 2 четырехкратно разбавленного по сравнению с концентрированным. Как видно из рис. 3 капли разбавленного состава магнитной жидкости № 2 ведут себя аналогично каплям разбавленных составов магнитной жидкости № 1 (кривые 2 и 3 на рис. 2). При температурах поверхности нагревателя в интервале от 100 до 130°C время испарения единицы объема каплей уменьшалось до нуля. При температуре нагревателя ~130°C происходил взрыв каплей. С ростом температуры нагревателя до 200°C время испарения каплей разбавленной жидкости № 2 вновь возрастало. Капли концентрированной магнитной жидкости № 2 при температурах поверхности нагревателя близких к 130°C не взрывались. Однако при температурах нагревателя 150°C наблюдался минимум времени испарения.

4. Результаты экспериментов по изучению влияния вертикального магнитного поля на время испарения каплей магнитных жидкостей

Как показали эксперименты, магнитное поле существенно влияет на время испарения каплей магнитной жидкости. На рис. 4 представлены графики зависимости времени испарения единицы объема каплей магнитной жидкости № 1 на поверхности нагревателя с температурой 110°C в функции напряженности приложенного вертикального магнитного поля. Кривые 1, 2 и 3 на рис. 4 соответ-

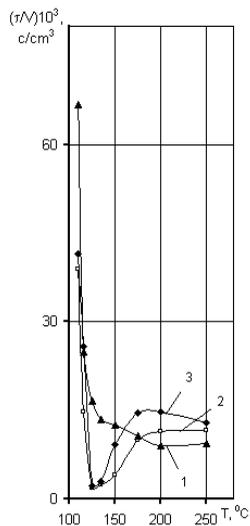


Рис. 2.

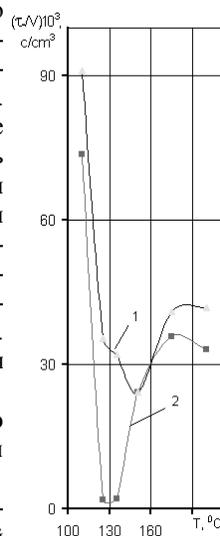


Рис. 3

ствуют изменению времени испарения единицы объема капель концентрированной, двукратно и четырехкратно разбавленной жидкости № 1. Из рис. 4 видно, что наиболее сильное влияние магнитное поле оказывает на концентрированную жидкость № 1 (кривая 1 на рис. 4). С увеличением интенсивности приложенного магнитного поля до ~ 7 кА/м происходит более чем двукратное уменьшение времени испарения капли. Более сложный характер влияния магнитного поля на время испарения капель магнитной жидкости № 1 наблюдается для жидкостей двукратно и четырехкратно разбавленных. Кривая 2 (рис. 4) показывает, что время испарения капель магнитной жидкости № 1 двукратно разбавленной не монотонно изменяется во всем интервале приложенных внешних магнитных полей. В магнитной жидкости № 1 всех концентраций при повышенных температурах нагревателя наблюдается расслоение магнитной жидкости на две фракции – прозрачную и непрозрачную. Вертикальное магнитное поле, стремясь вытянуть вверх магнитную часть капли (непрозрачную фракцию капли), разрушает ее с образованием трещин. Это увеличивает площадь испарения. На характере воздействия вертикального внешнего магнитного поля на время испарения капель существенно сказывается температура поверхности нагревателя, при которой происходит испарение капель магнитной жидкости. Интенсивность испарения капель магнитной жидкости № 2 в вертикальном магнитном поле также зависит от температуры поверхности нагревателя. На рис. 5 приведены кривые отношения времени испарения к объему капель магнитной жидкости № 2 в зависимости от интенсивности внешнего вертикально приложенного магнитного поля при температуре поверхности нагревателя 110°C . Кривые 1 и 2 на рис. 5 показывают характер испарения капель магнитной жидкости № 2 концентрированной и двукратно разбавленной, соответственно. Из рис. 5 видно, что с ростом величины вертикального магнитного поля интенсивность испарения капель разбавленных составов магнитной жидкости № 2 при температуре поверхности нагревателя 110°C ведет себя не монотонно аналогично поведению кривых испарения капель жидкости № 1 также разбавленных составов (кривые 2 и 3 на рис. 5).

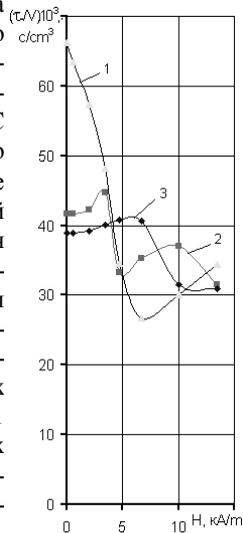


Рис. 4.

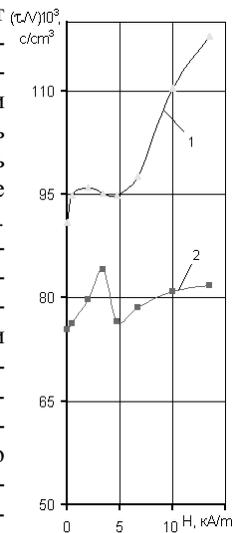


Рис. 5.

5. Результаты экспериментального изучения влияния горизонтально-го магнитного поля на время испарения капель магнитных жидкостей

Горизонтальное магнитное поле также значительно влияет на время испарения капель магнитных жидкостей № 1 и № 2. На рис. 6 приведены кривые изменения отношения времени испарения к объему капель жидкости № 1 в горизонтальном магнитном поле при температуре поверхности нагревателя 110°C . Кривые 1, 2 и 3 построены для капель магнитной жидкости № 1 концентрированной, двукратно и четырехкратно разбавленной, соответственно. Как следует из рис. 6 (кривая 1) наибольшее влияние горизонтальное магнитное поле оказывает на время испарения капель концентрированной магнитной жидкости. При приложении горизонтального магнитного поля напряженностью 13 кА/м, время испарения капель концентрированной магнитной жидкости уменьшается почти в два раза. В магнитном поле 4 кА/м наблюдается увеличение отношения времени испарения к объему капель двукратно разбавленной магнитной жидкости № 1. С ростом напряженности магнитного поля до ~ 7 кА/м время испарения капель двукратно разбавленной магнитной жидкости уменьшается. Кривая 3 на рис. 6, где показано изменение отношения времени испарения к объему капель четырехкратно разбавленной магнитной жидкости № 1 в горизонтальном магнитном поле, показывает уменьшение времени испарения этих капель, достигаемое наложением горизонтального магнитного поля напряженностью 7 кА/м. С увеличением напряженности магнитного поля интенсивность испарения капель четырехкратно разбавленной жидкости возрастает. Влияние горизонтального магнитного поля на отношение времени испарения к объему капель магнитной жидкости № 2 при температуре поверхности нагревателя 110°C приведено на рис. 7. Кривые 1 и 2 соответствуют временам испарения капель концентрированной и двукратно разбавленной магнитной жидкости № 2. На кривых 1 и 2 на рис. 7 в магнитном поле 7 кА/м наблюдается локальный минимум интенсивности испарения капель магнитной жидкости № 2.

Выражаем благодарность РФФИ за поддержку работы. Грант № 02-01-00694.

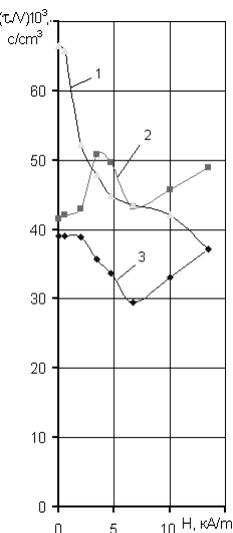


Рис. 6.

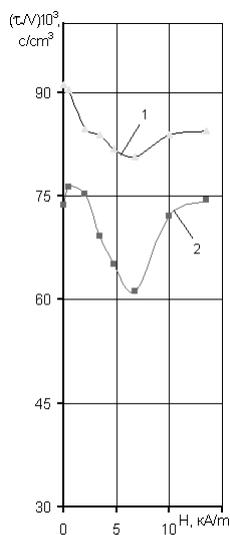


Рис. 7.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В МАЛЫХ ОБЪЕМАХ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА НАГРЕТОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Симоновский А.Я.

Ставропольский государственный университет
355014, Ставрополь, ул. Пушкина, 1, E-mail: stavs@stavs.ru
Институт механики МГУ

117192, Москва, Мичуринский пр., 1; E-mail: 111@imec.msu.ru

Зубенко Е.В., Кобозев М.А.

Ставропольский государственный аграрный университет
355014, Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12,
E-mail: mich_kobozev@mail.ru



Симоновский Александр Яковлевич окончил Ставропольский сельхозинститут в 1978 г. С 1985 по 1988 гг. соискатель кафедры гидромеханики МГУ. В 1999 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме «Проблемы тепло- и массопереноса в магнитных жидкостях». Опубликовал более 100 научных работ, в том числе более 30 статей, авторское свидетельство на изобретение, около 10 статей в иностранных журналах. В настоящее время профессор, заведующий кафедрой математического анализа Ставропольского государственного университета. С 1993 г. по настоящее время – сотрудник НИИ механики МГУ.



Зубенко Елена Васильевна в 1988 г. окончила Ставропольский сельскохозяйственный институт по специальности «механизация сельского хозяйства». Опубликовала 7 научных работ. В настоящее время является старшим преподавателем кафедры технологии и сопротивления материалов Ставропольского государственного агроуниверситета.



Кобозев Михаил Анатольевич в 1999 г. был зачислен на факультет механизации с.х. СГСХА. В настоящее время является студентом 5 курса ф-та механизации с.х. Ставропольского государственного аграрного университета, именным стипендиатом Президента РФ. Опубликовал 10 работ.

1. Введение

Изучаются процессы испарения капель магнитных жидкостей, изготовленных по разной технологии и стабилизированных разными поверхностно-активными веществами (ПАВ).

2. Описание методики экспериментов

На нагретую поверхность из немагнитного материала падала капля магнитной жидкости. Проводилось наблюдение за поведением капли как без магнитного поля, так и при наличии горизонтального и вертикального относительно поверхности нагревателя переменного магнитного поля.

Для фиксирования отдельных моментов процесса испарения капля фотографировалась фотокамерой при виде сверху.

В экспериментах использовались два типа магнитных жидкостей МЖ1 и МЖ2 на водной основе, изготовленных с использованием различных поверхностно-активных веществ. Жидкость МЖ1 обладала плотностью 1284 кг/м^3 и намагниченностью насыщения $M_s = 25 \text{ кА/м}$. Жидкость МЖ2 обладала плотностью 1009 кг/м^3 и намагниченностью насыщения $M_s = 20 \text{ кА/м}$. Эти составы жидкостей считались концентрированными. Жидкости подвергались разбавлению дистиллированной водой в два и четыре раза – двух и четырехкратно разбавленные составы жидкостей МЖ1 и МЖ2.

3. Поведение капель МЖ1 на поверхности нагревателя при различной его температуре без магнитного поля

Эксперименты показали, что при температурах поверхности нагревателя порядка 100°C , и выше в каплях двукратно и четырехкратно разбавленных МЖ 1 происходит расслоение магнитной жидкости. Процесс расслоения существенно зависит от температуры поверхности нагревателя, концентрации магнитных частиц в жидкости, а также от величины и направления магнитного поля относительно поверхности нагревателя.

Обнаружено, что при расслоении капель разбавленных МЖ1 образуется гелеобразный сгусток темно-коричневого цвета, окруженный слоем прозрачной жидкости и имеющий форму сплющенного шара. Фотография этого состояния капли приведена на рис. 1.

В первые секунды пребывания капли на поверхности нагревателя на поверхности сгустка МЖ1 появляются тонкие, более темного цвета, по сравнению с цветом всей капли, змеевидного очертания полоски – хаотически расположенные в отсутствие магнитного поля трещины на

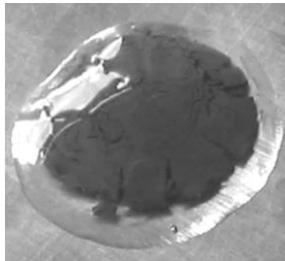


Рис. 1. Фотография капли (вид сверху) четырехкратно разбавленного состава магнитной жидкости № 1 на поверхности нагревателя при температуре 110°C без магнитного поля

поверхности сгустка. По-видимому, можно говорить о переходе магнитной жидкости в гелеобразное или жидкокристаллическое состояние.

При контакте капли с поверхностью нагревателя вначале испаряется жидкая прозрачная оболочка капли. Одновременно с испарением жидкой оболочки увеличивается степень раскрытия трещин-разломов на ее поверхности. Это зафиксировано на фотографии рис. 2. Затем испарение происходит уже с поверхности темного сгустка капли, как с его гладких участков, так и с поверхности разломов, что, несомненно, сказывается на времени испарения капель. К концу испарения осадок имеет консистенцию гелеобразной густой смазки.

Возникновение подобных структур в магнитных жидкостях с увеличением температуры до сих пор не было описано. Однако в коллоидной химии хорошо известны лиофильные дисперсные системы, например, мицеллярные дисперсии ПАВ. В таких дисперсиях наряду с отдельными молекулами присутствуют коллоидные частицы (мицеллы) - ассоциаты молекул ПАВ. Достаточно высокая степень ассоциации молекул в мицеллах позволяет рассматривать их как частицы иной, по сравнению с молекулярным раствором, фазы.

При достаточно большом содержании ПАВ в системе подвижность мицелл уменьшается и происходит их сцепление. При этом образуется объемная сетка – коагуляционная структура (гель) с характерными для таких структур механическими свойствами: пластичностью, прозрачностью, тиксотропией. При дальнейшем удалении дисперсионной среды гель переходит в твердую макрофазу – кристалл мыла.

По-видимому, аналогичные процессы мицеллообразования: возникновение геля, и, далее, перехода геля в твердую макрофазу происходит в МЖ1 при ее нагреве. При помещении на горячую поверхность нагревателя капля МЖ1 уже в первые секунды нагревается до температуры образования мицелл. При дальнейшем увеличении температуры капли, вода из магнитной жидкости испаряется, концентрация ПАВ увеличивается и происходит образование гелеобразного сгустка, который и виден на фотографиях (рис. 1-2). Однако молекулы поверхностно-активного вещества в магнитных жидкостях связаны с диспергированными в них магнитными частицами. Поэтому, образующиеся мицеллы и гель состоят не только из молекул ПАВ, но и из магнитных частиц.

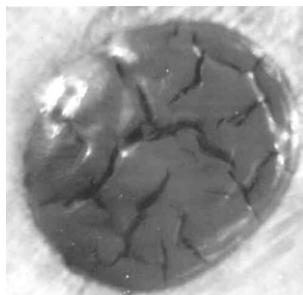


Рис. 2. Фотография капли (вид сверху) четырехкратно разбавленной жидкости № 1 на поверхности нагревателя при температуре 110°C без магнитного поля.

4. Поведение капель магнитной жидкости МЖ1 на поверхности нагревателя в переменном горизонтальном магнитном поле

Поведение капель двух и четырехкратно разбавленной МЖ1 в переменном магнитном поле, направленном вдоль поверхности нагревателя, существенно изменяется по сравнению с их поведением без магнитного поля. В момент попадания капли жидкости на поверхность нагревателя, также как и в отсутствии магнитного поля, происходит расслоение капли. В объеме капли образуется гелеобразный сгусток темного цвета, покрытый тонким слоем прозрачной жидкости. Вид капли в первые доли секунды помещения ее на нагретую поверхность мало отличается от изображенного на рис. 1. В процессе испарения на поверхности капли начинают формироваться трещины. В отличие от их хаотической ориентации в отсутствии магнитного поля в переменном магнитном поле они ориентируются перпендикулярно направлению поля. Это отображено на рис. 3. Линии поля лежат в плоскости рисунка и меняют свое направление слева направо. Трещины на рис. 3 видны на поверхности капли в виде змеевидных линий более темного цвета, чем цвет основной массы сгустка. Из рисунка видно также, что эти трещины ориентированы вертикально. В процессе испарения капли характер распределения этих трещин на поверхности сгустка становится вновь хаотичным, что зафиксировано на фотографии (рис. 4).



Рис. 3. Фотография капли (вид сверху) четырехкратно разбавленной жидкости № 1 на поверхности нагревателя при температуре 110°C в переменном магнитном поле 4...5 кА/м.



Рис. 4. Фотография капли (вид сверху) четырехкратно разбавленной жидкости № 1 на поверхности нагревателя при температуре 110°C в переменном магнитном поле 4...5 кА/м.

Существенный интерес представляет вид осадка капли жидкости к концу испарения (рис. 5). Видно, что осадок испарившейся капли заметно структурирован. Снаружи он окаймлен тонким сплошным кольцом, внутри

этого кольца видны хлопьеобразного характера вкрапления, которые в своей массе образуют обладающий симметрией рисунок.

5. Поведение капель магнитной жидкости МЖ1 на поверхности нагревателя в переменном вертикальном магнитном поле

Особенный интерес вызывает поведение капель двух и четырехкратно разбавленной МЖ1 в переменном магнитном поле вертикально направленном по отношению к поверхности нагревателя. В первые секунды попадания капель на поверхность нагревателя их поведение совпадает с ранее описанным в других режимах. На поверхности образовавшегося в капле ступка начинают формироваться трещины, которые, в отличие от трещин, наблюдавшихся в горизонтальном переменном магнитном поле, теперь имеют характер концентрических окружностей, что показано на рис. 6. К концу испарения структура осадка обладает выраженной симметрией, что отражено на фотографии (рис. 7). Видно, что снаружи капля окаймлена сплошным кольцом. Внутри этого кольца образуются концентрически расположенные кольца, сформировавшиеся в виде хлопьев спекшихся магнитных частиц и остатков ПАВ. А при испарении и высыхании капли концентрированной жидкости образуются пространственные губчатые структуры.



Рис. 5. Фотография капли (вид сверху) четырехкратно разбавленной жидкости № 1 на поверхности нагревателя при температуре 110°C в переменном магнитном поле 4...5 кА/м

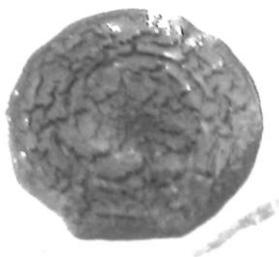


Рис. 6. Фотография капли (вид сверху) четырехкратно разбавленной жидкости № 1 на поверхности нагревателя при температуре 110°C в переменном магнитном поле 4...5 кА/м

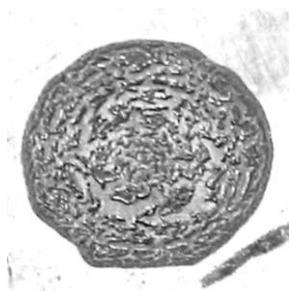


Рис. 7. Фотография капли (вид сверху) четырехкратно разбавленной жидкости № 1 на поверхности нагревателя при температуре 110°C в переменном магнитном поле 4...5 кА/м

6. Поведение капель жидкости МЖ2 в переменном магнитном поле

Наиболее ярким проявлением поведения МЖ2 в переменном магнитном поле при испарении при низких температурах нагревателя ($\sim 110^{\circ}\text{C}$) является то, что к концу испарения осадок капли принимает вид лабиринтных структур (рис. 8), меняется и качество самого осадка, он приобретает кристаллическую огранку. Структура осадка – дендритообразна и аналогична наблюдаемой в процессах кристаллизации.

Выражаем благодарность РФФИ за поддержку работы. Грант № 02-01-00694.

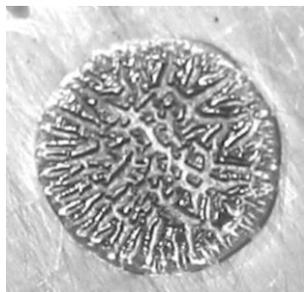


Рис. 8. Фотография капли (вид сверху) двукратно разбавленной жидкости № 2 на поверхности нагревателя при температуре 110°C в переменном магнитном поле 4...5 кА/м.

НАГРЕВ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Полянский В. А.

Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова
119192, г. Москва, пр. Мичурина, д.1.
Факс: (095)9390165; E-mail: ilpan@imec.msu.ru

Тятюшкин А. Н.

Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова
119192, г. Москва, пр. Мичурина, д.1.
Факс: (095)9390165; E-mail: tan@imec.msu.ru



Полянский Виталий Александрович окончил Московский государственный университет в 1960 году. С 1960 по 1963 годы аспирант МГУ им. М.В.Ломоносова. Работает в Институте механики МГУ с 1963 года. В 1965 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, в 1981 году - на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. В 1991 году ему присвоено звание профессора. Имеет более 100 публикаций в отечественных и зарубежных научных журналах. В настоящее время является заведующим лабораторией физико – химической гидродинамики Института механики МГУ.



Тятюшкин Александр Николаевич окончил Мордовский государственный университет в 1983 году. С 1985 по 1988 годы аспирант МГУ им. М.В.Ломоносова. Работает в Институте механики МГУ с 1989 года. В 1992 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: «Некоторые задачи ферро-гидродинамики». Имеет 35 научных публикаций, в том числе 9 статей, 6 статей в иностранных журналах. В настоящее время является научным сотрудником Института механики МГУ. Научно-исследовательская работа в области магнитных жидкостей поощрялась грантами Международного научного фонда (International Science Foundation) и РФФИ.

Введение

Изучение процессов нагревания магнитной жидкости в переменном магнитном поле представляет интерес как для приложения к расчетам теплового режима работы различных магнитожидкостных устройств в переменном магнитном поле, так и как отдельное физическое явление, которое может быть использовано для различных целей. Например, большой интерес вызывает использование магнитной жидкости для локального нагрева злокач-

ственных опухолей (гипертермия). Для этого магнитная жидкость вводится в артерию, питающую опухоль, собирается в ней посредством системы магнитов и подвергается воздействию переменного магнитного поля [1].

Нагревание неподвижной магнитной жидкости в переменном магнитном поле происходит за счет ее неравновесного намагничивания и за счет токов Фуко. В зависимости от частоты поля и проводимости магнитной жидкости один из этих процессов нагрева может преобладать над другим, или они могут быть одного порядка. Цель данной работы — теоретическое исследование данного явления, в частности, для получения формул, позволяющих оценить вклад каждого из этих процессов.

Далее мы будем полагать, что частота колебаний напряженности магнитного поля является достаточно малой, так что нагреванием магнитной жидкости за счет неравновесной электрической поляризации магнитной жидкости можно пренебречь.

Общие уравнения

Уравнение, описывающее нагрев несжимаемой магнитной жидкости, как это следует из общих уравнений, полученных в [2], имеет вид

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{\eta}{2} (\nabla \vec{v})^S \cdot (\nabla \vec{v})^S + \vec{j} \cdot \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right) + \frac{\rho I}{\tau_s} |\vec{\Omega}_e - \vec{\Omega}|^2 + \rho \left(\vec{H} - \frac{\vec{M}}{\chi} \right) \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \rho \quad (1)$$

где ρ — плотность, T — температура, s — массовая плотность энтропии, κ — теплопроводность, \vec{v} — скорость, $\vec{\Omega} = \nabla \times \vec{v} / 2$ — угловая скорость вращения, $\vec{\Omega}_e$ — равновесная угловая скорость вращения, τ_s — время релаксации внутреннего момента вращения, I — плотность момента инерции внутреннего вращения, \vec{H} — напряженность магнитного поля, χ — магнитная восприимчивость, \vec{M} — намагниченность, $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$ — индукция магнитного поля, \vec{j} — плотность электрического тока, \vec{E} — напряженность электрического поля. ∇ обозначает оператор Гамильтона, d/dt — субстанциональную производную по времени, \hat{Q}^S — симметризацию тензора \hat{Q} , \cdot и $\cdot\cdot$ — свертку векторов или тензоров по одному и двум индексам соответственно, \times — векторное произведение. Здесь учтено, что жидкость — несжимаемая, и предположено, что влиянием гиромангнитного эффекта и диффузии внутреннего момента вращения можно пренебречь.

Для полного описания процесса нагрева к уравнению (1) необходимо добавить уравнения, описывающие движение жидкости:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla \left(p + \frac{H^2}{4\pi} \right) + \frac{\vec{B}}{4\pi} \cdot \nabla \vec{H} + \eta \Delta \vec{v} + \nabla \times \left[\frac{\rho I}{2\tau_s} (\vec{\Omega}_e - \vec{\Omega}) \right], \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (3)$$

уравнения Максвелла:

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0, \quad (6)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (7)$$

уравнение, описывающее процесс неравновесного намагничивания:

$$\rho \frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\Omega}_e \times \vec{M} - \frac{1}{\tau} (\vec{M} - \chi \vec{H}), \quad (8)$$

уравнение, описывающее процесс релаксации внутреннего момента вращения, которое при сделанных выше предположениях будет иметь вид:

$$\vec{M} \times \vec{H} - \frac{\rho I}{\tau_s} (\vec{\Omega}_e - \vec{\Omega}) = 0, \quad (9)$$

и соотношения, описывающие электропроводность и поляризацию в электрическом поле:

$$\vec{j} = \lambda \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right), \quad (10)$$

$$\vec{D} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{H} = \varepsilon \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right). \quad (11)$$

Здесь \vec{D} — индукция электрического поля, τ — время релаксации намагниченности, λ — электропроводность, ε — диэлектрическая проницаемость, Δ обозначает оператор Лапласа, $\partial/\partial t$ — частную производную по времени.

Для несжимаемой жидкости с постоянной теплопроводностью уравнение (1) может быть преобразовано к виду

$$\begin{aligned} \rho c_p \frac{dT}{dt} = & \kappa \Delta T + \frac{\eta}{2} (\nabla \vec{v})^S \cdot (\nabla \vec{v})^S + \vec{j} \cdot \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right) \\ & + \frac{\rho I}{\tau_s} |\vec{\Omega}_e - \vec{\Omega}|^2 - \rho \left(\vec{H} - \frac{\vec{M}}{\chi} \right) \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \rho, \end{aligned} \quad (12)$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении (см. [3] §50).

Нагрев неподвижной магнитной жидкости

Если жидкость покоится, и изменением ее плотности можно пренебречь, то уравнения (12), (8), (10) и (11) существенно упрощаются и с учетом уравнения (9) принимают вид

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T + \vec{j} \cdot \vec{E} + \frac{\tau_s}{\rho I} |\vec{M} \times \vec{H}|^2 + \left(\vec{H} - \frac{\vec{M}}{\chi} \right) \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \frac{\tau_s}{\rho I} (\vec{M} \times \vec{H}) \times \vec{M} - \frac{1}{\tau} (\vec{M} - \chi \vec{H}), \quad (14)$$

$$\vec{j} = \lambda \vec{E}, \quad (15)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}. \quad (16)$$

Вычислим выражения для членов уравнения (13), описывающих поток энергии от электромагнитного поля к веществу. Будем считать, что магнитная жидкость нагревается в переменном магнитном поле, создаваемом бесконечно длинным соленоидом радиуса R , по обмотке которого течет переменный ток частоты ω . Все пространство внутри соленоида заполнено магнитной жидкостью, магнитную восприимчивость, диэлектрическую проницаемость и электропроводность которой будем считать постоянными. Направим ось z по оси соленоида, а оси x и y — перпендикулярно к ней. Тогда магнитное поле, созданное обмоткой соленоида, имеет только z -компоненту: $H_z = H_0 \cos \omega t$, где H_0 — амплитуда колебаний напряженности магнитного поля.

Будем полагать, что выполняется условие применимости приближения феррогидродинамики

$$\frac{H}{R} \gg \max \left(\frac{4\pi}{c} \lambda E, \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial E}{\partial t} \right). \quad (17)$$

Нагрев магнитной жидкости за счет неравновесного намагничивания

Решение уравнения (14) имеет вид

$$\vec{M} = \chi \vec{H}_0 \left(\frac{\cos \omega t}{1 + \tau^2 \omega^2} + \frac{\tau \omega \sin \omega t}{1 + \tau^2 \omega^2} \right). \quad (18)$$

Подставив (18) в выражение для плотности потока энергии от поля к веществу за счет неравновесного намагничивания, получим

$$\begin{aligned} & \frac{\tau_s}{\rho I} |\vec{M} \times \vec{H}|^2 + \left(\vec{H} - \frac{\vec{M}}{\chi} \right) \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \\ &= \frac{1}{2} \chi H_0^2 \frac{\tau \omega^2 \left[1 + \tau \omega - (1 - \tau^2 \omega^2) \cos 2\omega t - 2\tau \omega \sin 2\omega t \right]}{(1 + \tau^2 \omega^2)^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Усреднение полученного выражения по периоду колебаний магнитного поля дает

$$\left\langle \frac{\tau_s}{\rho l} |\vec{M} \times \vec{H}|^2 + \left(\vec{H} - \frac{\vec{M}}{\chi} \right) \cdot \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right\rangle_t = \frac{1}{2} \chi H_0^2 \frac{\tau \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2}. \quad (20)$$

Нагрев магнитной жидкости за счет токов Фуко

Решение уравнения (7) с учетом (18) приводит к следующим выражениям для компонент вектора напряженности электрического поля

$$E_x = -\frac{1}{2c} H_0 y \omega \frac{(1 + \tau^2 \omega^2 + 4\pi\chi) \sin \omega t - 4\pi\chi\tau\omega \cos \omega t}{1 + \tau^2 \omega^2}, \quad (21)$$

$$E_y = \frac{1}{2c} H_0 x \omega \frac{(1 + \tau^2 \omega^2 + 4\pi\chi) \sin \omega t - 4\pi\chi\tau\omega \cos \omega t}{1 + \tau^2 \omega^2}, \quad (22)$$

$$E_z = 0. \quad (23)$$

Подставив (21)–(23) в условие (17), получим условие

$$\frac{\omega R^2 \sqrt{(1 + \tau^2 \omega^2 + 4\pi\chi)^2 + (4\pi\chi\tau\omega)^2}}{c^2 (1 + \tau^2 \omega^2)} \max(4\pi\lambda, \varepsilon\omega) \ll 1, \quad (24)$$

в которое входят только известные данные задачи.

Подставив (21)–(23) в выражение для плотности потока энергии от поля к веществу за счет токов Фуко, получим

$$\begin{aligned} \vec{j} \cdot \vec{E} &= \frac{\lambda H_0^2 \omega^2}{4c^2} (x^2 + y^2) \left[(1 + \tau^2 \omega^2 + 4\pi\chi)^2 + (4\pi\chi\tau\omega)^2 \right] \\ &\quad \times \frac{\sin^2 \left(\omega t - \arctg \frac{4\pi\chi\tau\omega}{1 + \tau^2 \omega^2 + 4\pi\chi} \right)}{(1 + \tau^2 \omega^2)^2}. \end{aligned} \quad (25)$$

Усреднение полученного выражения по периоду колебаний магнитного поля дает

$$\langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle_t = \frac{\lambda H_0^2 \omega^2 (x^2 + y^2) (1 + \tau^2 \omega^2 + 4\pi\chi)^2 + (4\pi\chi\tau\omega)^2}{8c^2 (1 + \tau^2 \omega^2)^2}, \quad (26)$$

а дополнительное усреднение по площади сечения соленоида —

$$\langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle_{t,x,y} = \frac{\lambda H_0^2 \omega^2 R^2}{16c^2} \frac{(1 + \tau^2 \omega^2 + 4\pi\chi)^2 + (4\pi\chi\tau\omega)^2}{(1 + \tau^2 \omega^2)^2}. \quad (27)$$

Заключение

Если выполняется условие (24), сравнение выражений (20) и (27) позволяет определить, сравнимое ли влияние на нагрев магнитной жидкости в переменном магнитном поле оказывают неравновесное намагничивание и токи Фуко, или влиянием одного из этих явлений можно пренебречь. Следует отметить, что при стремлении частоты колебаний магнитного поля к бесконечности плотность потока энергии от поля к жидкости за счет неравновесного намагничивания стремится к некоторому пределу, а плотность потока энергии за счет токов Фуко неограниченно возрастает пропорционально квадрату частоты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-01-00078.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jordan, A, Scholz, R, Wust, P, Fahling, H, Krause, J, Wlodarczyk, W, Sander, B, Vogl, T, & Felix, R: Effects of magnetic fluid hyperthermia (MFH) on C3H mammary carcinoma in vivo *Int. J. Hyperthermia* 1997, 13(6): 587–605.
2. Гогосов В.В., Налетова В.А., Шапошникова Г.А. Гидродинамика намагничивающихся жидкостей // Итоги науки и техники. Механика жидкости и газа. — М.: ВИНТИ, 1981. — Т.16. — С.76–208.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. — М.: Наука, 1986. — 736 с.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ВЯЗКОСТИ МИКРОКАПЕЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

Дроздова В.И., Кушнарев В.В., Шагрова Г.В.

Северо-Кавказский государственный технический университет
355029, Российская Федерация, Ставропольский край, г. Ставрополь,
пр. Кулакова, 2. E-mail: ist@stv.runnet.ru

Влияние температуры на магнитные жидкости, содержащие микрокапельные агрегаты, может приводить к полному или частичному растворению агрегатов при нагревании и к повторному их образованию при охлаждении. Изменение дисперсного состава магнитных жидкостей приводит также к изменению оптических, магнитных и электрических свойств. Однако несмотря на то, что содержащие микрокапельные агрегаты магнитные жидкости в последние годы рассматривались в большом количестве работ, температурные зависимости межфазного натяжения на границе раздела микрокапельный агрегат – окружающая жидкость (σ) изучены недостаточно. Вязкость микрокапельных агрегатов (η) также является малоизученным параметром. Для определения σ используются методы, основанные на регистрации статических деформаций микрокапельных агрегатов в постоянном магнитном поле [1], определение вязкости основано на динамических характеристиках деформации при скачкообразном включении [2] или скачкообразном отключении поля [3].

В данной работе исследовано влияние температуры на параметры η и σ .

Образцы магнитных жидкостей типа «магнетит в керосине», содержащие сферические микрокапельные агрегаты размером $1\div 10$ мкм, получены при температуре 293 К по методике, описанной в работе [4]. Концентрация твердой фазы в образцах составляла 1,3 - 2%, магнитная проницаемость микрокапельных агрегатов $\mu_i \sim 50$, окружающей их жидкости $\mu_e \sim 1$. В слоях толщиной до 40 мкм образцы оптически прозрачны. Величина σ в различных исследованных образцах составляла от $2 \cdot 10^{-7}$ Н/м до $20 \cdot 10^{-7}$ Н/м. Изменение формы микрокапельных агрегатов во всех исследованных образцах в постоянном поле носит гистерезисный характер, аналогичный описанному в работе [1]. Когда напряженность магнитного поля меньше критического значения H_1 , агрегат принимает форму вытянутого вдоль поля эллипсоида вращения с отношением осей $a/b \leq 2$. При $H \geq H_1$ происходит скачкообразное удлинение и агрегат приобретает форму тела вращения с заостренными концами и отношением $a/b \geq 10$. При уменьшении напряженности внешнего магнитного поля переход от сильного удлинения к удлинению, при котором $a/b < 2$ происходит в критическом поле $H_2 < H_1$.

Влияние температуры на статическую деформацию микрокапельных агрегатов, изученное на примере образца магнитной жидкости типа «магнетит в керосине» в интервале температур от 293 К до 323 К [5], зависит от времени нагревания и от тренировки образцов. В данной работе время нагревания было увеличено и определены условия, при которых нагревание приводит к необратимым изменениям дисперсного состава жидкости. Исследуемые образцы подвергались последовательному нагреванию от 293 К до 323 К с интервалом 5 - 10 К и затем охлаждались до 293 К с тем же интервалом.

Время получения зависимости σ от H при каждой температуре составляло 2 часа. Экспериментальная установка описана в работе [5]. Коэффициент межфазного натяжения определялся в поле $H < H_1$ по деформации микрокапельных агрегатов, имеющих форму вытянутых эллипсоидов вращения.

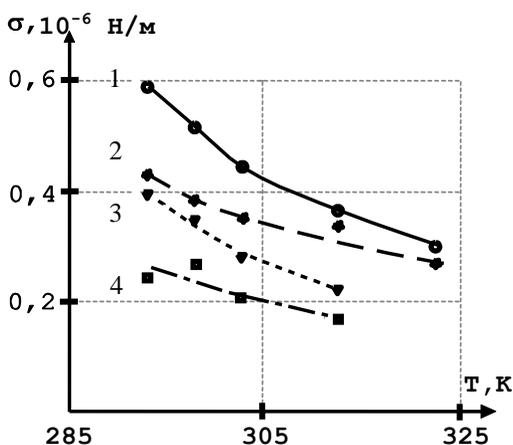


Рисунок 1. Зависимость σ от температуры

Для различных образцов, отличающихся значениями σ при температуре 293 К, получены температурные зависимости межфазного натяжения, представленные на рисунке 1 кривыми 1-4. Эти образцы ранее не подвергались нагреванию. Для них характерно монотонное уменьшение величины σ при повышении температуры. По экспериментальным кривым 1-4 вычислены значения безразмерного параметра $4\pi\epsilon_0 H^2 R / \sigma$, представленные на рисунке 2.

Для образцов, ранее не подвергавшихся нагреванию, с ростом температуры величина $4\pi\epsilon_0 H^2 R / \sigma$ увеличивается.

После нагревания в течение 2 часов и последующего уменьшения температуры образцов величина σ обратимо уменьшается, межфазное натяжение оказывается меньше, чем до нагревания. Микрокапельные агрегаты после такого нагревания сохраняют сферическую форму и способность обратимо деформироваться в магнитном поле. Однако после нагревания старение образцов происходит быстрее (в течение нескольких суток), чем при том же составе, но без нагревания. В результате старения агрегаты теряют сферическую форму и способность деформироваться.

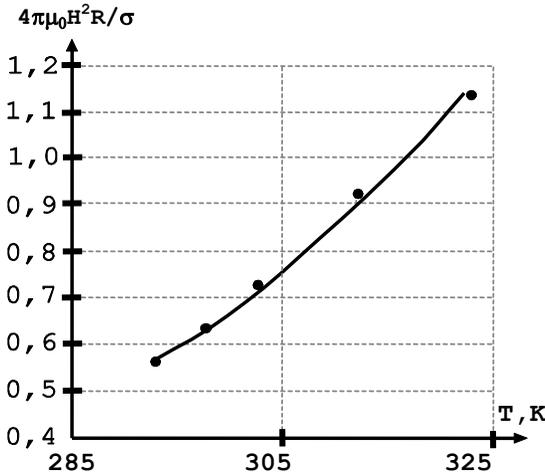


Рисунок 2. Зависимость безразмерного параметра $4\pi\mu_0 H^2 R / \sigma$ от температуры

Для образца, подвергнутого нагреванию до 323 К в течение ~10 часов, зависимость σ от температуры, полученная при нагревании и охлаждении, представлена на рисунке 3. Направление изменения температуры показано стрелками. В результате нагревания в течение 10 часов и последующего охлаждения образцов величина σ необратимо уменьшается.

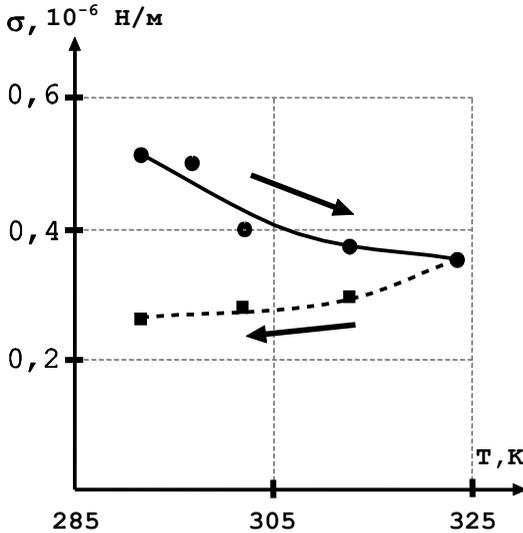


Рисунок 3. Зависимость σ от температуры.

Влияние температуры на гистерезис зависимости удлинения агрегатов от постоянного магнитного поля, так же как и для ранее исследованного образца [5], сводится, в основном, к изменению той ветви петли гистерезиса, которая получена при уменьшении поля.

С ростом температуры и времени нагревания резкий скачок величины a/b , имеющий место при уменьшении поля, сглаживается. При

температуре 323 К обратная ветвь зависимости a/b от поля становится монотонной.

При нагревании обнаружено увеличение площади петли гистерезиса начиная с температуры 313 К.

На рисунке 4 представлена зависимость a/b от параметра $4\pi\mu_0 H^2 R / \sigma$, полученная при температуре 293 К для образца, не подвергавшегося нагреванию ($\sigma = 6 \cdot 10^{-7}$ Н/м).

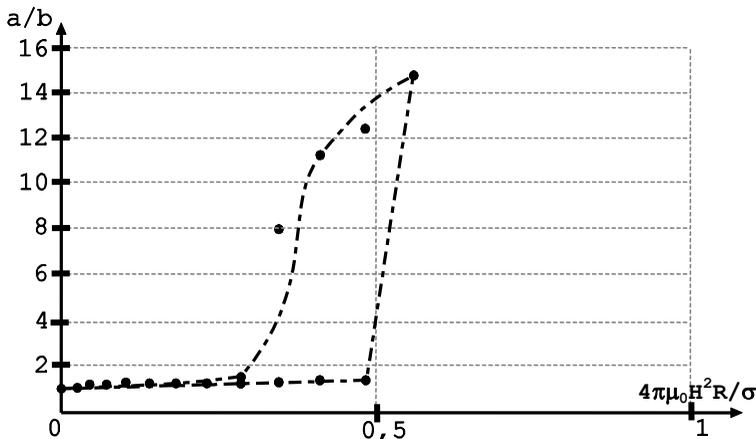


Рисунок 4. Зависимость удлинения микрокапельных агрегатов от $4\pi\mu_0 H^2 R / \sigma$ при 293 К.

На рисунке 5 показана та же, что и на рисунке 4, зависимость a/b от параметра $4\pi\mu_0 H^2 R / \sigma$, полученная при температуре 293 К после нагревания до температуры 323 К и последующего охлаждения образца в течение 10 часов. Из результатов, представленных на рисунках 4 и 5, следует, что длительное нагревание приводит к увеличению площади петли гистерезиса. Причиной этого является необратимое уменьшение межфазного натяжения в данном образце до значения $\sigma = 3,6 \cdot 10^{-7}$ Н/м.

При увеличении поля резкий скачок величины a/b при $H=H_1$ сохраняется для всего диапазона изменения температуры. Значения H_1 при увеличении температуры снижаются незначительно, изменение параметра $4\pi\mu_0 H^2 R / \sigma$ представлено на рисунках 4 и 5.

Выдержка образцов при температуре 323 К в течение ≥ 10 часов приводит к необратимому изменению агрегатов, их форма вне поля отличается от сферической, способность обратимо деформироваться оказывается утраченной. Для образцов такого типа, полученных при комнатной температуре путем разбавления концентрированных магнитных жидкостей растворами олеи-

новой кислоты в керосине, длительное нагревание необратимо разрушает микрокапельные агрегаты.

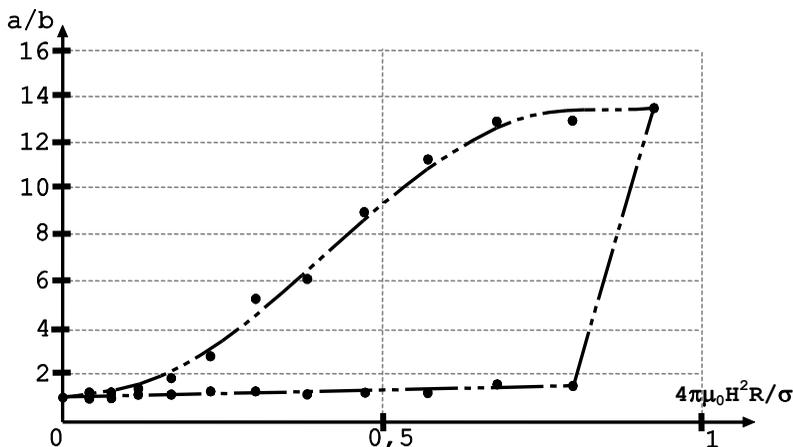


Рисунок 5. Зависимость удлинения микрокапельных агрегатов от $4\pi\mu_0 H^2 R / \sigma$ при $T=293$ К

Взаимосвязь между пороговой деформацией микрокапельных агрегатов в магнитном поле и характером рассеяния света образцами магнитных жидкостей, которые содержат микрокапельные агрегаты, установлена в работах [3,4]. Появление анизотропного рассеяния света для всех образцов носит пороговый характер, причем значение напряженности магнитного поля, при котором оно появляется, совпадает с критическим полем H_1 . Исчезает анизотропное рассеяние, когда поле уменьшается до величины $H=H_2$. Динамические характеристики удлинения микрокапельных агрегатов также связаны с динамикой изменения светорассеяния при включении и выключении поля [3]. Экспериментально установлено, что после экспозиции образцов, содержащих микрокапельные агрегаты, в слабом поле в течение времени ~ 10 секунд резкое выключение поля сопровождается экспоненциальным уменьшением интенсивности рассеянного света по закону $J/J_0 \sim \exp[-(t-t_0)/\tau_0]$. Если время выдержки образцов в поле t_0 и напряженность поля $H \geq H_1$ выбрать таким образом, чтобы дисперсный состав жидкости не изменялся, то можно определить гидродинамическое время деформации микрокапельных агрегатов τ_0 . Согласно [2] $\tau_0 = \eta R / \sigma$. Влияние температуры на анизотропное рассеяние света приводит к уменьшению интенсивности и к ускорению спада интенсивности после выключения поля. Так как магнитные жидкости содержат полидисперсные агрегаты, то динамика рассеяния света характеризуется некоторыми усредненными параметрами. Оценки вязкости, полученные по значе-

ниям τ_0 составляют: при $T = 295$ К, $\eta = 0,47$ Па*с ; при температуре $T = 301$ К, $\eta = 0,27$ Па*с; при температуре $T = 323$ К, $\eta = 0,08$ Па*с. Таким образом, при повышении температуры эффективная вязкость микрокапельных агрегатов уменьшается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bacri J.C., Salin D. Instability of ferrofluid magnetic drops under magnetic field //J.Physique-LETTRES. 1982. V.43. P.L-649.
2. Bacri J.C., Salin D. Dynamics of Shape Transition of Magnetic Ferrofluid Drop.//J.Physique-LETTRES. 1983. V.44. P.L-415.
3. Drozdova V.I., Shagrova G.V. Dynamics of optical scattering on ferrofluid agglomerate magnetic drops //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1990. V.85, P.93.
4. Дроздова В.И., Скибин Ю.Н., Шагрова Г.В. Исследование структур разбавленных магнитных жидкостей по анизотропному светорассеянию //Магнитная гидродинамика. 1987. №2. С.63 - 66.
5. Шагрова Г.В., Дроздова В.И., Кушнарев В.В. Влияние температуры на деформацию капельных агрегатов МЖ в магнитном поле. //Сборник научных трудов «10-я юбилейная международная Плесская конференция по магнитным жидкостям», Плес, Россия, сентябрь 2002. с. 286 -289.

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Голубятников А. Н.

Московский государственный университет
119992, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, механико-математический
факультет или Институт механики МГУ. Факс: (095)9392090;
E-mail: golubiat@mech.math.msu.su



Голубятников Александр Николаевич окончил МГУ им. М.В.Ломоносова в 1966 г. После окончания аспирантуры с 1969 г. работает на кафедре гидромеханики механико-математического факультета МГУ. В 1970 г. защитил кандидатскую, а в 1999 г. докторскую диссертацию на тему "Аффинная симметрия и проблемы механики ориентируемых жидкостей". Опубликовал 7 монографий, в том числе 2 на английском языке, а также свыше 160 статей. С 2000 г. является профессором кафедры гидромеханики МГУ. С 1996 г. старший научный сотрудник НИИ механики МГУ.

Проводится групповая классификация возможных состояний анизотропных магнитных жидкостей. Выводятся неравенства, связанные со слабой гиперболичностью системы уравнений адиабатического движения структурированных магнитных жидкостей. Установлена неустойчивость всех анизотропных состояний. В общем случае указаны неравенства для производных внутренней энергии изотропной магнитной жидкости. Рассматривается равновесный фазовый переход, связанный с образованием коллоидных агрегатов.

1. Слабые разрывы

Возможность распространения в сплошной среде слабых разрывов можно рассматривать как условия устойчивости среды по Гиббсу [1]. Состояние среды считается адиабатическим. Таким образом, используя длинноволновое приближение при достаточно больших временах протекания процессов, мы пренебрегаем всеми диссипативными процессами, как связанными с высшими производными, типа вязкости и теплопроводности среды, так и процессами релаксации ориентации и намагниченности. Опуская анализ замороженных разрывов энтропии, будем считать течение изэнтропическим.

Пусть система уравнений движения среды и поля допускает вариационную формулировку с достаточно гладким лагранжианом $\Lambda(t, x^i, u^A, u_t^A, u_i^A)$, где $u^A(t, x^i)$, $A = 1, \dots, m$ — искомые функции пространственных переменных x^i , $i = 1, 2, 3$, и времени t . Нижние индексы означают производные. Пусть функции u^A допускают разрыв вторых производных на некоторой поверхности с единичным вектором нормали \mathbf{n} , движущейся

щейся со скоростью D . Тогда скачки производных равны $[u_{tt}^A] = h^A D^2$, $[u_{ii}^A] = -h^A n_i D$, $[u_{ij}^A] = h^A n_i n_j$.

Соотношения, определяющие величины h^A имеют вид

$$\left(\frac{\partial^2 \Lambda}{\partial u_t^A \partial u_t^B} D^2 - 2 \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial u_i^A \partial u_t^B} n_i D + \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial u_i^A \partial u_j^B} n_i n_j \right) h^B = 0 \quad (1)$$

Устойчивость среды определяется как условие существования ненулевого решения системы (1) относительно h^A , которое позволяет найти скорость разрыва D .

Рассмотрим квазистационарное магнитное поле \mathbf{H} , адиабатически взаимодействующее с идеальной средой при отсутствии зарядов и токов, так что $\text{rot} \mathbf{H} = 0$. Тогда лагранжиан можно представить в виде

$$\Lambda = \rho \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} - \varepsilon(H^j, \xi_k^\alpha)$$

где $\mathbf{H} = \nabla \varphi$. Искомыми функциями считаются потенциал φ и $\xi^\alpha(t, x^i)$ — лагранжевы координаты точек среды, x^j — декартовы эйлеровы.

Скорость среды имеет компоненты $v^i = -x_\alpha^i \xi_t^\alpha$, где матрица дисторсии $(x_\alpha^i) = (\xi_i^\alpha)^{-1}$, а плотность массы $\rho = \rho_0 \det(\xi_i^\alpha)$. Плотность внутренней энергии ε , включая энергию поля, является скаляром, составленным с помощью метрического тензора δ_{ij} из указанных производных искомых функций путем свертки по индексам i, j . По индексу α должны быть проведены свертки с тензорами, определяющими симметрию среды, лагранжевы компоненты которых вместе с ρ_0 предполагаются постоянными (тензоры встроены в среду).

2. Симметрия анизотропных магнитных жидкостей

Рассмотрим классификацию анизотропных жидкостей, взаимодействующих с магнитных полей, в рамках теории аффинной симметрии сплошных сред, ограничиваясь непрерывными подгруппами группы SL_3 — множества линейных преобразований лагранжевых переменных ξ^α (материальная симметрия), сохраняющих объем. Полная классификация таких групп приведена в [2].

Будем предполагать, что при отсутствии электромагнитного поля среда обладает полной симметрией изотропной жидкости SL_3 . В этом случае энергия неструктурированной жидкости, инвариантная относительно группы SL_3 , имеет вид

$$\varepsilon(\rho, |\mathbf{H}|)$$

При сужении симметрии возникают две возможности, связанные с инвариантностью относительно двух 6-параметрических групп (нумерация по таблице 2.1 работы [2]), которые имеют следующие наборы инвариантов

$$\begin{aligned} G_{6.1} & - \rho, \quad |\mathbf{H}|, \quad \mathbf{H} \cdot \mathbf{q}/|\mathbf{q}|, \\ G_{6.2} & - \rho, \quad |\mathbf{H}|, \quad \mathbf{H} \cdot \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|. \end{aligned}$$

Тензор \mathbf{q} представляет собой замороженный ковектор, а \mathbf{Q} — замороженный вектор, причем $\mathbf{q} \cdot \mathbf{Q} = 0$. Эти объекты определяет симметрию среды с изотропно плоскими (смектики) и вытянутыми структурными элементами (нематерики), соответственно.

Для 5-параметрической группы симметрии $G_{5.1}$ имеем инварианты

$$\rho, \quad |\mathbf{H}|, \quad \mathbf{H} \cdot \mathbf{q}/|\mathbf{q}|, \quad \mathbf{H} \cdot \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}| \quad (2)$$

что отвечает анизотропным смектикам. На этом классификация поляризующихся и намагничивающихся жидкостей заканчивается. Среда с другими 5-параметрическими группами и более низкой симметрией будут иметь анизотропию уже без магнитного поля, и их следует отнести к жидким или твердым кристаллам.

Отметим, что чисто метрические инварианты всех указанных групп симметрии совпадают и сводятся к $\det(\xi_i^\alpha)$, определяющему плотность. Это позволяет сказать, что именно эти группы описывают процессы структурирования жидкостей в магнитном поле. При этом, вообще говоря, возможны фазовые переходы из изотропного состояния в изотропно смектическое или нематериальное, а затем в смектически-нематериальное, если эти состояния устойчивы.

Ясно, что фактически все результаты переносятся и на модели электрически поляризующихся жидкостей (см. [3], где приведены необходимые формулы для смектического и нематериального случаев).

3. Устойчивость изотропных сред

Нельзя быть заранее уверенным в устойчивости материала, обладающего достаточно большой группой симметрии. Как показывает исследование [4], например, все материалы, обладающие 4-параметрическими (но не выше) группами материальной симметрии, во всяком случае при отсутствии электромагнитного поля, неустойчивы, то есть фактически не могут существовать. Вопрос, как ведут они себя в электромагнитном поле, остается пока открытым.

Вообще, вывод условий, необходимых и достаточных для устойчивости среды, является сложным, что связано с недостаточным развитием теории биквадратичных форм. До сих пор даже не известен полный набор неравенств для изотропной теории упругости с 3-параметрической ортогональной группой материальной симметрии SO_3 [1]. Чтобы продемонстрировать метод ис-

следования, рассмотрим сначала вопрос об устойчивости изотропных сжимаемых магнитных жидкостей. Такого рода неравенства для изотермически поляризующихся сред известны [5].

Пусть внутренняя энергия равна $\varepsilon(\rho, I)$, где $I = |\nabla\varphi|^2$. Тогда система (1) принимает вид

$$\begin{aligned} \rho(D - v_n)^2 l_\alpha - \left(\rho^2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} l_n + 2\rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho \partial I} \varphi_n h \right) n_\alpha &= 0, \\ -2\rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho \partial I} \varphi_n l_n - \left(2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial I} + 4 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial I^2} \varphi_n^2 \right) h &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь разрыву производных ξ^α отвечает единичный вектор \mathbf{l} , а производных потенциала φ — величина h . Нижний индекс n означает свертку с вектором \mathbf{n} , $\varphi_n = \nabla_n \varphi$.

Исключая h , сворачивая первое уравнение (3) с \mathbf{l} и используя неравенство $(D - v_n)^2 \geq 0$, получим, сокращая на l_n^2 ,

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} - 2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho \partial I} \varphi_n \right)^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial I} + 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial I^2} \varphi_n^2 \right)^{-1} \geq 0 \quad (4)$$

Для устойчивости среды неравенство (4) должно выполняться при всех значениях вектора \mathbf{n} . Если рассмотреть левую часть неравенства как дробно-линейную функцию $f(x)$ на отрезке $[0, 1]$, где $x = \varphi_n^2/I$, то полный список условий устойчивости будет иметь вид ($H = \sqrt{I}$)

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} - \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho \partial H} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial H^2} \right)^{-1} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial H^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial H} > 0$$

Отметим, что в случае несжимаемой среды величина $l_n = 0$ и при $\partial^2 \varepsilon / \partial H^2 \neq 0$ $h = 0$, т.е. будут существовать только поперечные к \mathbf{n} (вихревые) разрывы производных закона движения, вмороженные в среду ($D = v_n$).

4. Анзотропные несжимаемые жидкости

Выпишем неравенство, аналогичное (4), для магнитных жидкостей в случае наименьшей группы симметрии $G_{5,1}$ (2), предполагая среду несжимаемой, когда $l_n = 0$. Это неравенство является необходимым и для устойчивости сжимаемых сред. Тогда имеем зависимость $\varepsilon(I, J, K)$, где $J = \nabla\varphi \cdot \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$ и $K = \nabla\varphi \cdot \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$.

В результате получим

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \varepsilon}{\partial J} q_l^2 (3Jq_n^2 - 2\varphi_n q_n - J) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial K} Q_n^2 (3KQ_l^2 - 2\varphi_l Q_l - K) + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial J^2} q_l^2 (\varphi_n - Jq_n)^2 + \\
& + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial K^2} Q_n^2 (-\varphi_l + KQ_l)^2 + 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial J \partial K} q_l Q_n (\varphi_n - Jq_n) (-\varphi_l + KQ_l) \geq \\
& \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial J} q_l (1 - q_n^2) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial K} Q_l Q_n^2 + \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial J^2} q_n + 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial I \partial J} \varphi_n \right) q_l (\varphi_n - Jq_n) + \right. \\
& \left. \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial K^2} Q_n + 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial I \partial K} \varphi_n + 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial J \partial K} q_l (\varphi_n - Jq_n) \right) Q_n (-\varphi_l + KQ_l) \right]^2 \times \\
& \left(2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial I} + 4 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial I^2} \varphi_n^2 + 4 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial I \partial J} \varphi_n q_n + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial J^2} q_n^2 + 4 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial I \partial K} \varphi_n Q_n + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial K^2} Q_n^2 + 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial J \partial K} q_n Q_n \right)^{-1}
\end{aligned} \tag{5}$$

Здесь $q_n = \mathbf{n} \cdot \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$; q_l , Q_n и Q_l нормированы аналогичным образом.

Неравенство (5) должно выполняться для любых единичных ортогональных векторов \mathbf{n} и \mathbf{l} при остальных фиксированных величинах, меняющихся в известных пределах. Отметим, что при $q_n = 1$ и $Q_l = 1$ неравенство (5) обращается в равенство при любых $\nabla \varphi$, \mathbf{q} и \mathbf{Q} . Исследуем малую окрестность этой точки в пространстве векторов \mathbf{n} и \mathbf{l} .

Рассмотрим ортонормированный базис

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|, \quad \mathbf{e}_2 = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|, \quad \mathbf{e}_3 = \mathbf{q} \times \mathbf{Q}/|\mathbf{q} \times \mathbf{Q}|$$

В этом базисе с точностью до малых второго порядка

$$\mathbf{n} = (1, n_2, n_3), \quad \mathbf{l} = (-n_2, 1, l_3)$$

где все величины n_2 , n_3 и l_3 — произвольные малые первого порядка. При этом

$$\nabla \varphi = (J, K, L), \quad L = \pm(I - J^2 - K^2)^{1/2}$$

Подставляя эти разложения в неравенство (5), сокращая на n_2^2 и затем отбрасывая члены второго порядка малости, получим неравенство

$$-2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial J} (n_2 K + n_3 L) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial K} (-n_2 J + l_3 L) \right) \geq 0 \tag{6}$$

Ясно, что неравенство (6) может быть всегда выполнено, только если

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial J} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial K} = 0$$

т. е. если среда является изотропной.

5. О структурировании магнитных жидкостей

Хорошо известны как феноменологические модели описания структурированного состояния магнитных жидкостей [6], так и схемы численного моделирования и расчеты процесса агрегирования намагниченных коллоидных систем [7]. При наложении магнитного поля сначала начинается образование линейных структур типа цепочечных агрегатов (нематическая стадия), которые трансформируются затем либо в кольца, либо в близкие к ним фигуры (смектическая стадия). Результирующий магнитный момент кластера в виде замкнутого кольца приближается к нулю, что позволяет объяснить большое запаздывание роста намагниченности по сравнению с кривой Ланжевена (Р. Чантрелл и др., 1982 [7]).

С точки зрения макроскопического подхода к описанию данного процесса в целом указанные линейные и кольцевые структуры не могут находиться во вполне упорядоченном состоянии и образуют скорее конгломерат, близкий по свойствам симметрии к изотропной жидкости.

Известна модель перехода решетчатого газа коллоидных частиц в жидкое состояние, описывающая процесс агрегирования в магнитном поле (К. Сано, М. Дои, 1983 [7]). Приведем, основываясь на теории фазовых переходов первого рода, одну такую макроскопическую модель, описывающую, в частности, равновесие обычной и агрегированной фаз магнитной жидкости в магнитном поле.

Пусть внутренняя энергия (зависимость от энтропии или температуры мы опускаем) имеет вид

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\rho) + \frac{1}{2}\mu H^2 + \alpha Q^2 + \beta(H_0^2 - H^2)Q^3 + \gamma Q^4$$

где $\mu, \alpha, \beta, \gamma, H_0^2$ — некоторые положительные постоянные, Q — параметр порядка, связанный, например, с концентрацией агрегатов.

Динамические свойства такой модели могут быть изучены обычными методами, в частности с учетом процесса релаксации параметра порядка [8]. Приведем только формулы, отвечающие наличию двух равных минимумов ε по параметру порядка Q , которые имеют место при $Q_1 = 0$ и $Q_2 = \sqrt{\gamma/\alpha}$. При этом квадрат магнитного поля $H^2 = H_0^2 + 2\sqrt{\alpha\gamma}/\beta$. Неравенства п.3 дают, в частности, соотношение

$$(\mu - 2\beta Q_2^3) (\mu - 6\beta Q_2^3) > 0$$

что выполняется при

$$\mu > 6\beta(\gamma/\alpha)^{3/2} \quad \text{или} \quad \mu < 2\beta(\gamma/\alpha)^{3/2} \quad (7)$$

Вычисление компонент вектора магнитной индукции при $Q = Q_2$ дает

$$B_i \equiv \partial \varepsilon / \partial H^i = H_i \left(\mu - 2\beta(\gamma/\alpha)^{3/2} \right)$$

Таким образом, в первом случае величина вектора \mathbf{B} уменьшается по сравнению с исходным состоянием, когда $Q = 0$, но он остается параллельным \mathbf{H} , а второе неравенство (7) отвечает изменению направления \mathbf{B} на противоположное, или антиферромагнитному состоянию среды.

Работа поддержана грантом РФФИ № 02-01-00694.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Годунов С.К. Элементы механики сплошной среды. — М.: Наука, 1978. — 304 с.
2. Голубятников А.Н. Симметрии сплошных сред. — Успехи механики, 2003, том 2, № 1. — С. 126–183.
3. Голубятников А.Н. Условия устойчивости анизотропных жидкостей, взаимодействующих с электромагнитным полем. — Сборник докладов VII Междун. научн. конфер. "Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей", СПб: СПГТУ, 2003. — С. 75–78.
4. Голубятников А.Н., Калугин А.Г. Об устойчивости несжимаемых сплошных сред с высокой аффинной симметрией. — Вестн. Моск. ун-та, сер. 1: Математика. Механика, 1996, № 2. — С. 59–62.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982. — 624 с.
6. Кирюшин В.В. Структурирование магнитных жидкостей. — Докл. АН СССР, 1983, том 272, вып. 6. — С. 1535–1539.
7. Такеоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. — М.: Мир. 1993. — 272с.
8. Golubiatnikov A. N., Izotov D. E. Relaxation model of orientational phase transition in fullerite C_{60} // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2002, vol. 63, issue 10. P. 1883–1888.

КАПИЛЛЯРНЫЙ РАСПАД ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ ДВУХ ВЯЗКИХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Кажан В.А.

Московский Государственный Университет Природообустройства
127550 Москва, ул. Прянишникова, 19, E-mail: nathalie@mcsme.ru

Коровин В.М.

Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова
117192 Москва, Мичуринский просп., 1, E-mail: korovin@imec.msu.ru

Капиллярный распад цилиндрической оболочки из сильно вязкой жидкости, покрывающей тонкую нить и окруженной снаружи воздухом, привлек внимание исследователей, начиная с XIX века [1]. Примером подобных систем [1,2] является, в частности, природный объект – один из видов свежей паутины.

Феррогидродинамический аналог [3-6] классических экспериментов [1] ярко демонстрирует эффективность применения градиентного магнитного поля для управления процессом капиллярного распада цилиндрического слоя магнитной жидкости, покрывающего длинный токонесящий проводник круглого сечения. По сравнению с экспериментами с обычными жидкостями [1,2] на магнитную жидкость при наличии электрического тока в проводнике дополнительно действуют направленные к оси симметрии объемные магнитные силы. За счет модификации проводившихся ранее экспериментов с немагнитными жидкостями (путем создания гидроневесомости для слоя магнитной жидкости [3,4]) толщину слоя можно варьировать в широком диапазоне.

Теоретический анализ наблюдавшегося в экспериментах [3,4] стабилизирующего воздействия магнитного поля (индуцируемого протекающим по проводнику электрическим током) на капиллярный распад цилиндрической конфигурации, состоящей из вязких магнитной и немагнитной жидкостей, наиболее просто проводится в рамках модели, представляемой цилиндрическим слоем невязкой невесомой магнитной жидкости, окруженной газом [4-6]. Применение такой схематизации для реально исследованной в экспериментах системы из двух вязких жидкостей одинаковой плотности позволило вычислить критическое значение магнитного числа Бонда Bo_m (равное единице), разделяющее случаи устойчивости $Bo_m > 1$ и неустойчивости $Bo_m < 1$.

Теоретическое исследование неустойчивости окруженных газом предельных форм цилиндрического слоя – тонкой жидкой оболочки на токонесящем проводнике и сплошного жидкого цилиндра, находящегося в магнитном поле с круговыми силовыми линиями, привело к выводу [4, 6], что во всем диапазоне $0 \leq Bo_m \leq 1$ различие между длинами волн наиболее быстро

растущих гармоник λ_* (определяющих характерный размер капель, образующихся в результате капиллярного распада исходной конфигурации) составляет менее 2%.

В данной работе исследован капиллярный распад коаксиальной конфигурации в случае, когда разделенные в начальный момент времени цилиндрической границей несмешивающиеся магнитные жидкости имеют одинаковые плотности и вязкости.

Рассматривается сплошной слой покоящейся магнитной жидкости постоянной толщины d , покрывающий прямой цилиндрический проводник радиуса c , по которому протекает постоянный ток I , индуцирующий магнитное поле \mathbf{H} . Снаружи слой окружен несмешивающейся магнитной жидкостью, внешняя граница которой находится достаточно далеко от поверхности слоя. Предполагается, что обе жидкости являются ньютоновскими и имеют одинаковый коэффициент динамической вязкости η и одинаковую плотность ρ , в то время как их магнитные восприимчивости χ_1, χ_2 (соответственно у внутренней и внешней жидкостей) различны и зависят лишь от модуля вектора напряженности магнитного поля, причем $\chi_1(H) > \chi_2(H)$.

Введем цилиндрическую систему координат r, ϑ, z , ось z которой совпадает с осью проводника, и обозначим через $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\vartheta, \mathbf{e}_z$ единичные векторы, соответствующие координатным линиям r, ϑ, z .

При таком выборе системы координат поверхность раздела находящихся в состоянии гидростатического равновесия жидкостей описывается уравнением $r = a$, где $a = c + d$, а магнитное поле азимутально $\mathbf{H}(r) = H\mathbf{e}_\vartheta$ и в занятой жидкостями области $r > c$ имеем $H = I/(2\pi r)$.

В экспериментах, как известно [3-6], статическая конфигурация, о которой шла речь выше, реализуется лишь в тех случаях, когда магнитное число

Бонда $Bo_m = \mu_0 \left(4\pi^2 \alpha a\right)^{-1} I^2 (\chi_1 - \chi_2) \Big|_{H=H(a)} > 1$; здесь α - коэффициент

поверхностного натяжения, а $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Г} \cdot \text{м}^{-1}$ - магнитная постоянная.

При уменьшении Bo_m (легко реализуемого уменьшением I) до значений, меньших единицы, цилиндрическая поверхность раздела становится неустойчивой и сплошной цилиндрический слой внутренней жидкости распадается на отдельные капли, нанизанные, подобно бусинам, на токнесущий проводник.

Сформулируем в линейной постановке задачу о вызываемом (в случае $Bo_m < 1$) силами поверхностного натяжения совместном осесимметричном движении несмешивающихся жидкостей, когда форма их границы раздела представляет слабодеформированную в продольном направлении цилиндри-

ческую поверхность и описывается уравнением $r = r_s(z, t)$, где t - время. Положим $r_s(z, t) = a + \zeta(z, t)$, где $\zeta(z, t)$ представляет малое возмущение исходного радиуса цилиндрической поверхности раздела жидкостей.

В случае осесимметричного движения жидкостей деформация первоначально цилиндрической поверхности раздела сред, обладающих различными магнитными восприимчивостями, не вызывает возмущения исходного магнитного поля. При этом ввиду перераспределения магнитных жидкостей вследствие перехода жидких частиц, обладающих различными магнитными восприимчивостями, сквозь мысленно вводимую геометрическую поверхность $r = a$ (совпадающую с начальной формой поверхности раздела) магнитная восприимчивость $\chi(H)$, а также намагниченность \mathbf{M} и плотность объемной магнитной силы \mathbf{f} в возмущенной движением двухжидкостной системе описываются выражениями

$$\chi = \chi_1(H) [1 - \theta(r - r_s)] + \chi_2(H) \theta(r - r_s),$$

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad \mathbf{f} = -\chi \Gamma \mathbf{e}_r, \quad \Gamma = \mu_0 I^2 (4\pi^2 r^3)^{-1}.$$

Здесь $\theta(r - r_s)$ - функция Хевисайда

$$\theta(r - r_s) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < r_s \\ 1 & \text{при } r > r_s \end{cases}$$

Легко найти

$$\text{rot } \mathbf{f} = \Gamma (\chi_2 - \chi_1) \frac{\partial \zeta}{\partial z} \delta(r - r_s) \mathbf{e}_\varphi \quad (1)$$

где $\delta(r - r_s)$ - дельта-функция Дирака.

Таким образом, вызываемая капиллярными силами деформация исходной цилиндрической поверхности раздела (вследствие чего $\partial \zeta / \partial z \neq 0$) генерирует завихренность магнитной силы (1), причем завихренность $\text{rot } \mathbf{f}$ локализована на поверхности раздела, в то время как вне этой поверхности магнитная сила потенциальна.

На начальной стадии развития неустойчивости различие между фактически реализующейся (изменяющейся с течением времени) формой поверхности раздела жидкостей $r = r_s(z, t)$ и исходной статической формой $r = a$ мало, так что распределение локализованной на поверхности $r = r_s(z, t)$ завихренности магнитной силы (1) в рамках линейной теории допустимо перенести с поверхности $r = r_s(z, t)$ на поверхность $r = a$:

$$\operatorname{rot} \mathbf{f} = \Gamma(\chi_2 - \chi_1) \frac{\partial \zeta}{\partial z} \delta(r-a) \mathbf{e}_g \quad (2)$$

Ввиду несжимаемости рассматриваемых жидкостей поле скоростей $\mathbf{u}(r, z, t) = (u_r, 0, u_z)$, естественно, является соленоидальным

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = 0 \quad (3)$$

Постоянство плотности среды и коэффициента динамической вязкости во всем объеме двухжидкостной системы и отсутствие [7] сосредоточенных на поверхности раздела $r = r_s(z, t)$ пар внешних сил [8] позволяют отойти от стандартной формулировки линейной задачи о гидродинамической устойчивости цилиндрической конфигурации двух несмешивающихся жидкостей [9].

Анализ показывает [10], что в рассматриваемом случае вязкие напряжения не дают вклад в динамическое условие на поверхности раздела магнитных жидкостей [6], выражающее баланс нормальных напряжений, действующих на противоположные стороны границы раздела. Вследствие этого реализуется ситуация, свойственная невязким жидкостям – скачок давления при переходе через поверхность раздела определяется коэффициентом поверхностного натяжения α и средней кривизной поверхности раздела K и не зависит от поля скоростей. При этом напряжение \mathbf{p}_c , создаваемое капиллярными силами и действующее на границу раздела со стороны внешней магнитной жидкости записывается следующим образом:

$$\mathbf{p}_c(z, t) = -2\alpha K \mathbf{e}_r, \quad K = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a} - \frac{\zeta}{a^2} - \frac{\partial^2 \zeta}{\partial z^2} \right) > 0$$

В отличие от стандартной формулировки задачи [9] будем рассматривать исследуемую двухжидкостную систему как единую среду и, следуя работам [10, 11], учтем воздействие капиллярных сил непосредственно в уравнении движения. Последовательный вывод модифицированного уравнения движения показывает [10], что в рамках линейной теории такая процедура реализуется путем учета в уравнении движения сингулярной объемной плотности сил $\mathbf{p}_c \delta(r-a)$, создаваемой локализованным на поверхности $r = a$ напряжением \mathbf{p}_c .

После пренебрежения квадратичными по скорости членами модифицированное уравнение движения принимает вид

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\operatorname{grad} p + \eta \Delta \mathbf{u} + \mathbf{f} + \rho \mathbf{g} + \mathbf{p}_c \delta(r-a) \quad (4)$$

Здесь $p(r, z, t)$ - давление, а \mathbf{g} - ускорение свободного падения.

На поверхности проводника (при $r = c$) должны выполняться условия непроницаемости и прилипания, а на поверхности раздела (в линейной постановке при $r = a$) - кинематическое условие:

$$u_r(c, z, t) = 0, \quad u_z(c, z, t) = 0, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial t} = u_r(a, z, t) \quad (5)$$

Далее исследовано поведение с ростом времени решения системы дифференциальных уравнений (3), (4) (при учете (2)), удовлетворяющего условиям (5). Переход от уравнения движения (4) к уравнению, описывающему диффузию вихрей, и введение функции тока Стокса $r\psi(r, z, t)$ существенно упрощают анализ.

Задача сводится к исследованию поведения частных решений, пропорциональных $\exp[i(kz - \omega t)]$, где i – мнимая единица, k – задаваемый вещественный параметр (волновое число), а функция $\omega = \omega(k)$ подлежит нахождению. При нахождении частных решений, с помощью которых представляется функция ψ , применялся операционный метод, базирующийся на использовании преобразования Ханкеля по переменной r [12].

В работе выведено дисперсионное соотношение $D(\omega, k) = 0$. Использование модифицированного уравнения движения позволило записать дисперсионное соотношение в виде равенства нулю определителя третьего порядка, в то время как в рамках стандартной формулировки аналогичной задачи об устойчивости соответствующий определитель имеет седьмой порядок.

Аналитически найден корень дисперсионного соотношения, описывающий предельный режим развития неустойчивости, когда в общем балансе инерционных, вязких, капиллярных и магнитных сил вклад инерционных сил пренебрежимо мал по сравнению с вкладом вязких сил. Такой режим капиллярного распада реализуется при больших числах Онезорге $Oh = \eta(\rho \alpha d)^{-1/2} \gg 1$, причем линейная стадия развития неустойчивости в этом случае характеризуется [9] масштабом времени $\tau_v = \eta a / (\alpha \sigma)$, где $\sigma = d/a < 1$ - безразмерная толщина слоя.

Показано, что толщина первоначально цилиндрического слоя, заключенного между поверхностью проводника и поверхностью раздела вязких магнитных жидкостей, оказывает заметное влияние на характерный размер капель, образующихся в результате капиллярного распада слоя. Так, например, в случае $Bo_m \ll 1, Oh \gg 1$ при изменении безразмерной толщины слоя в диапазоне $0.05 \leq \sigma \leq 0.99$ увеличение λ_* составляет около 20%. По сравнению с капиллярным распадом слоя невязкой магнитной жидкости, покры-

вающего токнесущий проводник и окруженного снаружи газом [3-6], в рассматриваемом случае формируются более крупные капли.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 02-01-00694), оказываемой одному из соавторов (В. Коровину).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бойсь Ч.В. Мыльные пузыри. С.-Петербургъ: Издание Л.Ф.Пантелеева, 1894. 134 с.
2. Goren S.L. The instability of an annular thread of fluid // J. Fluid Mech. 1962. Vol. 12. Pt.2. P.309-319.
3. Архипенко В.И., Барков Ю.Д., Баштовой В.Г., Краков М.С. Устойчивость цилиндрической свободной поверхности намагничивающейся жидкости // ДАН БССР. 1979. Т.23. № 4. С.341-343.
4. Архипенко В.И., Барков Ю.Д., Баштовой В.Г., Краков М.С. Исследование устойчивости неподвижного цилиндрического столба намагничивающейся жидкости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1980. № 4. С.3-8.
5. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 357 с.
6. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 239 с.
7. Баренблатт Г.И., Черный Г.Г. О моментных соотношениях на поверхностях разрыва в диссипативных средах // ПММ. 1963. Т.27. Вып.5. С.784-793.
8. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т.1. М.: Наука, 1983. 528 с.
9. Коровин В.М. Капиллярная неустойчивость цилиндрической поверхности раздела феррожидкостей в магнитном поле с круговыми силовыми линиями // ЖТФ. 2001. Т.71. Вып.12. С.16-25.
10. Коровин В.М. Капиллярный распад взвешенной нитевидной капли вязкой магнитной жидкости в продольном магнитном поле // ЖТФ. 2002. Т.72. Вып.10. С.22-32.
11. Kazhan V.A., Korovin V.M. Capillary instability of a cylindrical interface of viscous magnetic and nonmagnetic fluids subjected to an axial magnetic field // JMMM. 2003. Vol. 260. P.222-230.
12. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.

**ПРИМЕНЕНИЕ
МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ
В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ**

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРИМАГНИТНЫХ КОЛЛОИДОВ С БАКТЕРИЯМИ

Вольтер Е.Р.

НИИ эксперимент. патологии и терапии АН Абхазии, Сухум, 384900,
гора Трапезия.

Брусенцов Н.А.

Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, РАМН,
Москва, 115478, Каширское ш. 24, (gala752@mail.ru)

Полянский В.А.

Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова, 117192, Москва,
Мичуринский проспект 1 (ilpan@imec.msu.ru)

При использовании ферриколлоидов (ФК) как антимикробного препарата, для лечения инфекционных заболеваний, необходимо определить, чем вызвана и как долго будет сохранена чувствительность бактерий к этому соединению. Многие коллоиды благотворно влияют на жизнедеятельность металлофильных бактерий и, следовательно, появление устойчивости или, например, генерации в среду ионов железа, способствующего размножению и увеличению активности микобактерий туберкулеза, может свести на нет их ценность как лекарственных средств. Как лекарственные вещества, используемые в качестве антимикробных агентов, ФК должны обладать способностью избирательно взаимодействовать и повреждать бактериальные клетки или концентрироваться на их мембране [1-35]. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о том, что некоторые микроорганизмы более чувствительны к воздействию ФК, чем животные клетки. Чем вызван выраженный эффект избирательности в отношении ряда бактериальных клеток до сих пор неизвестно.

В эксперименте использовались свежие бактериальные культуры *Staphylococcus aureus*. Несколько колоний из чашек Петри с агаром высевали в 20 мл сахарного бульона и инкубировали 18 ч при температуре 37 С. После этого бактерии центрифугировали (2000 g, 15 мин) и отмывали в фосфатном буферном растворе (рН 7,4). Затем осадок бактерий ресуспендировали до концентрации 10^8 - 10^9 колонийобразующих единиц (КОЕ) в 1 мл, измеряемой спектрофотометрически (СФ-46).

Коллоидные частицы магнетита получали соосаждением солей двух и трехвалентного железа в избытке щелочи [8]. Стабилизацию коллоидов магнетита осуществляли ультразвуковой обработкой по технологии [9].

Электронную микроскопию проводили на аппарате JEM-100С (Япония), перед этим бактерии 2-3 раза отмывали в физиологическом растворе.

В зависимости от времени инкубации количество ФК, связанных с бактериальной клеткой, возрастало. При минутной экспозиции имеет место агрегация отдельных частиц и агрегатов, состоящих из 100-1000 частиц магне-

тита. В случае перемешивания смеси в МП наблюдается только гетеродействие клеток с конгломератами.

На поверхности микроорганизмов видимые повреждения не заметны, химический состав дисперсионной среды близок к исходному.

При достаточно малой толщине пленки h , разделяющей частицы магнетита и клетку, и большой разнице в размерах $R \gg r$, причем при кривизне поверхности $K = 1/R = 10^6 \text{ см}^{-1}$, силу F_m можно рассматривать на примере взаимодействия сферической частицы с плоской поверхностью:

$$F = A a/6 h^2$$

где a - размер частицы, A - постоянная Гамакера.

Ухудшение смачивания водой гидрофильной поверхности микроорганизма приводит к изменению распределения сил действующих в мембране. Локальное значение капиллярного давления на подложку в зоне смачивания [18]:

$$f = (R) K,$$

где $K = 1/R_0$ - локальная кривизна переходной зоны. При кривизне поверхности пленки $K = 10^6 \text{ см}^{-1}$ поверхностное значение δ не зависит от кривизны. Так как размер бактериальной клетки $R = 10 \text{ см}$, то её поверхность можно рассматривать как плоский слой. Поверхностное натяжение в мембране $0,70 \text{ дин/см}$ [19]. Тогда $f = 70 \cdot 10 = 700 \text{ дин/см}$, величина которого больше на два порядка, гидростатического давления в системе ($p = 100 \text{ дин/см}^2$) и совпадает по значению с атмосферным давлением.

В магнитном поле Земли, $H \sim 0,5-1 \text{ Гс}$, частицы магнетита обладают энергией $\mu H \sim \text{кТ}$, где $\mu = 10^3 - 10^4 \mu_B$ - магнитный момент частицы (μ_B - магнетон Бора), кТ - тепловая энергия. Доказано [22], что эта энергия достаточна, для того чтобы влиять на равновесную ориентацию спинов электронов или атомов, и тем самым прямо может воздействовать на биосинтез клеточной стенки. Однако, этой энергии и даже энергии приобретенной частицей в МП, индукцией 1000 Гс , недостаточно для повреждения клеточной стенки.

Магнитная восприимчивость ВДЧ магнетита велика, по сравнению с их электрической поляризуемостью. Поэтому, при расчете ван-дер-ваальсовских взаимодействий частиц с клеткой необходимо учесть вклад от супермагнитных флуктуаций магнитного момента. Подобные расчеты, сделанные для больших расстояний между взаимодействующими объектами, $h = 100 \text{ нм}$, показали, что взаимодействие сводится к отталкиванию [23].

Клеточная стенка бактерий повреждается под действием коллоидного магнетита во многих местах. Явление прорыва тонких пленок подчиняется статистическим закономерностям и характеризуется средним временем жизни пленки [24]. Вероятно, при благоприятных внешних условиях дефекты в мембране непрерывно возникают, но быстро регенерируют. Разрушение твердого материала, по данным [25], можно рассматривать как термический процесс

распада структур. Согласно этим представлениям, распространенным также на разрушение адсорбционных слоев биополимеров [26], за счет температурных флуктуаций преодолевается энергетический барьер U_0 , уменьшающийся в результате действия механического напряжения. Процесс разрушения зависит от величины и длительности действия сил, возникающих в мембране:

$$U_0 - \gamma P_\mu = 2,3 k T (\lg \tau - \lg \tau_0)$$

где U_0 - начальная энергия активации разрыва, γ - структурная постоянная, P_μ - напряжение разрыва, τ - время от начала воздействия нагрузки до разрыва, τ_0 - постоянная, которая задается мгновенной упругой реакцией.

Для биополимеров τ_0 примерно равна 10^{-12} с, структурная постоянная $\gamma \sim 5 \cdot 10^{-24}$ Дж/м³, энергия активации процесса разрыва связей U_0 порядка $2 \cdot 10^{-19}$ Дж. В исследуемых случаях, при соотношении 10^4 - 10^5 частиц магнетита на микробное тело время дезинтеграции бактериальной мембраны $\tau_c \sim 10^4$ с.

Тогда определяемое по формуле (1) значение напряжения P_μ , способствующего разрыву, при температуре 300 К

$$P_\mu = (U_0 - kT \ln \tau_c / \tau_0) / \gamma \approx 10^4 \text{ Дж/м}^3 \quad \text{или} \quad P_\mu = 10^4 \text{ (Н/м}^2\text{)}$$

Рассмотренный термофлуктуационный механизм не осуществим если эффективная энергия активации ($U_0 - \gamma P$) стремиться к нулю. При этом разрыв мембраны возможен без тепловой флуктуации

$$P_\mu = U_0 / \gamma \approx 4 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$$

Необходимо оценить, какой из этих механизмов разрушения бактериальной мембраны является определяющим в исследуемой системе.

Натяжение T в мембране радиуса R (19): $T = Rf/2$.

Подставляя значения R и f , имеем $T = 35$ дин/см. По данным работы [27], если в мембране эритроцита имеется натяжение сдвига больше $(2/8)10^{-2}$ дин/см, то в ней возникают пластические течения. При этом, относительное удлинение увеличивается экспоненциально в течение 5-20 минут. Процесс завершается разрушением мембраны. Проводя аналогию, можно предположить, что для разрушения бактериальной стенки также достаточно натяжения в поверхностном слое мембраны $T \sim 0,1$ дин/см. То есть, при частичной дегидратации поверхности микроорганизма с островковыми пленками воды имеются условия для необратимого разрушения материала мембраны.

Биофизический подход к проблеме взаимодействия коллоидных частиц и бактериальных клеток позволяет выдвинуть ряд соображений относительно механизмов повреждения клеточной стенки. В исследуемом подходе доминируют механизмы, связанные с существованием тонких пленок воды на поверхности клетки. Изменение активности и структурной упорядоченности молекул связанной воды при адагуляции магнитных частиц может обусловить ло-

кальные напряжения, которые при длительном воздействии приведут к дезинтеграции бактериальной мембраны и гибели клетки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Табагуа М.И., Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С. Изучение микроструктуры и магнетизма на поверхности модифицированных малых частиц магнетита. Тбилиси: ГрузНИИТИ, № 120Г-84 Деп. 14 с.
2. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Берия В.П., Вольтер Е.Р., Табагуа М.И. Магнитные жидкости – управляемые регуляторы биоэнергетических процессов. Труды IV Всесоюз.межуниверситетской конференции по биологии клетки. Тбилиси: ТГУ, 1985.
3. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р. Электронные поверхностные состояния в частицах феррофазы магнитных жидкостей. Тез.докл. IV Всесоюз. Конференции по магнитным жидкостям. Иваново: ИЭИ, 1985 г.
4. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р. Магнитные жидкости и регуляция биоэнергетических процессов. Тез.докл. II конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми: ГИСХ, 1985.
5. Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С. Санеблидзе Л.Г., Хабурзания Г., Автоколебательные электрохимические процессы в магнитных жидкостях. Тез.докл. III Всесоюз. совещания по физике магнитных жидкостей. Ставрополь, 1986.
6. Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р. Влияние защитных оболочек и кислорода на микроструктуру дисперсных частиц магнитных жидкостей. В кн.: Структурные свойства и гидродинамика магнитных коллоидов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986, с. 35-43.
7. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Закарая К.А., Вольтер Е.Р. и др. Исследование адсорбционных свойств магнитных жидкостей медицинского назначения. Тез.докл. XII Рижского совещания по магнитной гидродинамике. Саласпилс: ИФ АН Латв.ССР, 1987, т.4.
8. Алехин В.П., Вольтер Е.Р., Гальченко Ю.Л. Исследование ферромагнитного резонанса в коллоидах магнетита. М.: Деп.ВИНИТИ № 8692-В 88.8с.
9. Ахалая М.И., Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С. Изучение свойств магнитных жидкостей методом ЭПР-спектроскопии. Тез.докл. V Всесоюз. конференции по магнитным жидкостям. М.: МГУ, 1988.
10. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р., Табагуа М.И. К вопросу о структуре магнитной жидкости. Тез.докл IV Совещания по физике магнитных жидкостей. Душанбе: ТГУ, 1988.
11. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р. Экспериментальное исследование и моделирование динамики магнитных жидкостей в организме. В кн.: Биокрибернетика и биофизика. Тбилиси: Мецниереба, 1989, с. 8-28.
12. Ахалая М.И., Бибик Е.Е., Вольтер Е.Р., Грибанов Н.М., Какиашвили М.С., Наумов В.Н. Принципы моделирования транспорта магнитной жидкости в организме. Тез.докл. III конференции по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, 1989.
13. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р., Нечепуренко Э.А., Чавчанидзе М.Г. Получение и использование магнитных жидкостей с легированной феррофазой. Тез.докл. XIII Рижского совещания по магнитной гидродинамике. Саласпилс: ИФ АН Латв.ССР, 1990.
14. Ахалая М.И., Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С. Фрактальные агрегаты в ферроколлоидах. Тез.докл. V Всесоюз.совещания по физике магнитных жидкостей. Пермь, 1990.
15. Ахалая М.И., Бибик Е.Е., Вольтер Е.Р., Грибанов Н.М., Какиашвили М.С., Наумов В.Н. Капиллярные и термофлуктуационные эффекты при адагуляции коллоидного магнетита на бактериальной стенке. Тез.докл. IV Всесоюз.конф. по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, 1991.

16. Ahalaya M.G., Kakiashvili M.S., Volter E.R. Investigation of the mechanism of magnetic fluid interactions with biological structures. Fifth international conference on magnetic fluids. Abstracts. Riga, 1989, p 266-267.
17. Ahalaya M.G., Kakiashvili M.S., Volter E.R. Antiinflammatory effects on magnetic fluid. Sixth international conference on magnetic fluids. Abstracts. Paris, 1992.
18. Kakiashvili M.S., Volter E.R. Influence of protective shells and oxygen on the microstructure of magnetic particles in magnetic fluids. Fluidmex, 1989, v 18. № 6. P 72-77.
19. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Берия В.П., Закарая К.А., Табагуа М.И., Вольтер Е.Р. Способ получения магнитной жидкости для биологических исследований А.с. № 1185804. Гриф «Г».
20. Вольтер Е.Р., Табагуа М.И., Берия В.П., Какиашвили М.С. Способ определения количества жизнеспособных клеток бактерий. А.с. № 1400283. ДСП.
21. Ахалая М.Г., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р. Способ получения магнитной жидкости. А.с. № 1403795. ДСП.
22. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р., Табагуа М.И., Берия В.П. Способ определения уровня активности фагоцитоза лейкоцитов. А.с. № 1403796. ДСП.
23. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р., Табагуа М.И. Способ получения коллоидного раствора магнетита. А.с. № 1405600. ДСП.
24. Ахалая М.И., Берия В.П., Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С., Табагуа М.И. Способ моделирования токсической гепатопатии. Б.И., 1991, № 6. А.с. № 1628075.
25. Ахалая М.И., Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С., Сургуладзе Б.Г., Эмухвари Д.Г. Способ моделирования асептического перитонита. Б.И., 1991, № 18. А.с. № 1649595.
26. Ахалая М.И., Берия В.П., Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С., Какубава В.В. Способ моделирования иммунодефицитного состояния. А.с. № 1681669. ДСП.
27. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Берия В.П., Вольтер Е.Р. Способ моделирования гиперкоагулемии. Б.И., 1992, № 3. Ф.с. № 1707618.
28. Ахалая М.И., Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С., Какубава В.В., Табагуа М.И. Способ моделирования нефропатии. Заявка № 4902948/14 (005968). Полож.решение от 21.06.91.
29. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р., Хачатрян Р.М. Способ индикации анаэробных бактерий в биологическом материале. А.с. № 1757323. ДСП.
30. Ахалая М.И., Какиашвили М.С., Вольтер Е.Р., Дзидзигури Д.Ш., Какиашвили Я.М. Способ получения коллоидного раствора магнетита. А.с. 1817443. ДСП.
31. Ахалая М.И., Берия В.П., Вольтер Е.Р., Какиашвили М.С., Санеблidge Л.Г. Способ моделирования эпителиоидной гранулемы. Заявка № 4939672/14 (044208). Полож.решение от 03.01.92.
32. Вольтер Е.Р., Глушенко Н.Н. Физико-химические аспекты применения магнитных жидкостей в экспериментальной биомедицине // Сб.научн.трудов IX международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. Иваново: ИГЭИ. 2000. С.349-351
33. Вольтер Е.Р., Какубава В.В., Кикория А.Д., Будник М.Н., Губин В.В. Применение коллоидного магнетита для модуляции биологического действия электромагнитного излучения КВЧ-диапазона. Материалы Российской конференции. Организм и окружающая среда: жизнеобеспечение и защита человека в экстремальных условиях. М. Слово, 2000. Т. 1. С. 98-99.
34. Kakubava V.V., Kikoria A.D., Volter E.R. In heterointeraction of purient round microbes and colloidal magnetite particles, Intern. Symp. Magn. Carricers. Biol. Clin. Appl. – ISMC⁹⁹ 99. Abstracts. Wubian. China 1999.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗАМЕЩЁННЫХ ФЕРРИТОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Брусенцова Т.Н., Полянский В.А.,

Институт механики МГУ, 117192 Москва, Мичуринский пр-т,

ilpan@imec.msu.ru

Кузнецов В.Д.,

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
кафедра физики, 125047 Москва, Миусская пл. 9, тел. (095)978-59-30,
факс (095)112-72-11

Брусенцов Н.А.,

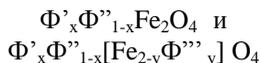
ГУ Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, РАМН,
115478 Москва, Каширское ш. 24, тел. (095)112-66-07 (gala752@mail.ru)

Никифоров В.Н.,

Кафедра физики низких температур МГУ, Москва, Воробьёвы горы,

nvn@lt.phys.msu.su

Магнито-жидкостная гипертермия злокачественных опухолей (МЖГ) – быстро развивающийся и привлекающий всё большее внимание, метод в экспериментальной онкологии[1]. Однако, в числе прочих, нерешённой остаётся на сегодняшний день задача поддержания определённой температуры (в диапазоне 45-47°C) в течение сеанса МЖГ, а также, мониторинга температуры в опухоли. Сейчас эта задача может быть решена, путём создания магнитных наночастиц с температурой магнитного перехода (температурой Кюри, T_C), равной температуре, необходимой для гипертермического лечения. Сейчас в качестве магнитного агента в МЖГ используются наночастицы магнетита (Fe_3O_4 , $T_C = 585^\circ C$), стабилизированные различными покрытиями, (например, декстрановым)[2]. Известны различные системы ферритов-шпинелей типа:



($0 < x < 1$; $0 < y < 2$),

F' и F'' – двухвалентные ионы таких металлов, как Zn, Mn, Mg, Cu и т.п., F''' – трёхвалентные,

чья магнитные свойства (в т.ч. и T_C) широко варьируются в зависимости от состава и размеров, и которые, подобно наночастицам магнетита, также могут быть получены методом химического соосаждения)[3]. Таким образом, вероятно существует возможность создания наночастиц и магнитной жидкости для МЖГ с терапевтически-подходящей (45-47°C) T_C . Относительно недавно уже были получены магнитные жидкости с T_C

~78°C, предназначенные, однако, не для медицинских, а для технических целей [4].

В связи со сказанным выше проводится работа по синтезу и исследованию свойств нано-частиц марганец-цинковых гадолиний- замещённых ферритов различного количественного состава, как потенциальной кристаллической фазы магнитной жидкости с низкой T_C . Целью работы является поиск оптимального количественного соотношения (ионного распределения) компонентов системы феррита для достижения наиболее низкой T_C .

Методом химического соосаждения были получены наночастицы ферритов следующих составов:

Ионный состав	№ на рис.
Fe_3O_4	1
$Mn_{0.44}Zn_{0.78}Fe_2O_4$	2
$Mn_{0.58}Zn_{0.41}Fe_2O_4$	3
$Mn_{0.52}Zn_{0.44}[Fe_{1.9}Gd_{0.09}]O_4$	4
$Mn_{0.62}Zn_{0.10}[Fe_{1.7}Gd_{0.26}]O_4$	5
$Mn_{0.45}Zn_{0.45}[Fe_{1.9}Gd_{0.09}]O_4$	6
$Mn_{0.65}Zn_{0.33}[Fe_{1.8}Gd_{0.17}]O_4$	7
$Mn_{0.55}Zn_{0.16}[Fe_{1.7}Gd_{0.27}]O_4$	8
$Mn_{0.46}Zn_{0.40}[Fe_{1.8}Gd_{0.19}]O_4$	9
$Mn_{0.42}Zn_{0.27}[Fe_{1.7}Gd_{0.27}]O_4$	10
$Mn_{0.64}Zn_{0.39}[Fe_{1.9}Gd_{0.09}]O_4$	11
$Mn_{0.65}Zn_{0.23}[Fe_{1.8}Gd_{0.19}]O_4$	12
$Mn_{0.51}Zn_{0.54}Fe_2O_4$	13

Контроль полученных образцов проводился методом рентгенофазового анализа (ДРОН УМ-1 с применением $Co_{K\alpha}$ излучения, $\lambda = 0.1789$ нм), проводился контроль состава для исключения многофазности образцов. Результаты анализов подтверждают наличие одной фазы шпинельной структуры, а также, средний размер кристаллов (из ф-лы Шерера) 7-10 нм. Брутто-формулы полученных образцов ферритов уточнялись по данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно - связанной плазмой (ICP-AES).

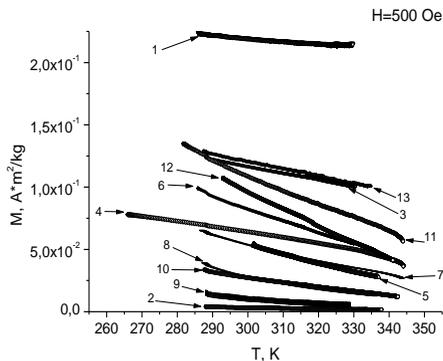


Рис.1

Измерения температурных $M(T)$ (рис.1) и полевых $M(H)$ зависимостей магнитного момента нанокристаллов проводились с помощью вибрационного магнитометра PARC-155 (Princeton Applied Research, США). Температурные зависимости магнитного момента имеют типичный для суперпарамагнитных (размером ≤ 10 нм) материалов вид.

Таким образом, синтезирован ряд образцов нанокристаллов ферритов с размерами частиц ≤ 10 нм, среди которых ферриты с T_C в диапазоне $+70^\circ\text{C} \leq T_C \leq 100^\circ\text{C}$ (на рис. - №12, №6, №4, №11).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 02-01-00694.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jordan A. et al., Magn. Magn. Mater. 2001. - 225:118-126.
2. Брусенцов Н.А. и др., Хим.-Фарм. Ж. 2000. - т. 34, №4, с. 38 – 44.
3. Левин Б.Е. и др. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. - М., 1987.
4. R.V. Upadhyay et al., J. Magn. Magn. Mater. 1999. - 201:129-132.

ТЕХНОЛОГИИ ИНДУКЦИОННОЙ ГИПЕРТЕРМИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ

Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н., Барышников А.Ю.,

ГУ Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, РАМН,
Москва 115478 (gala752@mail.ru)

Полянский В.А.

Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова, 117192, Москва,
Мичуринский проспект 1 (ilpan@imec.msu.ru)

Кузнецов В.Д.

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
кафедра физики, 125047 Москва, Миусская пл. 9,
тел. (095)978-59-30, факс (095)112-72-11

Большинство злокачественных опухолей растет очень быстро. Введение традиционных противоопухолевых препаратов лишь слегка тормозит их распространение в организме больного. Непосредственно гипертермия индуцирует первичные, обратимые эффекты в клетках и тканях. Чтобы помочь организму справиться с такими опухолями, применяют фагоцитируемые формы противоопухолевых препаратов [1-4], магнитоуправляемые противоопухолевые препараты (МПП) [2-21] регионарную индукционную гипертермию (ИГ) опухолей [11-12,15]. В качестве МПП применяют декстранферрит (ДФ) [1-21] и суспензии ДФ, содержащие сенсibilизаторы [14-21], антибиотики и алкилирующие агенты [3-6, 8,9,]. Основные усилия при разработке новых технологий ИГ направлены на оптимизацию термической гомогенности в объеме опухоли [10-13]. Для этого необходимы: более совершенные системы термометрии и МПП с температурой точки Кюри (T_C) $+44 - +54^{\circ}\text{C}$, устройства для доставки, распределения и фиксации МПП в опухоли.

Магнитные жидкости (МЖ) на основе МПП представляют собой водные суспензии частиц ферромагнетиков с размерами, много меньшими, чем магнитный домен (1 - 10 нм) [3-10]. Удельная абсорбция энергии переменного магнитного поля (УАЭ, Вт/мг Fe) этих частиц определяется методом измерения скорости повышения температуры. На практике для местной гипертермии ограниченных объемов требуются УАЭ 50 - 120 мВт/г. Необходимая концентрация феррита в опухоли 5 мг/мл. При достижении равномерного распределения частиц МЖ по объему опухоли величину выделенной энергии можно регулировать путем введения определенных количеств феррита на 1 мл опухоли [11-15]. Для логического завершения данной серии исследований разработана технология Термомагнитохимиотерапии опухолей (Т-МХТ), которая отличается от Термомагнитодинамической терапии опухолей (Т-МДТ) прибавлением золь сарколизина [6] к золю декстранферрит + фотосенс (ДФ+ФТС) [14,17-21].

Технология Термо-магнитодинамической терапии опухолей (Т-МДТ) заключается в следующем: мышам BDF₁ весом 18-21 г, разводки вивария ГУ РОНЦ им Н.Н. Блохина РАМН, вводят под кожу клетки лимфоцитарной лейкемии P388 по $5 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ кл/мышь в стерильном 0,9% растворе хлорида натрия в объеме 0,05 – 0,1 мл. На 3 - 4 сутки после прививки лимфоцитарной лейкемии P388, когда диаметр опухолей достигает 0,30-0,33 см (объем 2,7-3,3 см³), опухоли пальпируются. Через 6 суток мышам вводят в опухоли 100 - 300 мкл золя, содержащего декстранферрит и фталосенс или декстранферрит и фотосенс. Соотношения вводимых компонентов: декстранферрит 50 - 120 мг, фталосенс 1 - 4 мкг, или фотосенс 2 - 6 мкг. Каждую мышь размещают в устройстве для индукционного нагрева опухолей [12], ориентируют опухоль в неоднородном постоянном магнитном поле с индукцией 0,1 – 0,2 Тл и с градиентом 0,005 - 0,15 Тл/см так, чтобы она была коаксиальна силовым линиям неоднородного постоянного магнитного поля, и выдерживают 3 - 9 минут. Далее опухоль подвергается воздействию переменного магнитного поля (частота 880 кГц, индукция 7 кА/м, мощность 0,15 кВт), которое проходит при этом через термостатирующий слой воды с постоянной температурой [10-13]. Феррит индукционно нагревается и возбуждается сенсбилизатор [14, 17-20] (фталосенс), через 9 - 15 мин. температура опухоли повышается до +42°С - +45°С. Опухоль выдерживают в этих условиях 30 мин. После завершения нагрева измеряют температуру в прямой кишке (она не должна превышать +37 °С). Через каждые 1 - 3 суток процедуру термомагнитодинамической терапии опухоли повторяют, всего от 3 до 6 раз.

Критериями оценки противоопухолевого эффекта являются: торможение роста опухоли (ТРО), рассчитанное по формуле $TPO = [(V_{\text{контр}} - V_{\text{опыт}}) / V_{\text{контр}}] \times 100\%$, где $V_{\text{контр}}$ и $V_{\text{опыт}}$ - объем опухоли соответственно в контрольной и опытных группах; средняя продолжительность жизни (СПЖ) и увеличение продолжительности жизни (УПЖ), вычисленное по формуле $УПЖ = [(СПЖ_{\text{опыт}} - СПЖ_{\text{контр}}) / СПЖ_{\text{контр}}] \times 100\%$.

Биологически значимым эффектом считают $TPO > 50\%$, $УПЖ > 25\%$. Все полученные данные обрабатывают статистически по рекомендованным критериям, за достоверные принимают различия при $p < 0,05$. Температуру определяют с помощью спиртового и электрического термометров. Идентичные опыты на других группах мышей повторяют 3 раза с перерывом в 1 неделю. Результаты, полученные в опытах, суммируют с последующим усреднением. Преимущества и оригинальность развиваемых технологий демонстрируются таблицами 1 - 3.

Таблица 1.

Противоопухолевый эффект разрабатываемого способа Т-МХТ на подкожную форму лимфоцитарной лейкемии Р388 в зависимости от вида однократной терапевтической процедуры, включающей: внутриопухолевую инъекцию: 1) 0,9% NaCl; 2) фталосенс; 3) декстранферрит; 4) фталосенс + декстранферрит; 5) фталосенс + декстранферрит + сарколизин; фиксацию в неоднородном постоянном магнитном поле с последующим воздействием переменного магнитного поля

Группа	Число терапевт. процедур.	Средний объем (мм ³) опухоли	Относит.* объем опухоли (%)	Полная регрессия	УПЖ** (%)
1	(контроль)	32,210	1,0	0	0
2	1	15,670	0,487	0	130
3	1	21,324	0,662	0	120
4	1	12,180	0,378	0	150
5	1	10,020	0,310	0	180

Таблица 1 показывает, что уменьшение объема опухолей и увеличение средней продолжительности жизни (УПЖ) мышей возрастает до 180% и превосходит результаты прототипа на 30 %.

Таблица 2.

Противоопухолевый эффект разрабатываемого способа Т-МХТ на подкожную форму лимфоцитарной лейкемии Р388 после 1 терапевтической процедуры в зависимости от суммарной глубины залегания опухолей*

Группа	Суммарн. гл. залег. опух. (мм)	Средний объем (мм ³) опухоли	Относит. объем опухоли (%)	Полная регрессия	УПЖ (%)
1	18 (контроль)	36,030	1,0	0	0
2	18	10,030	0,280	0	123
3	20	10,010	0,278	0	110
4	30	10,030	0,280	0	120
5	40	10,020	0,280	0	120

* Суммарная глубина залегания опухоли=(расстояние от центра опухоли до поверхности кожи)+(толщина слоя керамики, стекла, воды, полимерного покрытия, находящихся между центром опухоли и центром медного

проводника индукционной катушки). Таблица 2 показывает, что противоопухолевый эффект разрабатываемого способа на подкожную форму лимфоцитарной лейкемии Р388 не зависит от глубины залегания опухолей. Разрабатываемый способ позволяет успешно лечить опухоли, расположенные на любой глубине тканей животного. Этим подтверждается преимущество разрабатываемого способа перед известными.

Таблица 3.

Противоопухолевый эффект разрабатываемого способа Т-МХТ на подкожную форму лимфоцитарной лейкемии Р388 в зависимости от вида однократной терапевтической процедуры, включающей: внутриопухолевую инъекцию: 1) 0,9% NaCl; 2) фотосенс; 3) декстранферрит; 4) фотосенс + декстранферрит; 5) фотосенс + декстранферрит + сарколизин, фиксацию в неоднородном постоянном магнитном поле с последующим воздействием переменного магнитного поля

Группа	Число терапевт. процедур.	Средний объем опухоли (мм ³)	Относит.* объем опухоли (%)	Полная регрессия	УПЖ (%)
1	0 (контроль)	32,210	1,0	0	0
2	1	15,120	0,469	0	130
3	1	18,120	0,563	0	130
4	1	10,182	0,316	0	160
5	1	9,080	0,282	0	180

Относительный объем опухоли = (средний объем опухоли в каждой группе)/(средний объем опухоли в 1 группе).

Таблица 3 показывает, что уменьшение объема опухолей и увеличение средней продолжительности жизни (УПЖ) мышей возрастает до 160% и превосходит результаты прототипа на 40 %.

Выводы

Разработаны технологии: идукционной гипертермии, магнитодинамической, термо-магнитодинамической терапии опухолей и термо-магнитохимиотерапии опухолей с применением методики внутриопухолевого введения и магнитной фиксации *in vivo* зольей декстранферрита, раствора фталосенса и зольей их комбинаций: декстранферрит + фталосенс, декстранферрит + фотосенс, декстранферрит + фталосенс + сарколизин с последующей выдержкой 30 мин в температурном интервале +37 - +45°C в магнитном поле при 0,88 МГц. Преимущество разработанных технологий индукционной гипертермии злокачественных опухолей над известными заключается в том, что

индукционное нагревание декстранферрита, возбуждение фталосенса, фотосенса и сарколизина в опухоли происходит избирательно на любой глубине в тканях млекопитающего и сопровождается быстрым уменьшением объема опухолей и длительными ремиссиями.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ №02-01-00694 и Правительства Москвы

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Брусенцов Н.А., Бухман В.М., Кикоть Б.С. и др. Синтез и изучение противоопухолевой активности фагоцитируемого конъюгата 5 фторурацила с альбумином // Хим.-Фарм. Ж., 1981, N 8, 58 - 65.
2. Брусенцов Н.А., Преображенская М.Н., Иванов А.В. и др. Состав для определения параметров магнитного поля. // Авт. свид. СССР N 946546, Бюлл. изобр. N 28, с. 21, 1982.
3. Брусенцов Н.А. Возможности и перспективы применения транспортных и магнитоуправляемых депоформ противоопух. преп. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева 1987, т. 32, N5, с. 562 - 569.
4. Брусенцов Н.А., Лыков В.В. Управляемые композиционные материалы в биологии и медицине // ЖВХО им. Д.И. Менделеева 1989, т. 34, N 5, с. 566 - 572.
5. Брусенцов Н.А., Глазкова Т.Ю., Яворская Н.П., Юрченко Н.Я. Противоопухолевая активность композиций цитостатиков с декстранферритом при введении мышам с лейкозом P388 // Экспериментальная онкология 1990, т. 12, N 6, с. 59, 60.
6. Брусенцов Н.А. От сарколизина к алкерану // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1991, т. 36, N3, с. 353 - 355.
7. Брусенцов Н.А., Лукашевич М.В., Гогосов В.В., Магнитные и физико-химические аспекты технологии магнитных жидкостей // Магнитная гидродинамика 1994, т.30, N2, с. 215 - 218.
8. Брусенцов Н.А. Принципы создания композитных управляемых противоопухолевых препаратов // Хим.-Фарм. Ж. 1996, N 9, с. 3 - 11.
9. Брусенцов Н.А., Гогосов В.В., Лукашевич М.В. Физические и химические критерии ферримагнетиков для биомедицинских целей // Хим.-Фарм. Ж. 1996, N 10, с. 48 - 53.
10. Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н., Сергеев А.В., Шумаков Л.И. Ферримагнитные жидкости, ферро- и ферримагнитные суспензии для радиочастотной индукционной гипертермии опухолей // Хим.-Фарм. Ж. 2000, т. 34, №4, с. 38 - 44
11. Брусенцов Н.А., Барышников А.Ю. и др. Способ индукционной гипертермии в эксперименте // Патент РФ №2203111 от 17.07.2001.
12. Брусенцов Н.А., Шевелев А.А., Брусенцова Т.Н. и др. Устройство для индукционной гипертермии в эксперименте. // Патент РФ 22211713 от 17.07.2001.
13. Брусенцов Н.А., Шевелев А.А., Брусенцова Т.Н. и др. Магнито-жидкостная, регионарная индукционная гипертермия саркомы // Хим.-Фарм. Ж. 2002, 36, № 3, 8 - 10
14. Brusentsov N. A., Komissarova L. Kh., et al. Evaluation of ferrifluids containing photosensitizer for the AC magnetic field action to the tumor cells in vitro // (2002) J. European Cells and Materials V. 3, Supl. 2, 2002, 70-73.
15. N.A. Brusentsov, V.V. Gogosov, T.N. Brusentsova, et al. Evaluation of ferrimagnetic fluids, ferri- and ferromagnetic, suspensions for the site specific radiofrequency-induced hyperthermia of MX11 sarcoma cells in vitro // J. Magn. Mater. 225 (2001) 113 - 117.
16. Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н. Создание биологических препаратов для диагностики и терапии онкологических больных. // Вестник Онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина РАМН 2002, № 4, 44-56.

17. Brusentsov N. A., Filinova E.Yu., et al., Ferrifluids cytotoxicity excitation by an AC magnetic field // *Magnetohydrodynamics* 38 (2002) № 4, 399-408.
18. Brusentsov N. A., Nikitin L.V., Brusentsova T.N., et al. Magnetic fluid hiperthermia of the mouse experimental tumor // *J. Mag. Magn. Mat.* 252, (2002) 378-380.
19. Брусенцов Н.А., Комиссарова Л.Х.; Брусенцова Т.Н. и др. Повышение цитотоксичности фотогема в переменном магнитном поле // *Хим.-Фарм. Ж.* 2003, 37, № 6, 10-15.
20. N.A. Brusentsov, A.V. Reshetnikov, E.Yu. Filinova, et al, Photosensitizer containing ferrifluids excitation by AC magnetic field. // *International Workshop on Recent Advances in Nanotechnology of magnetic fluids (RANMF-2003)*, New Delhi, India, 182-185.
21. N.A. Brusentsov, V.D. Kuznetsov, T.N. Brusentsova et al, Magnetisation of ferrifluids and effects of intracellular deposition of ferrite nanoparticles.// *Abstracts ICM 2003, Roma, Italy July 27- August 1*, p. 756. Article in press available online at www.sciencedirect.com (science@direct) (www.elsevier.com/locate/jmmm).

ПРОБЛЕМЫ ГИПЕРТЕРМИИ

Брусенцов Н.А.^{1,2}, Брусенцова Т.Н., Барышников А.Ю.

¹ГУ Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина РАМН 115478, Москва, (gala752@mail.ru); ²Институт биохимической физики РАН, 117977, Москва.

Полянский В.А.

Институт механики МГУ. 117192 Москва, Россия, (ilpan@imec.msu.ru).

Шумаков Л.И.

Всероссийский НИИ радиотехники, Москва, (Факс 095, 261-29-33).

Вольтер Е.Р.

НИИ экспериментальной патологии и терапии АН Абхазии, Сухум, 384900, гора Трапезия.

Для повышения эффективности полномасштабной терапии рака, уменьшения числа неоперабельных опухолей, которые не поддаются лечению из-за технических проблем, разрабатываются новые препараты и технологии [1 - 20]. Исследования по регионарной гипертермии, включающие нагревание опухолевых тканей до +43 – +45°C, явились основой этого направления в терапии онкологических заболеваний [1; 2]. Мы разработали магнитные жидкости на основе наночастиц декстранферрита (ДФ), которые использовали при магнито-жидкостной регионарной индукционной гипертермии [3-12; 15; 19] и электромагнитном возбуждении фотосенсибилизаторов, применяемых при фотодинамической терапии [16; 20]. Наночастицы ДФ, в полученных нами магнитных жидкостях (МЖ), имели ЛД₅₀ 5 г/кг при рН 7,4 на мышах и низкую токсичность на других экспериментальных животных [7]. МЖ, содержащие алкеран (АН) и противоопухолевые антибиотики [13-15], проявили цитостатическую активность на ряде экспериментальных мышинных опухолей [14] и на спонтанной опухоли собак [15]. Известны способы гипертермии, при которых деструкция опухолевых клеток достигается повышением температуры опухоли до +44 – 45 °С [11; 19]. Известен способ общей гипертермии, при котором повышают температуру всего тела до +43 °С с последующим поддержанием этой температуры 120 мин при одновременном охлаждении головы [18].

При генерализованных формах рака, для полного уничтожения опухолевых клеток в организме требуется одновременный нагрев тела и опухоли до 45 °С с последующим поддержанием этой температуры в теле больного в течение времени, необходимого для деструкции всех опухолевых клеток, либо термохимиотерапия, при которой суммируется эффект цитостатических препаратов с эффектом гипертермии.

Технической проблемой гипертермии *in vivo*, которую предстоит решать в новом тысячелетии, является необходимость полной деструкции опухолевых клеток в организме млекопитающего.

Целью работы явилось определение применимости магнитных жидкостей на основе ДФ, содержащих алкеран, в решении проблем гипертермии на примере технологии магнито-жидкостной регионарной индукционной термохимиотерапии карциномы Эрлиха на мышах BDF₁ в ПерМП на частоте 0,88 МГц, при индукции 9,3 кА/м и мощности 0,15 кВт.

40 Мышам BDF₁ весом 18-21 г, разводки вивария ГУ РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН, имплантировали под кожу правой лопатки клетки карциномы Эрлиха от 5×10^5 до 1×10^6 кл/мышь в стерильном 0,9% растворе хлорида натрия, имеющего рН 7,4, в объеме 0,05 – 0,1 мл, в соответствии с рекомендациями [17]. На 3 - 4 сутки после прививки карциномы Эрлиха опухоли пальпировали, когда диаметр опухолей достигал 2,1-3,0 мм мышей разделили на 4 равные группы. Объем каждой опухоли вычислили как $V=0,5 \cdot (l \cdot p^2)$, где V – объем опухоли, l – длина, p² площадь. Опыты проводили через 6-9 дней, когда объем опухолей, достигал 2,8 – 3,1 см³. Магнитную жидкость 100 - 300 мкл, полученную на основе ДФ (содержание γ -Fe₂O₃ 36 мг; АН – 4 мкг; рН 6,6; ζ +15 мВт; M_s 7,5 кА/м; УАЭ 240 Вт/г Fe) медленно тонкой иглой вводили в опухоли с четырех сторон (инфильтрация опухоли) мышам 2, 3 и 4 групп. Причем, в 3 и 4 группах, сразу после инфильтрации опухоли, МЖ концентрировали в опухолевой ткани неоднородным постоянным магнитным полем (НППМ) путем размещения и выдержки мыши в течение 3 – 6 минут в центре постоянного SmCo магнита (50x50x20 мм, индукция 0,2 Тл, градиент 0,015 Тл/см). Внутритканевую концентрацию ДФ в опухоли определяли атомно-адсорбционным методом [10], концентрацию АН – тонкослойной хроматографией [13]. Первая группа мышей, контрольная, получала 300 мкл 0,9% раствора хлорида натрия в виде внутриопухолевых инфильтраций.

Каждую мышь 2 группы, сразу после инфильтрации МЖ в опухоли, и каждую мышь 3 и 4 групп, сразу после концентрирования МЖ в опухоли, помещали в непроводящие электричество оболочки. Размещали в стеклянной водяной рубашке (внутренний диаметр 24 мм; длина 400 мм), расположенной в катушке индуктивности (внутренний диаметр 60 мм; длина 200 мм; 0,88 МГц, 9,3 кА/м, 0,15 кВт) [3, 4, 11, 19]. Через рубашку пропускали воду из проточного термостата (температура +37°C) и включали генератор переменного магнитного поля. Процедуры магнито-жидкостной термохимиотерапии числом от 1 до 9, длительностью 30 мин, интервал 3 суток, проводили в течение 36 дней, как представлено в таблице 1. Температуру опухоли и прямой кишки измеряли электрическим термометром перед термохимиотерапией и сразу после термохимиотерапии. Одновременно с нагревом измеряли температуру опухоли спиртовым термометром, приклеенным к выбритой поверхности ко-

жи, покрывающей опухоль [5; 11]. Статистический анализ проводили по рекомендациям [17].

Температура опухоли во 2 группе при индукционном нагреве в ПерМП повышалась медленно; в 3 и 4 группах температура повышалась быстро и через 9 мин достигала +44°C. Температура в центре опухоли продолжала постепенно подниматься выше +45°C и у некоторых мышей наблюдались признаки перегревания кожи, покрывающей опухоль. Если сеанс магнито-жидкостной термохимиотерапии продолжался 33 минуты, температура кожи, покрывающей опухоль превышала +45°C, и у некоторых мышей появлялись признаки обширного ожога. Поэтому процедура нагрева при термохимиотерапии в последующих опытах продолжалась не более 30 мин. В противоположность этому температура в прямой кишке и в опухоли, без ДФ, оставалась между 36 и 39°C.

В первой и второй группах объем опухоли у каждой мыши устойчиво повышался без признаков регрессии. В противоположность этому, в 3 и 4 группах наблюдалось уменьшение объема опухоли, начиная с первого дня лечения. Опухоли не прощупывались у 6 мышей 4 группы. Из 6 мышей 3 пали в течение трех месяцев, после завершения терапии, от развившейся миелодепрессии и сопутствующих ей болезней, 3 прожили более 6 месяцев. После полной регрессии на месте опухоли оставалась лысина, которая постепенно зарастала шерстью, при этом, в течение 3 месяцев не наблюдалось рецидивов опухолевого роста.

При индукционном нагреве, вызванном пропущенным через слой воды переменным магнитным полем (частота 0,88 МГц, индукция 9,3 кА/м, мощность 0,15 кВт), температура поверхности кожи, покрывающей опухоль, повышалась до +44°C, и поддерживалась на этом уровне с точностью около $\pm 1^\circ\text{C}$ 30 мин. В центре опухоли температура была выше +45°C. Клетки в этом районе опухоли были некротизированы. Однако, результаты гистологического исследования опухолевых тканей содержащих внутри- и внеклеточные частицы ДФ показали, что отдельные опухолевые клетки, расположенные по периферии опухолей, выжили после трех сеансов термохимиотерапии (табл. 2) и в дальнейшем образовали метастазы, поражавшие всю лимфатическую систему. Через 2 месяца после окончания лечения животные, получившие только 3 сеанса термохимиотерапии, передвигались с трудом, все процессы, обеспечивающие их жизнеспособность, были затруднены. Их лимфатическая система представляла собой единую опухоль. Значительное уменьшение размеров наблюдалась в 3 группе мышей. Полная регрессия опухолей наблюдалась после 9 сеансов магнито-жидкостной термохимиотерапии в 4 группе (табл. 1).

Таблица 1

Противоопухолевый эффект магнито-жидкостной термохимиотерапии, индуцированной переменным магнитным полем (0,88 МГц, 9,3 кА/м, 0,15 кВт), на ткани плотной подкожной формы карциномы Эрлиха через 36 дней после первой инфильтрации МЖ, состоящей из смеси зольей декстранферрита № 362 и алкерана (ДФ+АН) (рН 6,6; ζ +15 мВт; M_s 7,5 кА/м; УАЭ 240 Вт/г Fe) и среднее увеличение продолжительности жизни (УПЖ) самок мышей линии ВDF₁

Группа	Число процедур	Средний объем опухоли (мм ³)	Относительный* объем опухоли (мм ³)	Полная регрессия опухоли (%)	УПЖ (%)
1	0	53,00±17,0	1,000	0	0
2	3	38,00±12,0	0,717	0	110
3	3	13,00±3,2	0,245	10	140
4	9	0,33±0,1	0,006	30	170

*Относительный объем опухоли = (средний объем опухоли каждой группы)/(средний объем опухоли первой группы).

В таблице 1 представлены: средние и относительные объемы опухолей, уровни полной регрессии и среднего увеличения продолжительности жизни (УПЖ) мышей на 36 день после последней процедуры термохимиотерапии, включающей инфильтрации опухолей магнитной жидкостью, содержащей АН, концентрирование ее НПМП и последующий нагрев ПерМП. Во второй группе (без концентрирования) уменьшение среднего объема опухолей было незначительным: УПЖ - 110%. В группах 3 и 4 средний объем опухолей значительно уменьшился. УПЖ составляло: 140 и 170% соответственно ($P > 0.05$). Полная регрессия наблюдалась у одной из 10 мышей в 3 группе и у 6 из 10 в 4 группе мышей. В 4 группе в течение 3 месяцев после завершения терапии 3 мыши пали от развившейся миелодепрессии и сопутствующих ей болезней, не наблюдалось рецидивов у 3 мышей, которые прожили более 3 месяцев. После регрессии первичных опухолей и метастазов, на их месте оставались пятна.

Характеристика клеток карциномы Эрлиха на микрофотографиях гистологических срезов опухолей (10x20).

Группа	Температ. опух. (°С)	Время нагрева (мин)	Характеристика опух. клет. увелич. (10x20)
1	37 (контроль)	0	Одиночные мертвые клетки среди большого числа живых клеток
2	42	30	В центре опухоли все клетки мертвые, по периферии - живые.
3	43	30	В центре опухоли все клетки мертвые, по периферии - одиночные клетки живые
4	46	30	Все опухолевые клетки и клетки окружающих опухоль тканей мертвые, ожог окружающих тканей..

Многokратные внутриопухолевые инфильтрации магнитной жидкости, состоящей из смеси золь дeкcтpанфepрита (ДФ) и алкeрана (АН), сопровождаемые концентpированием ДФ+АН в опухолевых тканях постоянным магнитным полем с последующим индукционным нагревом их в переменном магнитном поле привело к увеличению концентрации ДФ в опухоли до 60%, алкeрана – до 30%. При этом полная регрессия опухолей карциномы Эрлиха наблюдалась у 60% самок мышей BDF₁, из которых 30% погибло в течение 3 месяцев после окончания лечения от миeлодепрессии и сопутствующих болезней и 30% прожило более 3 месяцев. Увеличение средней продолжительности жизни при регионарной магнито-жидкостной индукционной термoхимиотерапии опухолей 170%.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ №02-01-00694 и Правительства Москвы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Н.А Брусенцов, ЖВХО им. Д.И.Менделеева. – 1990. – Т. 35. – С. 759 – 766.
2. A. Jordan, P. Wust, R. Scholz et al., Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers. Hafeli et al. (Eds.), Plenum Press, New York, 1997. – P. 569 – 578.
3. Н.А. Брусенцов, Т.Н. Брусенцова, А.В.Сергеев и др., Хим.-Фарм. Ж. – 2000. – Т. 34, №4. – С. 38 – 44
4. Н.А. Брусенцов, А.А. Шевелев, Т.Н. Брусенцова и др., Хим.-Фарм. Ж. - 2002. – Т. 36, № 3. – С. 8 – 10.

5. N. A. Brusentsov, L.V. Nikitin, T.N. Brusentsova, et al. J. Mag. Magn. Mat. - 2002. – Vol. 252. – P. 378 – 380.
6. N.A. Brusentsov, V.V. Gogosov, T.N. Brusentsova et al. J. Magn. Magn. Mater.- 2001. – Vol. 225. – P. 113 – 117.
7. O.A. Kuznetsov, N.A. Brusentsov, A.A. Kuznetsov et al., J. Magn. Magn. Mater. - 1999. – Vol. 194. – P. 83 – 89.
8. Н.А. Брусенцов, ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1987. – Т. 32, N5. - С. 562 – 569.
9. Н.А. Брусенцов, В.В. Лыков, ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1989. Т. 34, N 5. С. 566 – 572
10. А.Б. Сыркин, С.Ф. Юшков, Ю.Н. Булычев и др., Экспериментальная онкология. - 1990. – Т. 12. – С. 71, 72.
11. Н.А. Брусенцов, А.Ю. Барышников, Т.Н. Брусенцова и др., Патент РФ. - №2203111, 27.04.2001. Бюл. Изобрет. – 2003. - № 12.
12. Н.А. Брусенцов, В.В. Гогосов, М.В. Лукашевич, Хим.-Фарм. Ж. – 1996. – Т. - 30, N 10. – С. 48 – 53.
13. Н.А. Брусенцов, Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. - 1991. – Т. - 36, N3. – С. 353 – 355.
14. Н.А. Брусенцов, Т.Ю. Глазкова, Н.П. Яворская, Экспериментальная онкология. – 1990. – Т. 12, N 6. – С. 59, 60
15. В.Н. Митин, Н.А. Брусенцов, Тезисы докладов 4-й Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям, Иваново. – 1985. – Т. 1. – С. 218, 219.
16. N.A. Brusentsov, L.Kh. Komissarova, A.A. Kuznetsov, et al., J. European Cells and Materials 3, Supl. - 2002.- Vol. 2. - P. 70 – 73.
17. Л.Ф. Ларионов, Химиотерапия злокачественных опухолей, Мед. лит., Москва. - 1962.
18. А.В. Сувернев, А.А. Писарев, А.Н. Пенягин и др. Патент РФ № 2126667, 27.02.1999. - Бюл. Изобр. № 6.
19. Брусенцов Н.А., Шевелев А.А., Брусенцова Т.Н. и др. Устройство для индукционной гипертермии в эксперименте. Патент РФ 22211713 от 17.07.2001. - 10.09.2003 Бюл. Изобр. № 25.
20. N.A. Brusentsov, A.V. Reshetnickov, E.Yu. Filinova, et al, International Workshop on Recent Advances in Nanotechnology of magnetic fluids (RANMF-2003), New Delhi, India, P. - 182-185.

ФЕРРИКОЛЛОИДЫ ПРИ ЛЕЧЕНИИ НЕЗАЖИВАЮЩИХ ЯЗВ И ГНОЙНЫХ РАН РАЗЛИЧНОЙ ЭТИОЛОГИИ

Вольтер Е.Р., Ахалая М.Г.

НИИ экспериментальной патологии и терапии АН Абхазии, Сухум, 384900,
гора Трапезия.

Брусенцов Н.А.

Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, РАМН,
Москва, 115478, Каширское шоссе 24, (gala752@mail.ru)

Институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова,
117192, Москва, Мичуринский проспект, 1

Введение

Синтез и результаты изучения физико-химических свойств магнитоуправляемых препаратов представлен во многих работах [1, 2]. В предварительных опытах препараты коллоидного магнетита, стабилизированные Na-АТФ, аминокaproновой кислотой, человеческим сывороточным альбумином и лецитином оказались менее эффективными, по сравнению с не модифицированными частицами магнетита. При совместном применении коллоидов магнетита (КМ): частицы Fe_3O_4 диаметром 10-100 нм, с трипсином и с антибиотиками были получены положительные результаты.

Целью работы явилось проведение испытаний препарата, полученного на основе коллоидного раствора магнетита в растворе аскорбиновой кислоты при лечении хронической формы язвенной болезни нижних конечностей у больных сухумского региона.

Для получения коллоидного раствора магнетита (КМ) смесь водных растворов солей двух и трехвалентного железа в молярном соотношении 1/2 осаждали при +20°C и перемешивании в растворе щелочи (NaOH) pH 10 - 12 взятой с небольшим избытком. Осадок магнетита отмывали дистиллированной водой в неоднородном постоянном магнитном поле до pH 7,4, отфильтровали, смешали с аскорбиновой кислотой, взятой из расчета 10-15 % от веса магнетита, и в течении 5-10 минут диспергировали ультразвуком (100 Вт). Полученный препарат характеризовался послойным растворением частиц магнетита, циклическими изменениями окислительно-восстановительного потенциала и понижением p_{O_2} практически до нуля. Процесс растворения магнетита с образованием коллоидного раствора сопровождался концентрацией активных железоаскорбиновых комплексов в дисперсионной среде.

Начиная с 1978 г. по 1991 г, в Клинике хирургических болезней Сухумского Отдела медицинской кибернетики проводилось лечение ферриколлоидами 23 больных с длительно незаживающими язвами нижних конечностей:

11 больных имели множественные инфицированные язвы нижних конечностей, возникшие на месте варикозно-расширенных вен;

5 больных имели трофические язвы, как следствие диабетических ангиопатий;

1 больной страдал незаживающими пост ожоговыми ранами, возникшими на ногах, в местах возгорания бензина;

2 больных страдали хронической язвенной пиодермией;

у 1 больной была язва, образовавшаяся вследствие распада опухоли при меланокарциноме;

3 больных имели посттравматические раны.

Манипуляции при санации язв проводились этапами:

-первичная промывка 3% перекисью водорода или 0,02 % раствором фурацилина;

-санация Уф облучением по известной схеме. Аппликации препаратов, эффективность которых убывала в ряду: димексид, эктерицид, настойка календулы, бализ. Затем язву покрывали салфеткой, смоченной 0,5 % раствором новокаина и выдерживали 6 минут для предварительного обезболивания раневой поверхности, так как при использовании КМ, стабилизированного аскорбиновой кислотой, возможно проявление болевого синдрома. Испытуемые препараты применялись амбулаторно по схеме: марлевые салфетки обильно пропитанные свежеприготовленным КМ накладывали на поверхность ран, сменяя их ежедневно в течении первых 7-14 дней лечения; по мере появления свежих розовых грануляций и полоски свежей эпителиальной ткани смоченные КМ салфетки накладывали на изъязвленные поверхности через день. При аппликации КМ на очищенную раневую поверхность происходит характерное стойкое окрашивание некротизированных участков в черно-бурый цвет, в то время как жизнеспособные ткани легко отмываются от частиц магнетита водными растворами антисептиков. Это позволяет локализовать слабо выраженные очаги некроза и помогает своевременно решить вопрос о целесообразности хирургического вмешательства.

При благоприятных обстоятельствах на 7-12 день лечения наступала очистка язвы от гнойно-некротических масс, дно раны покрывалось свежими розовыми грануляциями, отмечалось повышение тургора. В среднем через 12-14 дней появлялась эпителизационная полоска по краям раны, которая после заполнения раны грануляциями расширялась к ее центру. Практически у всех больных в центре язвы образовывались гипертрофические грануляции, которые прижигали 5% настойкой йода. У большинства больных наблюдалось обильное заполнение раны грануляциями (14-21 дней), одновременно процесс заживления замедлялся слабым развитием эпителиальной зоны по краю язвы и в ее эпицентре.

Прекращение применения КМ до завершения лечения трофических язв, приводило к прекращению эпителизации раны, которая практически не продвигалась от края раны, ослабевала фиксация эпителия на грануляциях. В

результате, у амбулаторных больных наблюдался распад эпителиальной зоны, сопровождаемый кровоизлияниями или отеком.

В течение первых двух недель часть больных жаловалась на боль или жжение в течение 1,5-2 часов после нанесения КМ на поверхность язвы, несмотря на предварительное обезболивание новокаином. Таким больным наносили суспензию магнетита без аскорбиновой кислоты, это значительно удлиняло сроки излечения.

Результаты лечения перечисленных выше больных ферриколлоидами магнетита с аскорбиновой кислотой представлена в табл.1.

Таблица.1.

Результаты лечения хронической язвенной болезни ферриколлоидами КМ

Возраст больного (лет)	Разновидности трофических язв	Срок безрезультатного лечения другими лек. средствами	Срок полного излечения язв при лечении коллоидами магнетита
А., 47 лет	Варикозные язвы	3 месяца	28 дней
П., 76 лет	Варикозные язвы	7 лет	5 месяцев
В., 55 лет	Посттравматическая рана	30 дней	12 дней
Г., 79 лет	Язвы диабетической этиологии	26 дней	25 дней
М., 19 лет	Хроническая язвенная пиодермия	4 месяца	16 дней

В Таблице.1 представлены: продолжительность и результаты лечения трофических язв коллоидным магнетитом после безрезультатного лечения другими лекарственными средствами. Наилучшие клинические результаты получены при лечении препаратом КМ, полученным по методу [2].

Синтезирован магнетит, из которого получены препараты в виде мазей. При ограниченных клинических испытаниях препаратов коллоидного магнетита подтверждена перспективность их использования при лечении осложненных длительно незаживающих язв и гнойных ран различной этиологии, исключая язвы, связанные с раком кожи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 02-01-00694.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахалая М.Г., Какиашвили М.С., Закарая К.А. О взаимодействии патогенных бактериальных клеток с ультра дисперсными магнитными частицами.// Биокрибернетика и биофизика. Тбилиси: Мецниереба, 1988.- 3-7 с.

2. Байбуртский Ф.С., Семенова Г.М., Брусенцов Н.А., Лопатин П.В. Влияние электромагнитных полей на организм человека. // Сборник научных статей, ред. Черкасова О.Г. и Крутогин Д.Г., Фонд «Новое тысячелетие», М. 1998, 170 – 193 с.
3. Брусенцов Н.А., Гогосов В.В., Новакова А.А., Гендлер Т.С., Юрченко Н.Я., Семенова Г.М., Машалова Н.А., Игнатъева Е.В., Шумаков Л.И. Реологические свойства и противоопухолевый эффект ферромагнитных жидкостей // Хим.-Фарм. Ж. 1999, № 1, 9–12.
4. Брусенцов Н.А. Принципы создания композитных управляемых противоопухолевых препаратов. // Хим.-фарм. журн. 1996. N 9. 3-11 с.
5. Брусенцов Н.А., Глазкова Т.Ю., Управляемые композиционные материалы в биологии и медицине // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. N 5. С. 566-572.
6. Брусенцов Н.А. Возможности и перспективы применения транспортных и магнитоуправляемых депоформ противоопухолевых препаратов. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. N5. С. 562-569.
7. Брусенцов Н.А., Глазкова Т.Ю., Яворская Н.П., Юрченко Н.Я. Противоопухолевая активность композиций цитостатиков с декстранферритом при введении мышам с лейкозом Р388 // Эксперимент. онкология. 1990. Т. 12. N 6. 59, 60 С.
8. Вольтер Е.Г., Глущенко Н.Н. Физико-химические аспекты применения магнитных жидкостей в экспериментальной биомедицине // Труды IX международной плесской конференции по магнитным жидкостям. Иваново: ИГЭИ. 2000. -349-351 с.
9. Григорян А.В., Гостищев В.К., Толстых П.И. Трофические язвы. М.: Медицина, 1972, - 208 с.
10. Ибн Сина Авиценна. Канон врачебной науки. В 2-х т. М.: ГИЗ, 1956.
11. Какишвили М.С., Вольтер Е.Р. Влияние защитных оболочек и кислорода на микроструктуру дисперсных частиц магнитных жидкостей. –Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986, 35-43 с.
12. Brusentsov N.A. Magnetic, physical and chemical properties of initial conference on magnetic fluids substances and ferromagnetic fluids for biomedicines. // Abstracts.of the eighth international 2 Timisoura, Romania, 1998, 152, 153.
13. Brusentsov N.A., Gendler T.S., Haliulina E.A., Novakova A.A., Endocytosed dextranferri nanoparticles and effect of its intracellular deposition in mice liver cells in vivo.//Book of abstracts of 9-th IPCMF-2000 (Russia, Plyos, 2000) p. 77 – 79.
14. Brusentsov N.A., Gogosov V.V., Brusentsova T.N., Sergeev A.V., Jurchenko N.Y., Kuznetsov A.A., Kuznetsov O.A., Shumakov L.I. Evaluation of ferrimagnetic fluids, ferri- and ferromagnetic, suspensions for the site specific radiofrequency-induced hyperthermia of MX11 sarcoma cells in in vitro // J. Magn. Magn. Mater. 225 (2001) 113 - 117.
15. Brusentsov N. A., Komissarova L. Kh., Kuznetsov A. A., Mironov A. F., Lubeshkin A. V., Nikolaeva T. G., Bayburtskiy F. S., Filinova E. Yu., Shumakov L. I., Brusentsova T. N., Baryshnikov A. Yu. Evaluation of ferrifluids containing photosensitize // (2002) Fourth Int. Conf. on the Scientific and Clinical Applications of Mgnetic Carriers, Tallahassee, Florida, U.S.A. 81 – 84.
16. Л.Ф. Ларионов. Химиотерапия злокачественных опухолей, Мед. лит. М. 1962.
17. Ахалая М.Г., Какишвили М.С., Берия В.П. Перспективы применения магнитных жидкостей в биологии и медицине.// Физические свойства магнитных жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983, 115-121 с.
18. Ахалая М.Г., Какишвили М.С., Берия В.П. Способ получения ферромагнитной жидкости. Ас. 960126. Б.И. 1982, №35.

ФИНАНСИРОВАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ В КЛИНИЧЕСКУЮ ПРАКТИКУ ТЕХНОЛОГИИ МАГНИТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ

Брусенцов Н.А., Барышников А.Ю.,

ГУ Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, РАМН,
Москва, 115478, (gala752@mail.ru)

Брусенцова Т.Н., Полянский В.А.,

Институт механики МГУ. 117192 Москва, Россия, (1111@imec.msu.ru)
(ilpan@imec.msu.ru)

Созданию и лабораторным испытаниям магнитосенсибилизирующих и магнито-термосенсибилизирующих препаратов, иммуномагнитных сорбентов, специфичных к популяции стволовых клеток костного мозга, магнитных сепараторов для разделения клеток костного мозга; магнитоуправляемых химиотерапевтических средств, магнитных систем для их доставки в опухоль, устройств для индукционного нагрева, магнитосенсибилизации опухолевых клеток посвящены многие статьи, доклады, авторские свидетельства и патенты [1 – 122]. Из большого числа синтезированных веществ в клиническую практику обычно внедряются лишь устойчиво финансируемые, прошедшие паспортизацию препараты. Ранее предложено: для магнитных жидкостей характеризовать намагниченность насыщения M_s - ГОСТ 492-73; плотность $\rho_{мж}$, – ГОСТ 18995.1-73; реологические характеристики – ГОСТ 26581-85 и токсикологические данные [1, 2].

Из множества современных направлений в терапии и диагностике онкологических заболеваний выделяется: разработка технологии магнитотермодинамической терапии на основе применения препаратов магнито-термосенсибилизирующих опухолевые клетки [91, 96] и опухоли; трансплантация костного мозга, очищенного иммуномагнитной сепарацией.

Понижение выживаемости клеток, содержащих вещества, возбуждаемые светом, зависит от степени их фотосенсибилизации [91-107]. Понижение выживаемости клеток, содержащих вещества, возбуждаемые переменным магнитным полем (ПМП) в темноте, зависит от степени их магнитосенсибилизации [91,96], тогда как понижение выживаемости клеток содержащих вещества, нагреваемые индукционно и возбуждаемые ПМП или конвенционным нагревом в темноте, зависит от степени их магнито-термосенсибилизации [91]. Наночастицы декстранферрита (ДФ) [1-54, 90, 95, 98] применяемые при индукционной гипертермии опухолевых клеток в ПМП (ИГ) [31, 91, 95] и темновой термосенсибилизации (ТС) [91]. Ферримагнитные жидкости (ФЖ), полученные из ДФ, служат носителями [13-15, 91], кроме этого, ДФ рассеива-

ет энергию переменного магнитного поля и, т.о., вызывает гипертермию в зоне своего присутствия [14,31, 91,95].

Гематопорфирин (ГП), его производные, например, фотогем (ФГ) [92-94, 100] и другие агенты, у которых при облучении светом с длиной волны 600-1000 нм возбуждаются электроны, в результате чего генерируются супероксид-анион радикалы и синглетный кислород, повышающие цитотоксичность, относятся к классу фотосенсибилизаторов. Аналог гематопорфирина, фотогем (ФГ) [92-94, 1001] использовали при темновой ФГ-магнито-ДФ-термосенсибилизации в ПМП [91]. ФГ по аналогии с ГП генерирует супероксид-анион радикал, образующий синглетный кислород [91, 96], который приводит к разрушению опухолевых клеток. В процессе ФГ-магнито-термосенсибилизации, также как при фотосенсибилизации, возможно повышение способности интеркалированных в мембране клеток частиц ФГ генерировать свободные радикалы. Гистидин (Гис) является известным перехватчиком синглетного кислорода [96]. Увеличение повреждающего действия ГП при гипертермии клеток тормозилось прибавлением β -каротина, известного перехватчика синглетного кислорода или супероксид-анион радикала, но не тормозилось прибавлением маннитола, который является перехватчиком только гидроксильных радикалов [103].

Повышение повреждающего действия клеток фотогемом в ПМП в результате ФГ-магнито-термосенсибилизации эффективно подавляется прибавлением гистидина, который является перехватчиком супероксид-анион радикала и синглетного кислорода. В присутствии нетоксичных доз ФГ+Гис фракция выживших клеток уменьшается пропорционально понижению температуры. Определены значительные различия между цитотоксическими эффектами, вызванными фотогемом в ПМП при +37°C и +41°C при тех же концентрациях фотогема. Таким образом, при нетоксичных дозах ФГ для повреждения опухолевых клеток требуется ФГ-магнито-сенсбилизация и ФГ-термосенсибилизация или их комбинация, ФГ-магнито-термосенсибилизация. Определены значимые различия между цитотоксическими эффектами, вызванными индукционной гипертермией, магнито-термосенсибилизацией и комбинацией индукционной гипертермии с магнито-термосенсибилизацией [91].

Возможны следующие механизмы проявления цитотоксического действия ФГ на клетку: твердые частицы ФГ, аналогично другим липофильным производным ГП, интеркалируют между липидными молекулами мембраны и в процессе ФГ-магнито-сенсбилизации клетки, индуцируют мембранозависимые повреждения, приводящие к морфологической денатурации клеточных мембран, к изменению соотношения, насыщенные/ненасыщенные жирные кислоты в составе мембранных липидов, к образованию химических связей, сшивающих компоненты клеточных мембран и разрывы цепей ДНК. Положительные результаты лечения опухолей экспериментальных животных

в предварительных опытах подтверждают возможность создания на основе ФГ-МС и ФГ-МТС опухолевых клеток новых способов терапии, которые по аналогии с фотодинамической терапией (ФДТ) назвали магнитодинамической (МДТ) и магнито-термодинамической терапией (МТДТ) [91].

ФГ-МТДТ по сравнению с ФДТ представляет следующие преимущества: возбуждение фотогема ПМП на любой глубине в тканях тела; ФГ-доз-зависимое повышение повреждающего действия гипертермии и ПМП на опухолевые клетки; отсутствие специфической токсичности при физиологических параметрах гипертермии и ПМП (температура, частота, индукция, сила и мощность) [91].

Действие ФГ зависит от величины применяемой дозы при +37°C, его повреждающее действие на опухолевые клетки значительно повышается при +41°C и выше. Дальнейшие исследования *in vitro* и *in vivo* позволят подобрать оптимальные дозы ФГ+ДФ и параметры интенсивности и продолжительности действия ПМП на опухоли. Комбинация конвенционной гипертермии с магнито-термосенсибилизацией при лечении опухолей фотогемом является фундаментом магнито-термодинамической терапии опухолей [91].

Иммуномагнитная сепарация костного мозга, предварительно взятого у больных, основана на использовании иммуномагнитных сорбентов, обладающих уникальной специфичностью действия [22, 24, 32, 45, 48, 78 – 82, 111]. Эффективным способом лечения злокачественных новообразований является интенсивная высокодозная радио-химиотерапия с последующей трансплантацией аутологичного или аллогенного костного мозга [69, 78 - 84]. У взрослого больного берут около 1 л костного мозга; больного помещают в стерильную палату и путем воздействия высоких доз химиотерапевтических препаратов и рентгеновского излучения лечат до отсутствия в организме опухолевых клеток, при этом одновременно наблюдается гибель нормальных клеток крови и костного мозга. После завершения химио- и радиотерапии больному вводят аутологичный или аллогенный костный мозг. В идеальных условиях через 2 – 3 недели после введения костного мозга кроветворение восстанавливается и больного готовят к выписке [69, 78 - 84]. Разработано два вида иммуномагнитной сепарации: позитивная селекция [83, 87] и негативная селекция [85, 86]. При позитивной селекции больному вводят клетки, связавшиеся с иммуномагнетиком, причем, в зависимости от уровня токсичности иммуномагнетика [71 – 75, 85] его либо оставляют на клетках (полностью метаболизируется в организме больного, обладает низкой токсичностью, например декстранферрит), или отщепляют от клеток специальным ферментом (не метаболизируется, обладает высокой токсичностью, например полистироловые микросферы) [83, 87]. Все иммуномагнитные сорбенты, полученные на основе полистироловых микросфер с инкапсулированными в них ферро- или ферримагнетиками токсичны, поскольку не метаболизируются в организме больного. Поэтому после выделения клеток костного мозга необ-

ходимо отщеплять от них эти микросферы действием ферментов [78], при этой манипуляции могут денатурироваться клеточные мембраны.

Иммуномагнитные препараты, полученные на основе декстранферрита (ДФ), диаметр кристаллического ядра от 10 до 12 нм, диаметр мицеллы до 300 нм в применяемых дозах не токсичны, поскольку полностью метаболизируются в организме больного [70 - 77]. Поэтому после выделения клеток костного мозга нет необходимости отщеплять от них ДФ. Положительную селекцию используют для выделения стволовых кроветворных клеток. Выделенные клетки размножают *in vitro* и вводят больному [84, 87]. Иммуномагнитные препараты получают по общей схеме: поверхность микросфероидов декстранферрита активируют действием периодата калия (KIO_4) или периодата натрия ($NaIO_4$) получают полиальдегиддекстранферрит (ПДФ), который инкубируют с моноклональными антителами. Преимущества метода позитивной селекции: снижается опасность введения контаминированного опухолевыми клетками костного мозга; срок восстановления кроветворения сокращается; у больного уменьшается риск гибели от инфекции; увеличивается ротация стерильных палат; наблюдается экономия антибиотиков [84, 87].

При негативной селекции больному вводят клетки, не связавшиеся с иммуномагнетиком. Негативная селекция используется: для очистки костного мозга от лейкозных клеток и клеток нейробластомы при ауто-трансплантации; для удаления иммунокомпетентных клеток при алло-трансплантации [85, 86].

Результаты анализа доступных данных по магнитным жидкостям и магнитоуправляемым препаратам медико-биологического назначения с 1990 по 2000 г указывают на отсутствие положительных откликов на упомянутые предложения о паспортизации [1, 2, 111]. Это привело к дальнейшему увеличению числа незавершенных работ. Основной причиной появления незавершенных работ является: отсутствие устойчивого, контролируемого целевого финансирования. Среди известных биосовместимых высокодисперсных ферро- и ферримангнетиков наиболее близким к предклиническим испытаниям является декстранферрит [2 – 54, 63 – 77, 111 - 122]. Остальные соединения изучены слабо и практически не стандартизованы. В текущем десятилетии частично финансируются лишь фундаментальные исследования по магнитным жидкостям. Представленные в обзоре направления не финансируются (табл. 1). По-прежнему актуальны: устойчивое целевое финансирование дальнейшей разработки иммуномагнетиков, магнитных сепараторов костного мозга магнитных систем доставки, технологии индукционного нагрева и магнито-термосенсибилизации опухолей.

Таблица 1

Финансовое положение разработок по состоянию на 01.06.2004 г.

NN	Финансирование разработки	Затрачено тысяч (\$)	Требуется для внедрения тысяч (\$)
1	Декстранферрит	1 108	от 60
2	Иммуномагнитные препараты и магнитные сепараторы костного мозга	2 18	от 90
3	Сверхпроводящая магнитная система	3 120	от 300
4	Система индукционной гипертермии опухолей	4 150	от 360
5	Предклинические испытания и внедрение способа магнитодинамической терапии опухолей	5 9	от 180
6	Предклинические испытания и внедрение способа магнитотермодинамической терапии опухолей	6 18	от 360

Таким образом, декстранферрит признан перспективным для финансирования и внедрения в клиническую практику в качестве препарата при магнитосенсибилизации и при магнито-термосенсибилизации опухолей и в качестве исходного вещества для синтеза иммуномагнитных препаратов.

Особый интерес представляет финансирование предклинических испытаний и внедрение способов: магнитодинамической и магнитотермодинамической терапии опухолей.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ №02-01-00694 и Правительства Москвы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фергман В.Е. 3-я Конференция по магнитным жидкостям в биологии и медицине. Сухуми, 1989, с. 126 – 128.
2. Брусенцов Н.А., Гогосов В.В., Анашкин О.П., Шумаков Л.И. Восьмая международная плесская конф. по магн. жидк. Сб. науч трудов. Плес, 1998, 176 – 180.
3. Брусенцов Н.А. 4-я Всесоюзн. Конф. по магнит. жидк, т. 1, Иваново, 1985, 63, 64.
4. Брусенцов Н.А., Рогулин В.В., Печенников А.В. 4-я Всесоюзн. Конф. по магнит. жидкостям, т. 1, Иваново, 1985, с. 65, 66.
5. Добрынин Я.В., Николаева Т.Г., Брусенцов Н.А. 1V Всесоюзн. Конф. по магнит. жидкостям, т. 1, Иваново, 1985, с. 117, 118.
6. Брусенцов Н.А., Козлов А.М. 1V Всес. Конф. по магн. жидк, т. 1, Иваново, 1985, с. 157, 158.
7. Митин В.Н., Брусенцов Н.А. 1V ВсесКонф. по маг. жидк, т.1, Иваново, 1985, 218, 219.
8. Николаенков Ю.В., Брусенцов Н.А., Кашманова Г.Н., Комягина Е.Н., Рогулин В.В., Фингерова А.Л. // 1V Всес. конф. по магн жидкостям, Иваново. 1985, т. 2., с. 14, 15.
9. Порубова Г.М., Брусенцов Н.А. 1V Всес. конф. по маг жидк, Иваново. 1985, с. 49, 50.
10. Решиков В.П., Брусенцов Н.А., Фертукова Н.М., Забелина В.Д., Морозов В.В. // 1V Всес. конф. по магнитным жидкостям, Иваново. 1985, с. 66.
11. Сенин В.М., Брусенцов Н.А., Лаптев В.П., Афанасьева А.В. // 1V Всес. конф. по магнитным жидкостям, Иваново. 1985, с. 91.

12. Решиков В.П., Брусенцов Н.А., Фертукова Н.М., Ханькова О.К., Забелина В.Д. // Тезисы докладов 2-го Всес. съезда гемат и трансфузиологов Львов, 1985, с. 234.
13. Анашкин О.П., Брусенцов Н.А., Лыков В.В., Кейлин В.Е., Черноплеков Н.А. // Вопросы атомной науки и техники, сер.общ.ядерн.физ. 1987, с. 52, 53.
14. Брусенцов Н.А. // ЖВХО им.Д.И.Менделеева 1987, т. 32, N5, с.562 - 569.
15. Брусенцов Н.А., Лукашевич М.В., Лыков В.В., Кнорин Э.А., Печенников В.И., Мартынова Л.Ф. // 5 Всес конф. по магн. жидкостям 1988, т. 1, с. 34, 35.
16. Семенова Г.М., Брусенцов Н.А., Шлимак В.М., Лиховецкая З.М., Афонин Н.И. // Тезисы докладов 5 Всесоюзной конф. по магн. жидкостям 1988, т. 2, с. 74, 75.
17. Николаенков Ю.В., Брусенцов Н.А., Кашманова Г.Н., Комягина Е.Н. // 3-я Конф. по примен магн жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, 1989, с. 89 - 91.
18. Анашкин О.П., Брусенцов Н.А., Лысенко В.В., Миронова И.Б. // 3-я Конф. по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, 1989, с. 8, 9.
19. Порубова Г.М., Брусенцов Н.А., Лобко Г.Н., Екимова Е.М. // 3-я Конф. по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, 1989, с. 104, 105.
20. Мартынова Л.Ф., Брусенцов Н.А., Шевелев А.А., Печенников А.В., Лукашевич М.В. // 3-я Конф. по примен магн жидк в биолог и медицине. Сухуми, 1989, с. 71 - 73.
21. Брусенцов Н.А., Шевелев А.А. // 3-я Конф. по применению МЖ в биологии и медицине. Сухуми, 1989, с. 149, 150.
22. Лукьянчикова Н.Л., Брусенцов Н.А., Аутеншлюс А.И. // Бюллетень сибирского отделения АМН СССР, 1989, N 1, с. 17 - 21.
23. Brusentsov N.A., Lukashevich M.V., Lykov V.V., Knorin E.A., Pechennikov A.V., Chechernikov V.I., Martynova L.F. // Abstracts of fifth international conference on magnetic fluids. Salaspils, 1989, p. 258, 259.
24. Брусенцов Н.А., Лыков В.В. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева 1989, т. 34, N 5, с. 566 - 572.
25. Сыркин А.Б., Юшков С.Ф., Булычев Ю.Н., Брусенцов Н.А., Осипов Н.Е., Караманов С.А., Колесникова Е.Ю. // Эксперимент. онкология. 1990, т. 12, N 5, с.71 - 73.
26. Брусенцов Н.А., Юрченко Н.Я., Гогосов В.В., Шумаков Л.И., Евелев Ю.К. // 7-я Международная конференция по магнитным жидкостям. Плес, 1996, 134, 135.
27. Брусенцов Н.А., Глазкова Т.Ю., Яворская Н.П., Юрченко Н.Я. // Экспериментальная онкология 1990, т. 12, N 6, с. 59, 60.
28. Анашкин О.П., Брусенцов Н.А., Лысенко В.В., Миронова И.Б. // Магнитная гидродинамика 1990, N 1, с. 77 - 81.
29. Брусенцов Н.А., Семенова Г.М. // Материалы 1-й конференции "Терапия, диагностика и профилактика опухолей в эксперименте". М. 1990, с. 27 - 31.
30. Brusentsov N.A. // Abstracts of Eight International Conference on Magnetic Fluids, Timisoara, Romania, 1998, pp. 152, 153.
31. Брусенцов Н.А.// ЖВХО им. Д.И.Менделеева 1990, т. 35, с. 759 - 766.
32. Брусенцов Н.А., Аутеншлюс А.И. // Тезисы докл. VI Всес. конф. по магнитным жидкостям Москва, 1991, т. 1, с. 46, 47.
33. Brusentsov N.A., Gogosov V.V., Brusentsova T.N., Sergeev A.V., Jurchenko N.Y., Kuznetsov A. A., Shumakov L.I.// Third international conference on the scientific and clinical applications of magnetic carriers., Rostock, Germany, 2000, p. 22.
34. Брусенцов Н.А., Лыков В.В., Шевелев А.А. // Тезисы докл. VI Всес. конф. по магнитным жидкостям Москва, 1991, т. 1, с. 50, 51.
35. Брусенцов Н.А., Новакова А.А., Гендлер Т.С., Курсова Л.В., Шевелев А.А. // VI Всес. конф. по магнитным жидкостям Москва, 1991, т. 1, с. 52, 53.
36. Брусенцов Н.А., Порубова Г.М., Шумаков Л.И., Евелев Ю.К., Чулков А.В., Килимник И.В.// Тезисы докл. VI Всес. конф. по магнитным жидкостям Москва, 1991, т. 1, с. 54, 55.

37. Брусенцов Н.А., Порубова Г.М., Евелев Ю.К., Шумаков Л.И., Чулков А.В., Килимник И.В., Разумовский В.А. // 4-я Всесоюзная конф. по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми 1991, с. 27 - 30.
38. Гендлер Т.С., Новакова А.А., Брусенцов Н.А., Морозов В.В. // 4-я Всес. конф. по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми 1991, с.34, 35.
39. Новакова А.А., Гендлер Т.С., Брусенцов Н.А., Морозов В.В. // 4-я Всес. конф. по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми 1991, с.84,85.
40. Сенин В.М., Афанасьева А.В., Брусенцов Н.А. // 4-я Всесоюзная конф. по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми 1991, с. 106, 107.
41. Anashkin O.P., Brusentsov N.A., Lysenko V.V., Mironova I.B. // The Proc. of the first Japan CIS joint seminar on electromagnetomechanics in structures. Tokyo, The Japan Soc. of Applied Electromagnetics (JSAEM), 1992, p. 85 - 88.
42. Novakova A.A., Gendler T.S., Brusentsov N.A. // Hyperfine Interactions 1992, v.71,p. 1315-1318.
43. Brusentsov N.A., Lucashevich M.V., Lockshin A. // Programme and abstracts sixth international conference on magnetic fluids. Paris, 1992, p. 482, 483.
44. Anashkin O.P., Brusentsov N.A., Dmitrieva V.E., Li A.D., Lysenko V.V., Mironova I.B., Rusakov I.G. // Programme and abstracts sixth international conference on magnetic fluids. Paris, 1992, p. 484, 485.
45. Autenshlyus A.I., Brusentsov N.A. // Programme and abstracts sixth international conference on magnetic fluids. Paris, 1992, p. 486, 487
46. Gendler T.S., Novakova A.A., Brusentsov N.A. // Programme and abstracts sixth international conference on magnetic fluids. Paris, 1992, p.488, 489.
47. Syrkin A.B., Brusentsov N.A. // Programme and abstracts sixth international conference on magnetic fluids. Paris, 1992, p. 480, 481
48. Autenshlyus A.I., Brusentsov N.A., Lockshin A. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 1993, v. 122, p. 360 - 363.
49. Брусенцов Н.А., Лукашевич М.В., Гогосов В.В. // Магнитная гидродинамика 1994, т.30, N2, с. 215 - 218.
50. Brusentsov N.A., Shevelev A.A., Lukashevich M.V., Gogosov V.V., Autenshlyus A.I., Gendler T.S., Novakova A.A. // Abstracts of the seventh international conference on magnetic fluids. Bhavnagar, India. 1995, 243, 244.
51. Brusentsov N.A., Jurchenko N.Y., Razumovsky V.A., Gogosov V.V., Lukashevich M.V., Shumakov L.I., Evelev U.K., Chulkov A.V. // Abstracts of the seventh international conference on magnetic fluids. Bhavnagar, India. 1995, p. 275, 276.
52. Brusentsov N.A., Jurchenko N.Y., Javorskay N.P., Zontov S.V., Syrkin A.B., Gogosov V.V., Lukashevich M.V., Anashkin O.P., Lykov V.V., Lysenko V. // Abstracts of the seventh international conference on magnetic fluids. Bhavnagar, India. 1995, p. 239, 240.
53. Брусенцов Н.А. // Хим.-Фарм. Ж. 1996, N 9, с. 3 - 11.
54. Брусенцов Н.А., Гогосов В.В. // Хим.-Фарм. Ж. 1996, N 10, с. 48 - 53.
55. Lubbe A.S., Bergemann C.// Scientific and clinical applications of magnetic carriers. Ed. Hafeli et al. Plenum Pres, New York, (1997) 457 - 480
56. Chan D.C.F., Kirpotin D.B. and Bunn P.A., Jr. // J. of Magnetism and Magnetic Materials (1993) Vol. 122, 374 - 378, North Holland.
57. Chan D.C.F., Kirpotin D.B., Bunn P.A., Jr. // Scientific and clinical applications of magnetic carriers. Ed. Hafeli et al. Plenum Pres, New York, (1997) 607 - 618.
58. Kuznetsov A.A., Harutyunyan A.R., Dobrinsky E.K., Filippov V.I., Malenkov A.G., Vanin A.F., Kuznetsov O.A. // Scientific and clinical applications of magnetic carriers. Ed. Hafeli et al. Plenum Pres, New York, (1997) 379 - 390.

59. Нестеренко В.М., Апросин Ю.Д., Шлимак В.М., Афонин Н.И. // 3-я Конф.по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, 1989, с. 158, 159.
60. Хиженков П.К., Билобров М.В., Проскура В.Б., Еременко С.В., Полуценко В.Г. // 3-я Конф по примен магн жидк в биологии и медицине. Сухуми, 1989, с. 131 – 133.
61. Пугачев В.Ф., Цыбусов С.Н., Напалков А.Н., Кузин В.Б., Масленикова А.В., Левашова Е.Н., Яхонтов Н.Е., Долотов Б.К. // 3-я Конференция по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Сухуми, 1989, с. 106,107.
62. Барышников А.Ю., Блохин Д.Ю., Глухоедов Н.П., Ершов О.Л., Иванов П.К., Махлин Р.С., Мошечков Н.Г., Хиникадзе А.В. Научно технический сборник № 6 ЭВРИКА, Мин. оборон. промышленности Российской Федерации, НТЦ ИНФОРМАТИКА, 1995, с. 13 – 14.
63. Байбуртский Ф.С., Брусенцов Н.А., Разумовский В.А., Базарова В.В. Фундаментальные науки и альтернативная медицина IМеждународный симпозиум, Тез. докл., 1997, с. 50, 51.
64. Байбуртский Ф.С., Брусенцов Н.А., Кузнецов А.А. Восьмая международная плесская конференция по магнитным жидкостям. Сборник научных трудов. Плес, 1998, 167 – 169.
65. Брусенцов Н.А., Юрченко Н.Я., Осипов Н.Е., Байбуртский Ф.С., Кузнецов А.А. Восьмая межд. конф. по магн жидк. Сборник научных трудов. Плес, 1998, 170 – 173
66. Байбуртский Ф.С., Брусенцов Н.А., Разумовский В.А., Базарова В.В., Анашкин О.П., Лысенко В.В., Миронова И.Б. Восьмая международная плесская конференция по магнитным жидкостям.Сборник научных. трудов. Плес, 1998, 174, 175.
67. Bayburtsky N. A., Brusentsov F.S., Kuznetsov A.A.The 8-th international Plyos Conference on magnetic fluids. Book of abstracts, 1998, 84 – 86.
68. Brusentsov N. A., Jurchenko N. Y., Osipov N. E., Bayburtsky F.S., Kuznetsov A.A. The 8-th international Plyos Conf on magnetic fluids. Book of abstracts, 1998, 87, 88
69. Andrews R.G., Bartelmez S.H., Knitter G.H., Blood, 1991, V. 78, suppl. 1, 257 (Abstract).
70. Bayburtsky F.S., Brusentsov N. A., Kuznetsov A.A., Jurchenko N. Y., Osipov N. E. Second international conference on the scientific and clinical applications of magnetic carriers. Program and abstracts. Cleveland, Ohio, USA., 1998, p. 73.
71. Байбуртский Ф.С., Семенова Г.М., Брусенцов Н.А., Лопатин П.В. В книге «Влияние.электромагнитных .полей на организм человека» Фонд «Новое тысячелетие М. ред. Черкасова О.Г.,1998, с. 170 – 193
72. Байбуртский Ф.С., Брусенцов Н.А. В книге «Влияние. электромагнитных .полей на организм человека» Фонд «Новое тысячелетие» М.ред. Черкасова О.Г., 1998, с. 194 – 203
73. Брусенцов Н.А., Гогосов В.В., Гендлер Т.С., Новакова А.А., Юрченко Н.Я., Семенова Г.М., Машалова Н.А., Игнатьева Е.В., Шумаков Л.И. Хим.-Фарм. Ж. 1999, № 1, с. 9 - 12
74. Байбуртский Ф.С., Брусенцов Н.А. Хим.-Фарм. Ж. 1999, № 2, с. 3 - 7
75. Kuznetsov O. A., Brusentsov N. A., Kuznetsov A. A., Jurchenko N. Y., Osipov N. E., Bayburtskiy F.S. // J. of Magn and Magnetic Materials..., 1999, V. 194, NN 1 – 3, pp. 83 - 89
76. Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н., Сергеев А.В., Шумаков Л.И. Хим.-Фарм. Ж. 2000, т. 34, №4, с. 71 – 76
77. Брусенцов Н.А., Шевелев А.А., Машалова Н.А., Гогосов В.В., Брусенцова Т.Н. (2000) Труды 9 Международной плесской конференции по магнитным жидкостям, Плес, Россия, 2, 309-313.
78. Methodes in Molecular Biology, V. 10: Immunochemical Protocols pp. 347 – 357, 1992, Ed.: Manson M.M., The Humana Press, Inc., Totowa, NJ
79. Civin C.I., Fackler M.J., Trischmann T.M., Wiler J.M., Loken M.R. Bone Marrow Purging and Processing, , pp. 387 – 402, 1990 Alan R Liss, Inc.

80. Haik Y., Pai V., Ching-J C. J. of Mag. and Magn. Mater., 1999, T 194, NN 1 – 3, pp. 254 – 261.
81. Tchikov V., Schultze S. J. of Mag. and Magn. Mater., 1999, T 194, NN 1 – 3, pp. 242 – 247.
82. Civin C.I. & Loken M.R., International J. of Cell Cloning, 1987, V. 5, pp. 267 – 288.
83. Bensinger W.I., Berenson R.J., Andrews R.G., J. of Clinical Apheresis, 1990, V. 5, pp. 74 – 76.
84. Berenson R.J., Bensinger W.I., Hill R.S. Blood, 1991, V. 77, pp. 1717 – 1722.
85. Kemshead J.T., Heas L., Gibson F.M., Br. J. Cancer, 1986, V. 54, pp. 771 – 778.
86. Combaret V., Favrot M.S., Chauvin F., J. Immunogenet, 1989, V. 16, 125 – 136.
87. Gaudernack G., Leivestad T., Ugelstad J., J. Im. Methods, 1986, V. 90, 179 – 187.
88. Zborowski M., Sun L., Moore L.R., Williams P.S., Chalmers J.J., J. of Magnetism. and Magn. Mater., 1999, T 194, NN 1 – 3, pp. 224 – 230.
89. Брусенцов Н.А., Шумаков Л.И., Брусенцова Т.Н. (2000) Труды 9 Международной плесской конф. по магнитным жидкостям, Плес, Россия, 2, 297-302.
90. Autenshlyus A.I., Brusentsov N.A., Lockshin A. (1993) J. Magn. and Magn. Mater. 122:360-363.
91. Brusentsov N. A., Komissarova L. Kh., Kuznetsov A. A., Mironov A. F., Lubeshkin A. V., Nikolaeva T. G., Bayburtskiy F. S., Filinova E. Yu., Shumakov L. I., Brusentsova T. N., Bayrshnikov A. Yu. (2002) Fourth Int. Conf. on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Tallahassee, Florida, U.S.A. 81 – 84.
92. Mironov A.F., A.N. Nizhnik, (1990) J. Photochem. Photobiol. 4, 297-306.
93. Mironov A.F. (1989) Proc. of the Int. Conf. on Photodynamic Therapy, Sofia, p.13.
94. Mironov A.F., Nizhnik A.N., A. Yu. Nockel (1990) J. Photochem. Photobiol. B: Biology, 6, 337-341.
95. Brusentsov N.A., Gogosov V.V., Brusentsova T.N., Jurchenko, A.A. Kuznetsov, O.A. Kuznetsov, L.I. Shumakov (2001) J. Magn. and Magn. Mater. 225, 113-117.
96. Babincova M., Leszczynska D., Sourivong P., Babinec P. (2001) J. Magn. and Magn. Mater. 225, 194-196.
97. Барышников А.Ю., Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н., (2000) Труды 9 Международной плесской конф по магнитным жидкостям, Плес, Россия, 2, 285-290.
98. Kuznetsov O.A., N.A. Brusentsov, A.A. Kuznetsov. N.Y. Jurchenko, N.E. Osipov, F.S. Bayburtskiy (1999) J. Magn. and Magn. Mater. 194, 83-89.
99. Häfeli U.O., G.J. Pauer (1999) J. Magn. and Magn. Mater. 194, 76-82
100. Миронов А.Ф., А.Ю. Нокель и др. Способ получения производного гематопорфирина, Патент России № 2063671 от 05.11.1993.
101. Saito A., R. Tanaka, H. Takahashi, (1998) Int. J. Hyperthermia 14, 503-511.
102. Kato H., N.Kawate, K. Kinohita et al, (1989) Ciba Found Symp, 146, Photosensitizing compounds: their chemistry, biol. and clinical use, 183-197.
103. Dwarakanath B.S., J.S. Adhicari, V. Jain (1999) Radiation Oncology Biology Physics, 43, #5, 1125-1133.
104. Lacos Z., T. Berki (1995) J. Photochem. Photobiol. B: Biology, 29, 185-191.
105. Moger G., Köhler G., (1996) J. Photochem. Photobiol. B: Biology, 33, 27-37.
106. Koren H., Alth G. (1996) J. Photochem. Photobiol. B: Biology, 36, 189-191.
107. Чиссов В.И., Скобелкин О.К., Миронов А.Ф. и др. (1994) Хирургия, № 12, 3-6.
108. Chan D.C.F., Kirpotin D.B., J. Magn. Magn. Mater. 124 (1993) pp 374 - 378.
109. Jordan A., Scholz R., et al. J. Magn. Magn. Mater. 225 (2001) pp 118 - 126.
110. Brusentsov N.A., Gendler T.S., Haliulina E.A., Novakova A.A., Book of abstracts of 9-th IPCMF-2000 (Russia, Plyos, 2000) p. 77 – 79.
111. Иванов П.К., Брусенцов Н.А., Блохин Д.Ю., Голенкина Е.А., Барышников А.Ю., Брусенцова Т.Н. (2000) Труды 9 Международной плесской конференции по магнитным жидкостям, Плес, Россия, 2, 303-308.

112. Брусенцов Н.А., Барышников А.Ю. и др. Способ индукционной гипертермии в эксперименте // Патент РФ №2203111 от 17.07.2001.
113. Брусенцов Н.А., Шевелев А.А., Брусенцова Т.Н. и др. Устройство для индукционной гипертермии в эксперименте // Патент РФ 22211713 от 17.07.2001.
114. Брусенцов Н.А., Шевелев А.А., Брусенцова Т.Н. и др. Магнито-жидкостная, регионарная индукционная гипертермия саркомы // Хим.-Фарм. Ж. 2002, 36, № 3, 8 – 10.
115. Brusentsov N. A., Komissarova L. Kh., et al. (2002) J. European Cells and Materials V. 3, Supl. 2, 2002, 70-73.
116. N.A. Brusentsov, V.V. Gogosov, T.N. Brusentsova, et al. J. Magn. Magn. Mater. 225 (2001) 113 - 117.
117. Брусенцов Н.А., Брусенцова Т.Н. Создание биологических препаратов для диагностики и терапии онкологических больных. // Вестник Онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина РАМН 2002, № 4, 44-56.
118. Brusentsov N. A., Filinova E.Yu., et al., Ferrifluids cytotoxicity excitation by an AC magnetic field // Magnetohydrodynamics 38 (2002) № 4, 399-408.
119. Brusentsov N. A., Nikitin L.V., Brusentsova T.N., et al. Magnetic fluid hiperthermia of the mouse experimental tumor // J. Mag. Magn. Mat. 252, (2002) 378-380.
120. Брусенцов Н.А., Комиссарова Л.Х., Брусенцова Т.Н. и др. Хим.-Фарм. Ж. 2003, 37, № 6, 10-15.
121. N.A. Brusentsov, A.V. Reshetnickov, E.Yu. Filinova, et al, Photosensitizer containing ferrifluids excitation by AC magnetic field. //International Workshop on Recent Advances in Nanotechnology of magnetic fluids (RANMF-2003), New Delhi, India, 182-185.
122. N.A. Brusentsov, V.D. Kuznetsov, T.N. Brusentsova et al, Magnetisation of ferrifluids and effects of intracellular deposition of ferrite nanoparticles.//Abstracts ICM 2003, Roma, Italy July 27- August 1, p. 756. Article in press avilable online at www.sciencedirect.com (science@direct) (www.elsevier.com/locate/jmmm)

РАЗРАБОТКА МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ НЕЙТРОН-ЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ ОПУХОЛЕЙ

**Кузнецов А.А., Подойницын С.Н., Филиппов В.И.,
Комиссарова Л.Х., Трусевич Н.Г.**

Институт биохимической физики РАН
117334. Москва, ул. Косыгина, 4, ИБХФ РАН
E-mail: akuz@sky.chph.ras.ru



Кузнецов Анатолий Александрович окончил Московский Инженерно-Физический Институт (МИФИ) в 1962 году. Работает в Институте биохимической физики РАН с 1996 года. Профессор, доктор биологических наук. Тема диссертации: "Магнитная гетерогенность биологических систем, принципы и примеры использования магнитомеханических сил для решения актуальных задач медицины и биологии". Лауреат Государственной Премии СССР за 1985 год. Имеет более 150 научных публикаций в том числе более 30 авторских свидетельств и патентов. В настоящее время является Заведующим Лабораторией "Инженерной Биофизики".

Радиационные методы лечения онкологических заболеваний остаются практически единственными эффективными методами лечения некоторых форм рака. Один из них, метод нейтрон-захватной терапии состоит в облучении опухоли тепловыми нейтронами с предварительным введением в зону опухоли соединений с атомами бора ^{10}B , ядра которых имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов. В результате захвата нейтрона атомом бора происходит ядерная реакция с испусканием α -частиц и лития с суммарными энергиями 2,3 - 2,8 МэВ, которые вызывают гибель окружающих раковых клеток.

Для обеспечения локального воздействия на опухоль нами предложено применить магнитоуправляемый транспорт лекарств. Эта технология позволяет уменьшить общее количество препарата на несколько порядков и увеличить его концентрацию в зоне опухоли во много раз. Доставка суспензии магнитных сорбентов в область опухоли производится путем введения ее в определенную артерию, подводящую кровь к опухоли. Приложенное внешнее магнитное поле вызывает агломерацию частиц магнитного сорбента в мелких сосудах вокруг опухоли и происходит их фиксация. Активное вещество будет выделяться в области опухоли из магнитных частиц.

В данной работе предложен и развивается метод магнитной нейтрон-захватной терапии (МНЗТ), где в качестве препаратов могут применяться любые нетоксичные соединения бора. Необходимое условие для такой тера-

пии – концентрация атомов бора в области опухоли не менее 5-10 микрограмм на грамм. Фактически это означает, что 1 мг бора в области 100-граммовой опухоли достаточно для эффективной МНЗТ.

Была испытана возможность применения в качестве препаратов двух соединений: буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и традиционного для нейтрон-захватной терапии L-борфенилаланина (ВРА). Сорбцию - десорбцию ВРА не удалось полностью осуществить, так как процесс десорбции практически полностью отсутствовал, что связано с плохой растворимостью этого соединения при нейтральном рН и не дает возможности напрямую использовать данную форму ВРА в процедуре МНЗТ. По предварительным данным сорбционная емкость буры по бору может быть до 15% от веса магнитного сорбента, при 20% десорбции в течение трех часов, что создает предпосылки ее применения для эффективного МНЗТ.

Другим изучаемым вариантом реализации МНЗТ является введение нужных нейтрон-захватывающих атомов бора непосредственно в состав магнитных частиц при их изготовлении.

Двухкомпонентные ультрадисперсные частицы Fe-B(10%) используемые в данной работе формировались из паров соответствующих материалов в инертном газе (аргон) методом плазменной переконденсации смеси порошков двух материалов. Конденсация частиц происходит в области вихревого потока холодного газа.

Определена кинетика выхода атомов бора в физиологический раствор, содержащий 2% частиц Fe-B(10%) от времени инкубации. Выход железа в физиологический раствор практически не зависел от времени, и концентрация не превышала 0,25 мкг/мл, в то время как концентрация бора была выше в 300 – 700 раз. Полученные результаты показывают, что введения 0,2 г таких частиц в область 100-граммовой опухоли достаточно для эффективной МНЗТ.

Таким образом, показана перспективность применения двух типов частиц для реализации магнитоуправляемого транспорта. Важно отметить, что частицы имеют высокую намагниченность и позволяют формировать устойчивые магнитные суспензии.

В дальнейшем предполагается проведение экспериментов на животных для подтверждения эффективности магнитного транспорта при нейтрон-захватной терапии рака.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Коваль А.А., Левитин Е.Я., Оноприенко Т.А.

Национальный фармацевтический университет
61002, г. Харьков, ул. Пушкинская, 53, тел/факс (0572) 47-01-64

Матюшкин Э.В., Оноприенко В.Г.

Украинская государственная академия
железнодорожного транспорта

61050, г. Харьков, пл. Фейербаха, 7, тел/факс (0572) 20-69-38



Левитин Евгений Яковлевич окончил ХФИ в 1974 году. Работает в НфаУ с 1978 г. В 1980 защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук по теме: "Синтез, строение и биологическая активность 7-нитро и 7-аминоакридинов". Имеет 114 научных публикаций, в том числе 50 статей, 16 авторских свидетельств на изобретения и патентов РФ и Украины. В настоящее время доцент, зав. кафедры неорг. химии НФаУ.

Оноприенко Татьяна Алексеевна окончила ХГУ в 1966г. С 1993 года работает в НфаУ. В 1978г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата хим. наук по теме: "Исследование равновесий с участием ионных и молекулярных форм брома и хлора в минеральных и хлоридных солевых растворах". Имеется 93 научных публикации, в том числе 62 статей, 4 авторских свидетельства на изобретения, 3 статьи в иностранных журналах. В настоящее время является доцентом кафедры неорг. химии НФаУ.

Коваль Алла Александровна окончила ХПИ в 1991 году. С 2001 г. работает в НФаУ. Имеет 10 научных публикаций, из них 1 статья. В настоящее время является ассистентом кафедры неорганической химии НФаУ.

Матюшкин Эдуард Васильевич окончил Харьковский авиационный институт в 1960 году. Работает в ХИИТе с 1984 года. В 1982 году защитил диссертацию на соискание доктора физико-математических наук. Имеет 114 публикаций, в том числе 95 статей, 9 авторских свидетельств. В настоящее время является профессором, работает заведующим кафедры физики ХИИТа.

Оноприенко Владимир Григорьевич окончил радиофизический факультет Харьковского государственного университета в 1964 году. Работает в ХИИТе с 1979 года. В 1977 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме: "Влияние процесса реполяризации сегнетоэлектрической подложки на электрические свойства пленки CdTe". С 1980 года избран доцентом кафедры физики ХИИТа. Имеет 34 научные публикации. В настоящее время работает доцентом кафедры физики, декан

Фундаментальные научно-практические достижения современной физики в области магнетизма породили развитие новых научных направлений в биологии и медицине. Медицинская магнитобиология в настоящее время уже вышла за рамки экспериментальных поисков и вносит свой вклад в диагностику и терапию [1].

Как известно, бария сульфат (BaSO_4) – самое распространенное рентгеноконтрастное вещество, применяемое для исследования пищеварительного тракта. Однако, даже используя полипозиционный метод исследования и пальпацию, не всегда удается выполнить качественное рентгенологическое исследование и обеспечить раннюю диагностику заболеваний. Например, иногда возникают трудности при выявлении эрозий, щелевидных язв, при выяснении характера стеноза выходного отдела желудка и т.д. По этой причине запоздалая диагностика опухолей желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) составляет 90%, а пятилетняя выживаемость таких больных не превышает 5% [2].

Использование рентгеноконтрастных ферромагнитных жидкостей (РКЖ) дает возможность целенаправленно перемещать и удерживать их в заданной области с помощью наружного магнитного поля, что приведет к повышению информативности рентгенограмм при пероральном введении магнитных жидкостей в методе двойного контрастирования желудка и пневмогастрографии. МЖ могут найти применение в магнитно-резонансной томографии и откроют уникальную возможность наблюдения за динамикой опухолевого процесса.

Предлагается для рентгеноскопии ЖКТ применять композиции бария сульфата и магнитных жидкостей. Это с одной стороны даст возможность уменьшить дозу бария сульфата, а с другой - позволит сделать РКЖ магнитоуправляемыми.

В качестве дисперсной фазы (феррофазы) был выбран магнетит (Fe_3O_4) – феррит со структурой обращенной шпинели. Этот материал, относится к магнитномягким наполнителям с узкой петлей гистерезиса, может легко намагничиваться, перемагничиваться, не является инородным для живого организма, может образовываться в нем и участвовать в магниторецепции [3]; введение ферромагнитных материалов в ЖКТ не сопровождается какими-либо вредными последствиями [4].

Целью настоящей работы явилось изучение последствий введения рентгеноконтрастных ферромагнитных жидкостей на основе магнетита, используемых в рентгеноскопии ЖКТ.

Нами была изучена кинетика растворения магнетита с учетом условий отделов ЖКТ человека:

- температуры (37°C);
- рН пищеварительных соков;
- количества пищеварительных соков;
- времени пребывания пищеварительных соков в определенном отделе ЖКТ.

Согласно [5] условия разных отделов ЖКТ приведены в Табл.1.

Таблица 1

Условия отделов ЖКТ

Отдел ЖКТ	рН пищева- рительных соков	Время прибы- вания пищева- рительных соков, час	Количество пищеварительных соков, мл
желудок	1,6-2,0	1	20-148
двенадцатиперстная кишка	4,5-5,1	0,5	30-70
тонкий кишечник	7,2-7,5	4	400
верхний отдел тон- кого кишечника	8,5-9,0	8	-

Этими показателями было ограничено проведение опытов по растворению магнетита в растворе кислоты хлороводородной или натрия гидроксида.

Определение концентраций Fe(II), Fe(III) проводили хроматометрическим и йодометрическим титрованием [6]. Результаты исследований представлены в таблице 2 и на рисунке.

Таблица 2

Растворение магнетита в 0,5% растворе HCl (рН = 1,5)

Время, час	Fe(II), масс %	Fe(III), масс %
1	1	0,7
2	1,7	1,4
3	4	3

Магнетит в кислой среде желудка частично растворяется, переходя в ионогенное состояние.

В растворах с более высоким значением рН (3÷9), соответствующих кислотностям пищеварительных соков других отделов ЖКТ, растворение магнетита не установлено. Остаточное количество магнетита перестальтикой выводится из ЖКТ в неизменном виде.

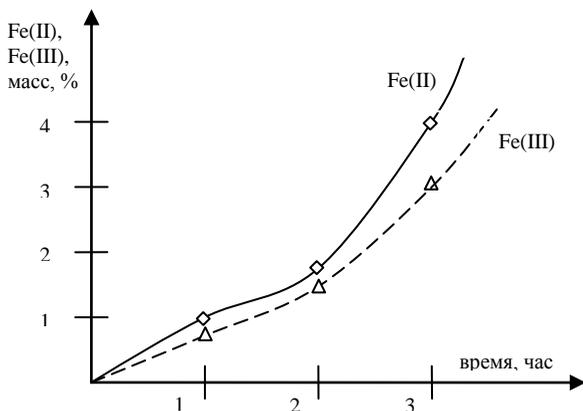


Рисунок 1. Растворение магнетита в 0,5% растворе HCl (pH = 1,5)

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

Количество растворенного железа за время пребывания в желудке (~1 час) настолько мало, что оно не только не оказывает токсического действия, а и является дополнительным источником растворимых солей железа для профилактики и лечения железодефицитной анемии.

Растворение магнетита происходит постепенно, концентрация железа, поступающего в пищеварительные соки, не будет иметь пиковых значений, т.е. имеет место пролонгированное действие. Это соответствует требованиям, предъявляемым к железосодержащим препаратам для перорального применения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Черкасова О.Г. Магнитные поля и магнитные лекарственные формы в медицине(обзор) / Химико-фармац.жур.-1991.-№5.-с.-11
2. Власов П.В./Вести. рентген.-1997.-№1- с.5-8
3. Биогенный магнетит и магнитоцепции /Под ред. Дж. Киршвина : Пер. с англ.-М.,1989
4. Meurs P.H., Nice C.M. et al.Amer.J.Rietgenol. Rad. Ther. Nucl. Med.-1966.-Vol. 96, №4.- P.913.
5. Самура Б.А., Малая Л.Т.и др. Фармокотерапия - Харьков :“Прапор”, НФАУ,2000.-т.1.- с.672
6. Черкасова О.Г., Гониен А.А., Захарова В.Ф., Харитонов Ю.Я. Титриметрическое определение железа в магнетитовых магнитных жидкостях и пастах концентратах на масляной основе // Фармация.-1989.- №3.- с.- 26-29
7. Суховецкая Л.Ф. Основные направления, итоги и перспективы создания новых железосодержащих антианемических препаратов // Фармаком.-1998.-№5.-с.5-9

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕИОНИЗИРОВАННОЙ И ПОДВЕРГНУТОЙ ВОЗДЕЙСТВИЮ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ВОДЫ НА СТРУКТУРУ БИОМЕМБРАН

Фаткуллина Л.Д., Голошапов А.Н.

Институт биохимической физики им.Н.М.Эмануэля РАН
119991, Москва, ул. Косыгина,4. Факс: (095)1374101; E-mail: bcp-lfat@mail.ru

Вода является одним из важнейших компонентов, обеспечивающих жизнедеятельность организма, поэтому ее структура, необыкновенные физические и химические свойства всесторонне изучаются. Еще в 1989 г. Г.А.Домрачевым с сотрудниками была выдвинута гипотеза о возможности представления жидкой воды как неустойчивой, структурно-ассоциированной (полимерной) системы. В диапазоне 0-65°С вода обладает многими свойствами, подобными свойствам твердых тел, но теряет эту способность после 65–70° С, когда она становится похожей по всем физическим свойствам на обычные молекулярные жидкости.

Цель исследования. В работе изучалось влияние различных образцов воды, обладающих в силу своего происхождения разными физико-химическими свойствами, на структурные характеристики мембраны эритроцитов. Известно, что изменение структуры воды может менять конформацию биомембран, следовательно, и активность биологических процессов в клетке, поскольку именно клеточная мембрана наиболее чувствительна к изменению внутренней и внешней среды. Показано также, что при различных способах активации воды и фазовых переходах происходят механо-химические реакции гомолитического распада молекул воды с появлением водородного и гидроксильного радикалов. Эти радикалы, гидратируясь, могут существовать значительное время и образуют химически активные ионы и радикалы, включая активные формы кислорода, что приводит к различным биологическим эффектам. Поэтому можно ожидать проявлений биологической активности у воды, прошедшей различные стадии обработки.

В настоящее время для изучения структурного состояния биологических мембран успешно применяется спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР-спектроскопия), которая позволяет фиксировать слабые изменения биофизических параметров клеточных мембран, как при их нормальном функционировании, так и в случае химических и физических воздействий.

Описание образцов. В качестве объектов исследования использовались три образца воды:

1. Водопроводная вода, забранная из системы городского водопровода (контрольный образец);

2. Та же вода, которая прошла систему очистки с использованием бытовой установки очистки воды фирмы Zepter, серия EE-RO-6PF: она деионизирована, освобождена от механических примесей, металлических ионов и микробов.
3. Деионизированная вода, дополнительно обработанная устройством «Акватор», влияющим на структурное состояние воды.

Методика исследования. На трех исследуемых образцах воды готовили 0,01М трис-HCL буфер (pH-7,4), куда в виде 5%-ной суспензии помещали эритроциты мышей. В подготовленном таким образом буфере проводили изучение микровязкости эритроцитарной мембраны. Вязкость различных областей мембраны оценивали по времени вращательной корреляции включенных в мембрану спиновых зондов. В качестве зондов использовали стабильные иминоксильные радикалы: 2,2,6,6-тетраметил-4-каприлоил-оксипиперидин-1-оксил (зонд 1) и 5,6-бензо-2,2,6,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидро- γ -3-оксил (зонд 2), которые различаются по своим гидрофобным свойствам. Известно, что зонд 1 преимущественно локализуется в липидном бислое, а зонд 2 - в приобелковых липидах мембраны. Иминоксильные радикалы вводили в 5%-ную взвесь эритроцитов в виде спиртового раствора за 30 мин до измерения образцов на ЭПР-спектрометре ER-200D SRC фирмы Bruker (ФРГ). Из полученных спектров ЭПР рассчитывали время вращательной корреляции (τ_c), имеющее смысл периода переориентации радикала на угол $\pi/2$.

Результаты и обсуждение. Полученные в процессе исследования результаты показывают, что наибольшее увеличение микровязкости липидного бислоя и приобелковых липидов эритроцитов до 20% по сравнению с контролем происходит при использовании образца 2, т.е. мембрана становится более «жесткой». Повышение вязкости мембраны указывает на усиление в ней свободнорадикальных окислительных реакций. Образующиеся при этом активные формы кислорода весьма агрессивны и вызывают клеточные повреждения, что приводит к нарушению обменных процессов в клетке и к развитию различных патологических состояний. Образец 3 практически не изменяет вязкость мембраны эритроцитов по сравнению с исходным образцом 1, что говорит о ее физиологической близости к контролю.

Следовательно, наши данные подтверждают предположения о разной биологической активности изученных образцов воды. Из условий эксперимента понятно, что различия в степени влияния на микровязкость биомембран связаны с физико-химическими свойствами рассматриваемых образцов, которые возникли в результате технологической обработки воды.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЧАСТИЦ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА В ОРГАНИЗМЕ

Байтукалов Т.А., Глущенко Н.Н., Сайфетдинова В.В.

Российский Университет Дружбы Народов
Москва, ул. Миклухо-Маклая, каф. фармацевтической и токсикологической
химии. E-mail: polecatl@mail.ru (Байтукалов) nnglu@chph.ras.ru (Глущенко).
Факс: 434-70-01;

Богословская О.А., Ольховская И.П.

Институт энергетических проблем химической физики РАН
117334, Москва В-334, Ленинский пр., 38, корп. 2.

Байтукалов Тимур Алиевич окончил РУДН в 2003 г. В настоящее время является аспирантом каф. фармацевтической и токсикологической химии РУДН. Имеет 4 публикации.

Глущенко Наталья Николаевна – профессор кафедры фармацевтической и токсикологической химии РУДН, заведующая лабораторией «Проблем воздействия тяжелых металлов на биосистемы» ИНЭП ХФ РАН. В 1990 г. защитила докторскую диссертацию по изучению биологических свойств высокодисперсных металлов. Имеет более 150 публикаций.

Богословская Ольга Александровна окончила МГУ им. М.В. Ломоносова в 1976 году. В 1984 году защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Работает в ИНЭП ХФ РАН с 1987 г. Имеет более 60 публикаций. В настоящее время является старшим научным сотрудником, к.б.н. ИНЭП ХФ РАН и доцентом каф. фармацевтической и токсикологической химии РУДН.

Ольховская И.П. окончила в 1974 г. факультет молекулярной и химической физики МФТИ. С 1974 г. работала в ИХФ АН СССР, с 1987 г. – в ИНЭП ХФ РАН. Имеет более сорока печатных работ. В настоящее время является старшим научным сотрудником в ИНЭП ХФ РАН.

Сайфетдинова Виктория Викторовна является студенткой 5 курса РУДН.

Проведенные нами исследования свидетельствуют о высокой биологической активности ультрадисперсного порошка железа (УДП) при его введении в организм. Введение железа в форме УДП обеспечивает постепенное растворение частиц и поступление железа в органы и ткани в течение длительного времени, тем самым, оказывая пролонгированное действие на систему гомеостаза микроэлементов и сопряженные с ней другие системы регу-

ляции. Это приводит к формированию биологического ответа, отличающегося от наблюдаемого при введении металлов в ионной форме [1].

Для выяснения путей выведения порошка железа из организма животных были проведены исследования методом ЭПР, поскольку используемые нами частицы железа размером 50-100 нм обладают ферромагнитными свойствами.

Материалы и методы исследования. После декапитации органы: печень, легкие, селезенка, почки, сердце – замораживали в жидком азоте и хранили при 77° К до начала измерений. Спектры замороженных тканей регистрировали на уровне ЭПР-В с приставкой, позволяющей работать в диапазоне 80-300° К. Все органы, кроме печени, помещали целиком в кварцевую трубку диаметром 4-5 мм, замораживали и регистрировали спектры ЭПР. Печень не удавалось измерить целиком, поэтому от нее отсекали 1/3 части и помещали в кварцевую ампулу, в которой проводили регистрацию спектров ЭПР. Спектр тканей регистрировали при большем усилении по сравнению со спектром суспензии УДП.

Спектры ЭПР крови снимали на 3 см радиоспектрометре «Рубин» с накопителем спектров при 77° К. Через 1, 2, 3, 7 суток после введения УДП железа животных декапитировали, отобранную кровь замораживали в жидком азоте, помещали в кварцевую трубку резонатора спектрометра и регистрировали спектр ЭПР. В крови при 77° К наблюдали сигналы с g-фактором, равном 2,003-2,004 и шириной 0,0012-0,0014 Тл. Обычно его относят к флавиносеминонам – кофактору глутатионредуктазы. В крови сигнал ЭПР при $g = 2,0$ искажен за счет насыщения по сверхчастотной мощности. Сигналы с g-факторами 2,05 и 4,3 вызваны ионами Cu^{2+} церулоплазмينا и Fe^{3+} трансферрина соответственно.

Результаты и обсуждение. При подкожном введении УДП железа частицы металла попадают в область богатую капиллярами, лимфатическими сосудами. Абсорбция введенного элемента из подкожной ткани осуществляется также быстро, как и в случае внутримышечного введения [2]. Соли металлов, растворимые в воде, связываются с биолигандами, быстро выводятся в лимфу и кровь, из которых в течение 24 часов экскретируются различными путями [3]. Способность сульфата Fe мгновенно связываться с глицином в модельной системе свидетельствует о том, что элиминация серноокислой соли железа при подкожном введении подчиняется общей закономерности эффективного выведения водорастворимых солей из организма. Более сложными путями из места выведения удаляются металлы в виде порошков. УДП железа представляют собой частицы, соизмеримые с размерами капилляров, что обеспечивает прохождение их через интиму сосудов и распределению по всем органам и тканям лимфо- и кровотокам. Этот путь выведения частиц подтверждается результатами наших исследований, методом низкотемпературной ЭПР-спектроскопии [4]. Известно, что частицы железа, диаметром более 10 нм обладают ферромагнитными свойствами [5], благодаря которым возможно их использование, например, в качестве носителей лекарственных веществ в организме [6].

Нами исследованы спектры ЭПР суспензии УДП железа, которую вводили животным. Установлено, что интенсивность и форма линии спектра ЭПР не менялась при изменении температуры регистрации в диапазоне 80-300° К. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый сигнал ЭПР обусловлен ферромагнитной структурой УДП. При введении УДП железа в дозе 2 мг/кг порошок в месте введения полностью рассасывается через 1-2 недели. При введении УДП железа в дозе 100 мг/кг введенный порошок через неделю капсулируется. Спектр ЭПР капсулы не отличается от спектров ЭПР суспензии порошка, вводимой животным.

Нами исследованы органы и ткани мышей через неделю после введения обеих доз УДП железа. Показано, что кроме спектров ЭПР, характерных для нормальных тканей, регистрируется спектр ЭПР, обусловленный ферромагнитными частицами. Следовательно, можно с уверенностью утверждать, что через неделю после подкожного введения мышам УДП железа в органах накапливаются ферромагнитные частицы. Через 2 недели после введения УДП железа в дозе 2 мг/кг во всех исследованных органах: печени, почках, селезенке, сердце, легких – обнаружены довольно интенсивные сигналы ЭПР шириной около $2 \cdot 10^{-2}$ Тл с g-фактором около 2,1, интенсивность которых увеличивается при повышении температуры. Увеличение интенсивности сигнала ЭПР с g-фактором 2,1 при повышении температуры позволяет предположить, что атомы железа, ответственные за этот сигнал, образуют структуру с антиферромагнитным взаимодействием. Интересно отметить, что введение мышам УДП железа в дозе 100 мг/кг не приводило через 2 недели к появлению заметных сигналов ЭПР в области g-фактора 2,1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что введенный УДП железа в организм активно разносится кровотоком и межклеточной жидкостью по всем органам и тканям. Максимальное накопление ферромагнитного железа в исследованных органах наблюдается через 1 неделю после введения порошка.

Помимо пассивного транспорта частиц лимфой, кровью, интерстициальной жидкостью, осуществляется активный перенос частиц УДП из места подкожного введения, благодаря мобилизации защитных сил организма и формированию ответа на введенный порошок как на инородное тело. При этом инициируются спонтанные реакции кожи: образование макрофагов, лейкоцитов, которые способствуют метаболическим превращениям частиц и удалению их из дермы через ретикуло-эндотелиальную систему в желудочно-кишечный тракт. Исследованию процесса фагоцитоза металлов и их соединений в последнее время уделяется большое внимание в связи с проблемой асбестоза, силикоза, сидероза легких и разработкой методов использования ферромагнитных частиц в терапии и диагностики [7]. При больших дозах введения УДП, когда оба пути выделения металла не могут осуществить полного выведения частиц, в месте введения порошка формируется гранулома. Так, через 3 дня после введения УДП железа в дозе 100 мг/кг начинает и через 2 недели полностью формируется

капсула вокруг введенного порошка, По-видимому, с этим связано отсутствие сигнала с g-фактором 2,1 в различных органах и тканях при введении УДП железа в дозе 100 мг/кг. Причем, спектр ЭПР капсулы не отличается от спектров ЭПР суспензии порошка, вводимого животным.

Следует также отметить, что воспалительный процесс при введении УДП железа проходит очень активно, без появления некрозов и абсцессов в месте введения. Это связано с тем, что УДП металла влияет на процесс регенерации ткани, как было установлено нами на модели регенерирующей печени после частичной гепатэктомии. Кроме того, УДП железа, обладающий бактерицидным действием, препятствуют инфицированию поврежденной порошком ткани [8].

Частицы железа, попавшие в различные органы и ткани, постепенно растворяются, вследствие благоприятных условий среды (рН, наличии биолигандов и т.д.) лимфы, крови, интерстициальной жидкости. Это приводит к тому, что через 2 недели после введения УДП в органах происходит превращение ферромагнитных частиц в структуру с антиферромагнитными свойствами. При этом в результате растворения частиц происходит внедрение в их состав небольших по размеру лигандов (например, H_2O и т.д.), что сопровождается изменением расстояния между отдельными атомами железа и, в конечном счете, изменением характера обменных взаимодействий между атомами железа.

Через 6 недель после введения УДП железа в дозе 2 мг/кг спектры ЭПР исследованных органов не отличаются от спектров ЭПР органов контрольных животных. Конечно, скорость растворения частиц зависит от элемента. Наши эксперименты позволили установить, что большая скорость растворения свойственна порошку цинка, далее меди и, наконец, железу.

В результате растворения частиц образованные ионы металлов и их простые комплексы остаются в клетках или взаимодействуют с высокомолекулярными белками-трансферринами. Трансферрины связывают ионы переходных металлов, но особенно высоко их сродство к ионам железа. Следует отметить, что заполнение мест связывания ионов происходит не полностью, что, по-видимому, создает определенные условия для поддержания уровня металла в крови, не превышающих предела гомеостаза. Другим важным белком – переносчиком является церулоплазмин. Церулоплазмин в организме выполняет разнообразные функции: окисление серотонина и других аминов, ионов двухвалентного железа до трехвалентного и т.д. [9] Наши исследования показали, что при введении УДП цинка в дозе 5 мг/кг через 2-ое суток после введения происходит максимальное увеличение (в 2,5-3 раза по сравнению с контролем) амплитуды сигнала ЭПР-спектра с g- факторами 2,05; 4,3, обусловленных парамагнитными комплексами ионов меди и железа с белками Cu^{2+} церулоплазмينا и Fe^{3+} трансферрина соответственно, что совпадает с максимальным повышением уровня цинка в крови. В последующие сутки происходит снижение амплитуды сигналов, однако, превышающее контрольный уровень. Следовательно, при введении УДП наблюдаемые фазные коле-

бания уровня сигналов ЭПР Fe^{3+} трансферрина и Cu^{2+} церулоплазмينا – белков, ответственных за транспорт железа, цинка и меди могут быть связаны с изменением взаимодействия металлов с белками-переносчиками. Другая часть металлов запасается: железо – в ферритине, цинк – в тионеине и т.д. Наличие депо микроэлементов в различных тканях также обеспечивает гомеостаз металлов в организме. По мере необходимости металл поступает из депо, связывается с белками-переносчиками и вновь участвует в обмене. Такая сложная система регуляции уровня микроэлементов приводит к тому, что содержание металлов в крови и других органах колеблется с определенной частотой и амплитудой, не превышающей 50%. Однако, выявить четкую закономерность в колебаниях уровня микроэлементов в контроле не удалось, т.к. изменения носили сложный характер, и в каждом конкретном случае имелись свои тенденции. Конечно, существуют индивидуальные суточные ритмы изменения микроэлементного состава различных тканей, например, для железа в крови период колебаний составляет 6 часов [10].

Учитывая неоднозначность изменений в содержании микроэлементов в органах интактных животных, в каждом конкретном случае при введении УДП металлов ставился свой контроль. Возможно, противоречивые данные, существующие в литературе по микроэлементному составу органов и тканей, связаны не только с использованием различных методов анализа микроэлементов, но и с исключительной лабильностью микроэлементного состава.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о сложных путях выведения и превращения частиц УДП железа при его подкожном введении в организм животных, приводящих к длительному воздействию на мишени биологического действия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глушенко Н.Н. Физико-химические закономерности биологического действия УДП металлов.-Автореферат докт. дис.-М.:1989.-50 с.
2. Golstein A., Azonow L. Principles of drug action.-N.Y.-London: Academ.Press.-1974.-P.134-155.
3. Luckey T.D., Venugopal B. Metal toxicity in mammals.- N.Y.-London: Academ.Press.-1977.-P.237
4. Цапин А.И., Двухшерстнов С.Д., Маленков А.Г., Ванин А.Ф. Превращение ферромагнитных суспензий в организме животных.-Биофизика.-1986.-Т.-31.№6- С.1023-1026.
5. Цапин А.И., Иваненко Г.Ф. Распределение и изменение свойств ферромагнитных частиц железа при введении их в организм животных. - Биофизика.-1987.-Т.-32.№1- С.132-134.
6. Терновой К.С., Державин А.Е. Некоторые аспекты применения ферромагнетиков в биологии и медицине – Врачебное дело – 1986.-№5.-С.4-10.
7. Brain J., Bloom S. Behavior of magnetic particles in the lung of rabbits correlates with phagocytoses. Exp.lung.res.-1984.-v.6-#2.-P.115-131.
8. Федоров Ю.И., Володина Л.А. Сравнительное изучение влияния металлов Ag, Cu, Zn, Al в виде высокодисперсного порошка и соли на рост E.coli B. –Известия АН СССР, сер. Биол.-1983.-№6.-С.948-950.
9. Cousins R.J. Regulation of zinc absorption: role of intracell ligands.-Amer.J.Clin. -1979.-v.32.-P.339-345/
10. Jacobs A. Iron in biochemistry and medicine.- N.Y.-London: Academ.Press.-1980.-706 p.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА НА СТАТУС ЖЕЛЕЗА И ТИОЛОВ В ОРГАНИЗМЕ ЖИВОТНЫХ

Иваненко Г.Ф., Буракова Е.Б.

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4. E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Использование ферромагнитных частиц как носителей лекарственных препаратов для направленной транспортировки их в пораженные органы при помощи внешнего магнитного поля давно привлекало внимание исследователей.

Помимо использования ферромагнитных частиц в качестве носителей лекарств высокодисперсный порошок металлов (ВДП) сами обладают высокой биологической активностью. Так ВДП железа, введенный в организм животных, увеличивает резистентность мышечной к действию ионизирующего облучения. Радиозащитный эффект порошка железа зависит как от введенной концентрации, так и от дозы облучения животных [1].

Железо является составной частью гемоглобина и ряда окислительных ферментов. Дефицит железа в организме является одним из самых распространенных нарушений обмена веществ. Причины, вызывающие развитие дефицита железа, различны. Одной из форм железодефицитного малокровия является экзогенная (алиментарная) недостаточность железа.

Цель исследования. В настоящей работе изучалось влияние однократного подкожного введения высокодисперсного порошка железа животным, содержащимся на обычном рационе и при отсутствии железа в диете на содержание железа и уровень тиолов в органах и крови животных

Методика исследования. Моделирование дефицита железа с помощью полусинтетической диеты, со строгим ограничением в ней железа проводили на мышцах линии BALB в двухмесячном возрасте. В эксперимент было взято четыре группы животных

Группа 1-это контрольные животные, содержащиеся на обычном виварном рационе.

Группа 2 - животные, содержащиеся на обычном виварном рационе, которым предварительно была введена суспензия ВДП железа в дозе 10 мг/кг.

Группа 3 – животные, содержащиеся на полусинтетической железодефицитной диете.

Группа 4 - животные, содержащиеся на полусинтетической железодефицитной диете, которым предварительно была введена суспензия ВДП железа в дозе 10 мг/кг массы животного.

Исследования проводили в течение 60 суток (параметры определяли на 0, 11, 17, 23, 29, 36 и 57 сутки после начала опыта)

Результаты и обсуждение. При развитии анемии у животных, содержащихся на полусинтетической железодефицитной диете, наблюдается сни-

жение уровня железа в органах и в крови на 50% на 35 сутки после начала опыта. Тяжелая гипохромная анемия сопровождается снижением содержания железа в печени и гемоглобина в крови. Снижение содержания железа в печени происходит раньше, чем изменяется гемоглобиновый фонд. Возможно, это связано с тем, что запасы железа печени, в основном, используются для синтеза гемоглобина. Однако в селезенке в ранние сроки наблюдения(15 суток) наблюдается увеличение содержания железа с дальнейшим его снижением в поздние сроки(20-60сутки).

Предварительное однократное введение высокодисперсного порошка железа в концентрации 10 мг/кг массы животного на фоне развития анемии, приводит к еще большему снижению уровня железа и гемоглобина в крови в течение первых 10 суток и к стабилизации этого процесса в более поздние (35 суток) сроки наблюдений. ВДП железа вызывает незначительное увеличение содержания железа в печени, однако в селезенке под действием высокодисперсного порошка железа происходит нормализация его уровня практически в течение 30 суток после начала опыта. Подкожное введение ВДП железа в дозе 100 мг/кг массы животного практически повторяет характер изменений, происходящих в органах и тканях при введении порошка железа животным в дозе 10 мг/кг.

Введение суспензии высокодисперсного порошка железа в этой концентрации (10 мг/кг) контрольным животным приводит к достоверному увеличению содержания железа в крови и незначительному увеличению гемоглобина. Возможно, что усиливающий и защищающий эффект введенного порошка железа связан не с непосредственной добавкой необходимого железа(концентрация его слишком мала), а с изменением уровня свободного железа в крови, являющегося регулятором синтеза транспортирующих и депонирующих белков железа.

Отмечают, что белки оказывают влияние на процессы всасывания железа не сами по себе, а через входящие в их состав аминокислоты. Однако не у всех аминокислот повышающий эффект абсорбции железа одинаков. Только те аминокислоты, которые, в основном, содержат сульфгидрильные группы, обладают выраженными железосвязывающими свойствами. Повышение уровня глутатиона(GSH) в органах и культуре клеток, вызванное действием тяжелых металлов связано, с одной стороны, его защитными функциями, как перехватчика радикалов, с другой- реализацией его биологического эффекта в системе глутатионзависимых ферментов[2].

Нами обнаружено, что между уровнем сульфгидрильных групп в органах (печень, селезенка) и крови животных, содержащихся на железodefицитной диете, наблюдается определенная тенденция в изменении их уровней. Однако, если в крови мышей на ранние сроки (10 суток) наблюдается снижение уровня тиолов, то в органах животных происходит значительное их увеличение. Так через 35 суток после начала наблюдений в селезенке и печени

содержание общих сульфгидрильных групп превышает контрольный уровень практически в два раза.

Предварительное однократное введение ВДП железа животным в дозе 10 мг/кг массы животным, содержащимся на железодефицитной диете, вызывает достоверное снижение сульфгидрильных групп: общих в селезенке и печени, а небелковых только в селезенке по сравнению с уровнем тиолов в органах мышей, содержащихся на безжелезистой диете. Высокодисперсный порошок железа, снижая уровень сульфгидрильных групп в органах животных на фоне пищевого дефицита железа, по-видимому приводит к изменению проницаемости мембраны для ионов, либо к изменению во времени свойств ферромагнитных частиц.

При использовании ВДП железа в терапии железодефицитного состояния организма встает вопрос о распределении его в органах и тканях и возможном изменении свойств металлических частиц. Введенный в организм ВДП железа активно разносится кровотоком и межклеточной жидкостью по всем органам и тканям. Максимальное накопление ферромагнитного железа, введенного в дозе 2 и 100 мг/кг, наблюдается через одну неделю после введения ВДП. Через 2 недели после введения ВДП железа в дозе 2мг/кг веса животного наблюдается появление сигнала ЭПР с g-фактором 2,1. Через 6 недель после введения спектры ЭПР не отличаются от спектров ЭПР органов контрольных животных.

Таким образом, наблюдаемая нормализация содержания железа и уровня тиолов при введении ВДП железа на фоне развития анемии происходит за счет изменения во времени свойств ферромагнитных частиц. Так как дефицит железа в организме одно из наиболее распространенных нарушений обмена веществ, то накопление ферромагнитного железа, по-видимому, приведет к созданию дополнительного депо необходимого металла. Эта проблема является актуальным и в настоящее время, так как существует возможность использования ферромагнетиков для детоксикации организма при повреждающих воздействиях. Исследования в этом направлении проводятся в Институте биохимической физики РАН[3].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федоров Ю.И., Иваненко Г.Ф., Буракова Е.Б. // Радиобиология 1984. Т. 24. N. 1. С. 104-107.
2. Hirayama K., Yasutake A. // J Elem. Exp. Med. 1998. V. 11.N. 2-3. P.209-217.
3. Гончаров Л.А., Филиппов В.И., Кузнецов А.А., Комиссарова Л.Х., Кутушов М.В. // Материалы Междун. конф. Санкт-Петербург 2001. С.42.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА МАГНИТНОЙ МАЗИ НА ГИДРОФИЛЬНОЙ ОСНОВЕ

Ведерникова И.А., Левитин Е.Я., Оноприенко Т.А.

Национальный фармацевтический университет
61002, г. Харьков, ул. Пушкинская, 53, тел/факс (0572) 47-01-64



Ведерникова Ирина Алексеевна окончила ХПИ в 1992 году. Работает в НфаУ с 2000 года. С 2001 года соискатель кандидатской степени. Имеет 10 научных публикаций, в том числе две статьи, два патента Украины. В настоящее время ассист. кафедры неорг. химии НфаУ.



Левитин Евгений Яковлевич окончил ХФИ в 1974 году. Работает в НфаУ с 1978 г. В 1980 защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук по теме: "Синтез, строение и биологическая активность 7-нитро и 7-аминоакридинов". Имеет 114 научных публикаций, в том числе 50 статей, 16 авторских свидетельств на изобретения и патентов РФ и Украины. В настоящее время доцент, зав. кафедры неорг. химии НФаУ.

Оноприенко Татьяна Алексеевна окончила ХГУ в 1966г. С 1993 года работает в НфаУ. В 1978г. защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата хим. наук по теме: "Исследование равновесий с участием ионных и молекулярных форм брома и хлора в минеральных и хлоридных солевых растворах". Имеется 83 научных публикации, в том числе 57 статей, 4 авторских свидетельства на изобретения, 3 статьи в иностранных журналах. В настоящее время является доцентом кафедры неорг. химии НФаУ.

Препаратам местного действия в современной фармации уделяется все больше внимания. Особенно это касается комплексной терапии гнойно-воспалительных процессов, которые остаются одной из наиболее важных проблем современной медицины, учитывая их массовый характер. Работа направлена на создание новой магнитоуправляемой мягкой лекарственной формы многонаправленного действия на гнойно-воспалительный процесс на гидрофильной основе. Ее аналогом послужила мазь "Левомеколь", разрабо-

танная учеными НфаУ [1], которая с успехом применяется в лечении воспалительных процессов. Дополнительно в нее были введены магнетит и диметилсульфоксид (ДМСО).

Цель работы состояла в определении количественного состава магнитной мази с магнетитовым наполнителем, а именно в определении концентрации магнетита и ДМСО.

Для определения оптимальных концентраций магнетита и ДМСО в мази был предложен метод, моделирующий эффект магнитоуправляемости, с использованием твердого постоянного магнита – источника внешнего магнитного поля.

Для имитации кожной поверхности был предложен агаровый гель в чашках Петри. Навеску исследуемого образца равномерным слоем наносят на поверхность агарового геля. После этого через марлевую салфетку накладывают постоянный магнит, изготовленный в форме гибкой пластины.

Через некоторое время проводят определения массы салфетки с поглощенным мазевым содержимым. По разнице между полученным результатом и массой чистой салфетки определяют массу содержимого, которое поглощается.

Были исследованы образцы магнитной мази с содержанием ДМСО 4, 7, 10, 13, 15% (при концентрации магнетита 19%). Время экспозиции постоянного магнита составляло 10 минут. Агаровый гель использовался высокой концентрации без заметных следов влаги на поверхности. Результаты исследований представлены на рис. 1.

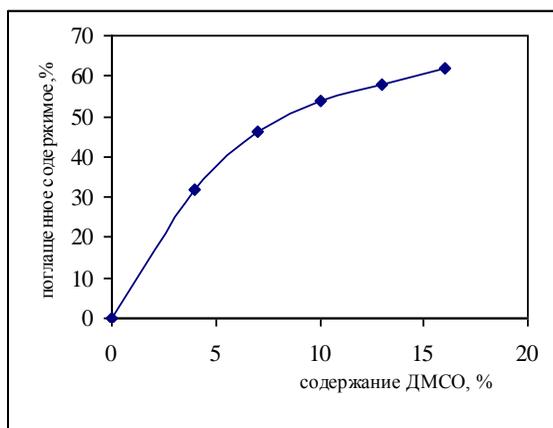


Рис. 1. Магнитоуправляемая активность образцов магнитной мази

Анализируя полученные результаты следует отметить, что с увеличением содержания ДМСО в образцах, количество поглощенного содержимого постепенно увеличивается, что свидетельствует об усилении подвижности мази. Следует отметить, что в областях высоких концентраций ДМСО выше 10% значительного роста массы поглощенного содержимого не происходит. Поэтому, для дальнейших исследований была выбрана мазь с концентрацией ДМСО 10%. Это значение концентрации обеспечивает мази достаточную подвижность и удовлетворительные реологические характеристики, что подтверждают данные предыдущих исследований структурно-механических свойств магнитной жидкости [2].

Значение концентрации магнитного наполнителя мази должно обеспечивать удовлетворительные магнитные и фармакологические характеристики мази. При определении концентрации магнетита исследовались магнитоуправляемость образцов магнитной мази и их антимикробное действие.

В исследованиях были использованы образцы магнитной мази с концентрацией магнетита 5, 12, 19, 26 и 33% (при содержании ДМСО 10%). Эксперимент проводили с агаровым гелем без следов влаги на поверхности, что имитировало сухую кожу (вариант 1) и с влажным гелем – имитация гнойной раны (вариант 2). Время экспозиции магнетита составляло 10 минут для обоих случаев. Результаты приведены на рис.2

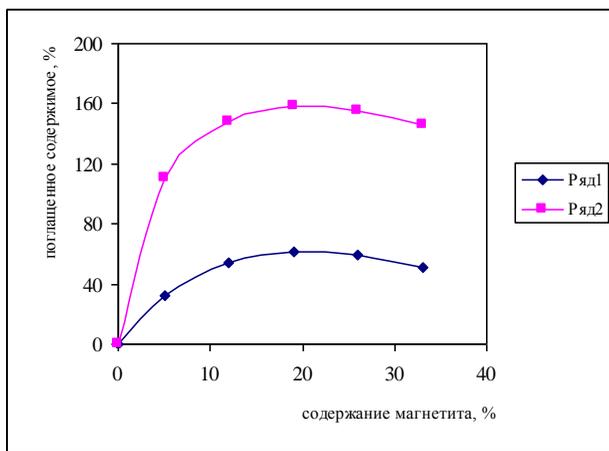


Рис. 2. Магнитоуправляемая активность образцов магнитной мази: вариант 1 (ряд1), вариант 2 (ряд 2).

Интересно отметить, что значения массы поглощенного содержимого существенно зависит от условий эксперимента и приобретает максимальные значения при концентрации магнетита 12, 19 и 26%. Таким образом, магнит-

ная мазь под действием внешнего магнита способна поглощать значительные количества раневого содержимого. Это практически подтверждает эффективность использования магнитных мазей при лечении гнойно-воспалительных заболеваний при помощи внешнего источника магнитного поля [3,4].

Для образцов магнитной мази с содержанием магнетита 12%, 19% и 26% была исследована антимикробная активность (методом диффузии в агаровый гель). При этом дополнительно в образцы были введены фармакологически активные компоненты мази “Левомеколь”: левомицетин – 1% и метилурацил – 4%. Результаты эксперимента приведены в табл.1.

Таблица 1

Антимикробная активность образцов магнитной мази

Содержание магнетита	Виды микроорганизмов		
	<i>P. aerug.</i>	<i>S. aureus.</i>	<i>E. coli</i>
12%	20.0 ± 0.58	28.8 ± 0.17	40.0 ± 1.15
19%	23.3 ± 0.33	31.17 ± 0.44	44.0 ± 0.58
26%	20.5 ± 0.29	29.5 ± 0.29	40.5 ± 0.29

Полученные данные свидетельствуют о влиянии концентрации магнетита на антимикробную активность образцов. При этом чувствительность стандартных штаммов микроорганизмов к образцу мази с содержанием магнетита 19% наибольшая. Это обусловило окончательный выбор концентрации магнетита в мази.

Таким образом, в результате проведенных исследований был подобран количественный состав магнитной мази на гидрофильной основе с магнетитом, названная как - “Магнетитовая мазь” [5].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Безуглая Е.П., Белов С.Г., Гунько В.Г. и др. Теория и практика местного лечения гнойных ран. / Под ред. Б.М. Даценко - К.: Здоров'я, 1995.-384с.
2. И.А. Ведерникова, Е.Я. Левитин, Т.О. Оноприенко. Реологические характеристики гидрофильного магнитного носителя// Сб. науч. трудов 10-й юбил. Междунар. Плесской конф. По магн. Жидкостям, Плес, Россия. – 2002.- С.121-123.
3. Использование магнитной мази при лечении гнойных ран/ О.А. Савин, С.Н. Цыбусов, Г.А. Буланов и др.// Там же. – 2002. – С. 330-331.
4. Пат. 47059А, Україна, МПК А61К9/06, А61N2/06. Спосіб лікування інфікованих ран / Є.Я. Левітін, Т.О. Онопрієнко, І.О. Ведерникова, Д.І. Дмитрієвський, І.Л.Дикий (Україна); Нац. фарм. университет - №2001074841; Заявл. 10.07.01; Опубл. 17.06.02, Бюл.№6. – 4с.
5. Пат.59838А, Україна, МПК А61К9/06, А61N2/06. Магнетитова мазь багатоспрямованої дії на гідрофільній основі / Є.Я. Левітін, Т.О. Онопрієнко, І.О. Ведерникова, Д.І. Дмитрієвський, І.Л.Дикий (Україна); Нац. фарм. академія України - №20021210457; Заявл. 10.07.01; Опубл.15.09.03, Бюл.№9.- 6с.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ТЕХНИКЕ

НОВЫЕ МАГНИТОЖИДКОСТНЫЕ УПЛОТНЕНИЯ ДЛЯ ФЕРМЕНТЕРОВ

Михалев Ю.О., Лысенков С.Г.

ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Полус» Министерства образования Российской Федерации»

153000, г. Иваново, ул. Советская, 32. E-mail: polyus@com.ivanovo.ru



Михалев Юрий Олегович – директор-главный конструктор ФГУП СКТБ «Полус», д.т.н., профессор, академик Российской академии космонавтики им. К.Э. Циолковского, заслуженный изобретатель России. Специалист в области магнитных жидкостей, уплотнений и узлов трения. Опубликовал более 100 научно-технических работ, технические разработки защищены 65 авторскими свидетельствами, а также патентами РФ и США.



Лысенков Сергей Германович – заведующий отделом ФГУП СКТБ «Полус», чл.-кор. Российской академии космонавтики им. К.Э. Циолковского, лауреат премии Ленинского комсомола, специалист в области магнито-жидкостных уплотнений. Автор 17 научно-технических работ и 23 изобретений в области магнито-жидкостных уплотнений.

В биологической промышленности в процессе культивирования клеток и вирусов используют ферментеры с перемешивающими устройствами, которые должны обеспечивать стерильность процесса и не допускать утечку экологически вредных продуктов. Ранее для герметизации перемешивающих валов в лабораторных ферментерах применяли герметичные магнитные муфты, имеющие малый передаваемый момент вращения, а в промышленных - торцовые механические уплотнения, работающие с утечкой герметизируемой среды. Магнито-жидкостные уплотнения (МЖУ), использующие для герметизации магнитную жидкость, относятся к бесконтактным щелевым уплотнениям, в которых магнитная жидкость удерживается магнитным полем в рабочих зазорах между сопрягаемыми деталями. МЖУ имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционными уплотнениями: обеспечивают практически полную герметичность, что особенно важно при герметизации объемов с экологически вредными средами, утечки которых недопустимы; выдерживают многократную стерилизацию перегретым паром при температуре до 135 °С и перепаде давлений до 3 Ати, а также опрессовку в статическом режиме перепадом давлений 4,5 Ати; не выделяют продуктов износа и исключают проникновение посторонней биофлоры; надежны в работе – время работы до первого отказа составляет 5 – 10 лет; не требуют постоянного обслуживания и обладают малыми собственными потерями на трение.

В ФГУП СКТБ «Полус» разработаны МЖУ для лабораторных ферментеров с объемом 0,01...0,02 м³ (рис. 1 – 3), которые прошли всесторонние испытания на стерильность, герметичность, нейтральность по отношению к различным вирусам и клеткам и рекомендованы к применению в биологической промышленности. Конструкция МЖУ автономна и содержит (см. рис. 1) корпус 1, вал 5, установленный на двух подшипниках 4, полюсные приставки, выполненные в виде втулки 2 с двумя или более кольцевыми проточками на внешней поверхности, в которые установлены постоянные магниты 3 [1]. Концентраторы магнитного поля б выполнены на поверхности вала 5 или на внутренней поверхности втулки 2. Зазор между втулкой и валом заполнен магнитной жидкостью 7, образующей кольцевые барьеры на каждом концентраторе магнитного поля 2. Статические зазоры между корпусом 1 и втулкой 2 герметизированы с прокладкой 8. Если вал выполнен из немагнитопроводного материала, то на вал 5 под втулкой 2 устанавливается магнитопроводная цилиндрическая насадка, на внешней поверхности которой выполнены концентраторы магнитного поля. В другом варианте конструкции МЖУ с немагнитопроводным валом (рис. 2) в корпусе 1 на подшипниках 4 устанавливается полый цилиндр 11 с размещенной в нем втулкой 2, герметично соединенный с валом через прокладку 12 и охватывающий магнитопроводную цилиндрическую насадку 9, установленную герметично в корпусе 1 соосно втулке 2 [1].

МЖУ работает следующим образом. Основные магнитные потоки от постоянных магнитов 3, установленных в каждую кольцевую проточку на внешней поверхности втулки 2, разветвляются на две составляющие - рабочие потоки (Φ_1, Φ_2, Φ_3), проходящие через рабочий зазор между втулкой 2 и валом 5, и паразитные потоки ($\Phi_{10}, \Phi_{20}, \Phi_{30}$), проходящие через тело втулки под кольцевой проточкой. Рабочие магнитные потоки обеспечивают требуемую величину магнитного поля, необходимую для удерживания магнитной жидкости в рабочем зазоре. Магнитная жидкость 7 под действием рабочих магнитных потоков образует кольцевые магнитожидкостные барьеры над каждым концентратором магнитного поля б, которые удерживают действующий перепад давлений. При этом критический перепад давлений (максимальный перепад давлений, удерживаемый МЖУ) пропорционален количеству концентраторов и величине магнитного поля. Паразитные потоки не участвуют в удерживании действующего перепада давлений, поэтому их стремятся уменьшить. Для этого толщину тела втулки под кольцевой проточкой выбирают наименьшей так, чтобы тело втулки в этом месте находилось в состоянии магнитного насыщения. В этом случае величина паразитного потока составляет 10-15% от рабочего потока, что не оказывает существенного отрицательного влияния на критический перепад давлений. Выполнение полюсных приставок в виде втулки позволяет обеспечить большую равномерность по окружности рабочего зазора между внутренней поверхностью втулки и концентраторами магнитного поля, поскольку при этом увеличивается длина ба-

зовой поверхности втулки, по которой она устанавливается в корпусе. Это приводит к тому, что критический перепад давлений предлагаемой конструкции на 20-30% выше, чем у обычной при одних и тех же габаритных размерах. Кроме того, в предлагаемой конструкции необходима только одна прокладка для герметизации статических зазоров между втулкой и корпусом, что повышает надежность уплотнения в целом.

В другом варианте конструкции МЖУ с немагнитопроводным валом (см. рис. 2) обеспечивается еще большая равномерность по окружности рабочего зазора благодаря отсутствию консольной установки втулки 2 относительно подшипников 4, а также возможности технологического исключения погрешности сопряжения корпуса 1 и магнитопроводной цилиндрической насадки 9, которая обеспечивается финишной обработкой посадочных поверхностей корпуса 1 и обцентраторов магнитного поля 6 после сборки системы "корпус-цилиндрическая насадка". При этом критический перепад давлений этой конструкции МЖУ на 30-40% выше, чем у обычной конструкции при одних и тех же габаритных размерах. Увеличение равномерности рабочего зазора и критического перепада давлений позволяет повысить стабильность рабочих характеристик МЖУ во времени, а соответственно их надежность и долговечность. По отзывам предприятий, использующих лабораторные ферментеры с МЖУ, отказы МЖУ связаны в основном с выработкой ресурса подшипников качения. Нароботка на ресурс до первого отказа составляет 8 - 10 лет.

В ФГУП СКТЬ «Полус» разработаны МЖУ для промышленных ферментеров с рабочим объемом 0,025...2 м³ (рис. 4, 5), опытная партия которых в количестве 100 шт. прошла длительные испытания в условиях промышленного производства вакцин. Особенностью этих уплотнений является возможность работы при больших радиальных биениях вала. МЖУ содержит магнитный узел, включающий (см. рис. 4) постоянный магнит 5 и полюсные наконечники 1 [2]. Магнитный узел установлен на вращающейся части 4 составного корпуса. Промежуточная втулка 11 жестко установлена в неподвижной части 3 составного корпуса. Возможно и обратное расположение деталей, т.е. установка магнитного узла на неподвижной части составного корпуса, а промежуточной втулки - на вращающейся части. Уплотняемый зазор, образованный полюсными наконечниками 1 и промежуточной втулкой 11, заполнен магнитной жидкостью 10. Для повышения эффективности работы магнитного узла на поверхности полюсных наконечников или промежуточной втулки выполнены кольцевые канавки. Вращающаяся и неподвижная части составного корпуса соединены через подшипниковую опору 2, обеспечивающую постоянство уплотняемого зазора. Вращающаяся часть корпуса соединена с валом 8 втулкой вала 6. Места их соединений уплотнены эластичными кольцами 7 и 9, обеспечивающими возможность радиально-угловых перемещений этих деталей относительно друг друга. МЖУ присоединено к уплотняемому ферментеру 14 через фланец 13. Корпус 3 МЖУ может также иметь возможность ради-

ально-угловых перемещений относительно фланца 13 за счет эластичного кольца 12.

МЖУ работает следующим образом. Вращение от вала 8 за счет силы трения колец 7 и 9 через втулку вала 6 передается вращающейся части 4 составного корпуса и установленному в ней магнитному узлу, состоящему из полюсных наконечников 1 и постоянного магнита 5. Магнитное поле, создаваемое магнитным узлом в рабочем зазоре МЖУ, образованном вращающимися полюсными наконечниками 1 и неподвижной промежуточной втулкой 11, удерживает в нем магнитную жидкость 10, тем самым обеспечивая его герметизацию. Выполнение корпуса составным и установка подшипниковой опоры 2 между его составными частями обеспечивает равномерность рабочего зазора, заполненного магнитной жидкостью, по окружности промежуточной втулки 11. А установка подшипниковой опоры 2 на наружной поверхности магнитного узла симметрично относительно полюсных наконечников 1, во-первых, позволяет исключить неблагоприятное воздействие на нее уплотняемой среды и, во-вторых, максимально снизить влияние собственного боя подшипниковой опоры на равномерность рабочего зазора МЖУ, что позволяет получить достаточную точность уплотняемого зазора, используя одну подшипниковую опору вместо традиционных двух. Рассмотрим работу уплотнения при биении вала. Компенсация биений вала происходит за счет нежесткого соединения втулки вала 6 с валом 8 и вращающейся частью 4 корпуса МЖУ. Пусть первоначально цилиндрические оси вала 8, втулки вала 6, промежуточной втулки 11 и полюсных наконечников 1 совпадают и образуют базовую ось. При биении вала ось вала отклоняется от базовой оси на угол α под воздействием радиальной механической нагрузки. Поскольку втулка вала 6 имеет возможность радиальных и угловых перемещений, то ее ось также отклоняется от базовой на угол α . При этом механическая нагрузка практически не передается на вращающуюся часть 4 составного корпуса МЖУ и соответственно на подшипниковую опору 2, что облегчает работу подшипниковой опоры и увеличивает ее ресурс работы. Таким образом, втулка вала, передавая вращательное движение от вала к подвижной части составного корпуса, качается вслед за биениями вала и предотвращает воздействие радиальной механической нагрузки от биений вала на подшипниковую опору МЖУ. Следует отметить, что при качении втулки вала 6 герметичность ее соединения с валом 8 и вращающейся частью 4 составного корпуса не нарушается благодаря тому, что обжатие колец 7 и 9, отвечающее за герметичность соединения, остается при этом практически неизменным. Если биение превысит некоторую допустимую величину, то необходимо дополнительно сделать соединение фланца 13 с неподвижной частью 3 корпуса МЖУ с возможностью радиальных и угловых перемещений за счет эластичного кольца 12. При этом составной корпус будет качаться вслед за биениями вала, осуществляя дополнительную компенсацию биений. При использовании предложен-

ной схемы компенсации биений подшипниковая опора 2 остается практически ненагруженной. Применение вышеприведенной конструкции позволило значительно повысить надежность МЖУ, работающих при сильном биении вала.

Результаты более чем десятилетней эксплуатации показали, что МЖУ для промышленных ферментеров соответствуют требованиям биологической промышленности. Нарботка на ресурс до первого отказа составляет 4 - 6 лет. Применение МЖУ позволило увеличить надежность сохранения стерильности продукта, повысить производительность труда и уменьшить брак выпускаемой продукции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Михалев Ю.О., Лысенков С.Г. Патент РФ № 2219400. Магнитожидкостное уплотнение. Оubl. Бюл. № 35, 2003.
2. Михалев Ю.О., Лысенков С.Г. Патент РФ № 2205309. Магнитожидкостное уплотнение. Оubl. Бюл. № 15, 2003.

ИНЕРЦИОННЫЙ МАССОВЫЙ РАСХОДОМЕР ДЛЯ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Майоров Е.В., Онищук В.А.,

Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН,
Москва, 119991, ул. Косыгина, д. 4, Е – mail: sal@deom.chph.ras.ru

Среди большого числа типов измерителей расходов протекающих жидкостей и газов существует сравнительно узкий класс приборов, измеряющих массовые расходы, в которых, как правило, и заинтересован конечный потребитель. В этот класс попадают приборы измеряющие:

- колебаний специальным образом завихрённых потоков;
- деформации температурного поля подогреваемого извне трубопровода и омываемого измеряемой средой изнутри;
- гироскопических моментов, возникающих на двигающихся участках трубопроводов, или инерционных моментов (или усилия Кориолиса) на вращающихся в измеряемом потоке турбинах (или роторах с радиальными каналами).

В настоящей работе авторы предлагают новый способ измерения плотности-расхода жидкости, не встречавшийся им ранее. Исходя из существа процессов, происходящих в предлагаемом идеальном измерителе, его можно отнести к классу массовых инерциальных расходомеров, считая при этом, что он наделён особенностями резко отличающих его от других представителей этого класса.

По сути измерение плотности-расхода жидкости сводится к:

- введению в измеряемую жидкость переменного, осе симметричного импульса силы, направленного перпендикулярно её распространению, что приводит к изменению количества движения протекающей жидкости в направлении её распространения на участке трубопровода, где этот импульс вводится;
- измерению переменного перепада давлений на этом участке трубопровода, причиной появления которого являются возникающие при этом осевые инерционные силы движущихся масс жидкости.

Показано, что изменение гидродинамического давления, вызванного этим воздействием, пропорционально массовому расходу жидкости.

Измеритель состоит из трёх функционально законченных узлов:

- корпус с датчиками давления и приспособлением для возмущения протекающей через прибор (или покоящейся в нём) жидкости – механическая часть;
- возбудитель - электромеханическая часть;

- преобразователь информации – электронная часть, формирующая выходной сигнал.

Датчики давления, входящие в состав прибора и измеряющие это изменение давления, являются готовым и хорошо отработанным узлом, широко выпускаемым промышленностью, в том числе отечественной.

Положительными качествами этого прибора являются:

- отсутствие вращающихся деталей в измеряемом потоке (в отличие от турбо расходомеров), что позволяет надеяться на высокую надёжность прибора в целом;
- присущий этой схеме переменный во времени выходной сигнал, позволяет контролировать исправность (формировать сигнал исправности) прибора даже при отсутствии фактического расхода - фактор, важный в авиационной и космической технике;
- содержащаяся в выходном сигнале информация о плотности измеряемой среды, позволяет использовать этот прибор просто как измеритель плотности протекающих сред и как следствие, при необходимости, как измеритель объёмов протекающих сред в том числе сред, обладающих магнитными свойствами;
- возможность увеличения масштабов установки до таких, при которых производится измерение масс жидкостей или газов, протекающих по трубопроводам большого диаметра (до диаметров равных 1600 мм.);

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В СМАЗКАХ

Сизов А.П.

Ивановская государственная сельскохозяйственная академия
153012, г.Иваново, ул. Советская, 45. Факс (0932)32-81-44

Топорова Е.А.

Ивановская государственная сельскохозяйственная академия
153012, г.Иваново, ул. Советская, 45. Факс (0932)32-81-44



Сизов Александр Павлович в 1966 году закончил Ивановский энергетический институт. С 1966 по 1977 годы работал на кафедре ИЭИ «Электрические машины и аппараты», где защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата технических наук по теме: «Разработка и исследование термостойких магнитных жидкостей». С 1992 года является зав.кафедрой «Механизация и электрификация сельского хозяйства» ИГСХА. В 1995 году защитил диссертацию на соискание учёной степени доктора технических наук по теме: «Повышение надёжности узлов машин с использованием магнитных жидкостей», присвоено учёное звание профессора. В 1999 году был назначен на должность проректора по НЭР ИГСХА. Имеет более 120 научных публикаций, 40 авторских свидетельств на изобретения и патентов, является автором монографии «Магнитные жидкости в машиностроении», ряда метод. разработок. Результаты научных исследований Сизова А.П. внедрены в практику и дали экономический эффект. В настоящее время является зав. кафедрой «Механизация и электрификация сельского хозяйства» ИГСХА., доктором технических наук, профессором.



Топорова Ева Александровна в 1999 году закончила Ивановскую государственную текстильную академию. С 2000 по 2003 г. обучалась в очной аспирантуре кафедры «Технология автоматизированного машиностроения» ИГЭУ. В 2004 г. защитила диссертацию на соискание учёной степени кандидата технических наук по теме: «Разработка смазочной композиции для узла трения «кольцо – бегунок» кольцевой прядильной машины». Имеет 5 научных публикаций, 2 патента на изобретения. В настоящее время является ассистентом кафедры. «Техническая механика» ИГСХА, кандидатом технических наук.

В различных узлах и устройствах используются пары трения типа «втулка – стержень», в которых стержень выполняет возвратно-поступательное движение с небольшой частотой и ограниченным ходом. К таким устройствам относятся предохранительные муфты самоостанова кольцепрядильных машин. Основное требование, которое предъявляется к этому устройству – плавность перемещения стержня при низких значениях трибологических параметров. Для обеспечения существования такого режима, необходимо в зазор между втулкой и стержнем вводить смазку, обладающую малой вязкостью и способную длительно сохраняться на

поверхностях трения, что зависит от адгезионной, а значит и адсорбционной способности смазочного материала к твёрдой поверхности. Для увеличения адсорбционной активности смазки, в её состав вводят ПАВ. Исследования показали [1], что количество вводимого ПАВ обычно составляет не более 3% массы. Энергия взаимодействия молекул ПАВ с металлической поверхностью может быть увеличена, если в смазку ввести ферромагнитные частицы, окружённые слоем ПАВ. При этом, вязкость магнитной жидкости должна приближаться к вязкости базовой среды, на основе которой она приготовлена. Такой средой может быть, например, минеральное масло И-5.

Целесообразность введения МЖ в состав смазок для увеличения их адгезионных свойств определяется, наряду с другими факторами, магнитными свойствами контактирующих тел трения. В этом случае, взаимодействие ПАВ с поверхностью металла происходит за счёт физической адсорбции и за счёт взаимодействия ферромагнитных частиц с этой же поверхностью. Этот принцип реализован при создании магнитовосприимчивой смазочной композиции, на состав и использование которой получен патент № 2215776.

Магнитная энергия взаимодействия магнитной частицы, окружённой слоем ПАВ с поверхностью может быть определена как [2]:

$$W_{y\partial} = -\frac{m^2}{16\pi\mu_0 (r+t_{об.})^3} \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_2 + \mu_1} \right); \quad (1)$$

где m – магнитный момент феррочастицы;

r – радиус феррочастицы;

$t_{об.}$ – толщина адсорбционной оболочки;

μ_2 – магнитная проницаемость материала поверхности;

μ_1 – магнитная проницаемость материала феррочастиц.

Необходимо также учитывать, что при взаимодействии феррочастиц с поверхностью происходит их перераспределение на микронеровностях поверхности. Процесс перераспределения концентрации феррочастиц C_v можно описать формулой Больцмана:

$$C_v = C_{v0} \exp\left(-\frac{U}{KT}\right); \quad (2)$$

где C_{v0} – начальная концентрация феррочастиц;

U – потенциальная энергия частицы во внешнем магнитном поле.

В результате деформации адсорбционных оболочек вблизи микронеровностей поверхности, молекулы ПАВ, возможно, адсорбируются на них, при этом толщина адсорбционной оболочки уменьшается. Процесс высвобождения молекул ПАВ с феррочастиц и переход их на поверхности трения будет зависеть от адсорбционной способности ПАВ.

Предварительные испытания смазок, содержащих в себе ПАВ и ферромагнитные частицы в производственных условиях, показали, что они значительно эффективнее обычных смазок и смазок, включающих только поверхностно-активные присадки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Топорова Е.А. Разработка смазочной композиции для узла трения «кольцо – бегунок» кольцевой прядильной машины. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук. – Иваново: ОМТ МИБИФ, 2004. – 19 с.
2. Магнитные жидкости в машиностроении / Д.В. Орлов, Ю.О. Михалёв, Н.К. Мышкин и др.: Под общ. ред. Д.В. Орлова, В.В. Подгоркова. – М.: «Машиностроение»; 1993. – 272 с.

УПРАВЛЕНИЕ ФОРМОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ДВУХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Циммерманн К., Зейдис И.

Технический университет Ильменау, PF 10 05 65, 98684 Ilmenau

E-mail: klaus.zimmermann|igor.zeidis@tu-ilmenau.de

Налетова В.А., Бачурин В.Е.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

119992, Москва, Ленинские горы. E-mail: naletova@imec.msu.ru

Турков В.А.

НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова

119192, Москва, Мичуринский пр. д.1. E-mail: turkov@imec.msu.ru

Циммерманн Клаус – профессор, доктор наук, руководитель специальности "техническая механика" факультета инженерной механики Технического университета Ильменау.

Зейдис Игорь – доктор наук, работает на факультете инженерной механики Технического университета Ильменау.

Налетова Вера Арсеньевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры гидромеханики механико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Имеет более 120 публикаций. Научно-исследовательская работа в области гидромеханики магнитных жидкостей поддерживалась грантами РФФИ.

Турков Владимир Андреевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химической гидродинамики НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова.

Бачурин Владимир Евгеньевич – студент механико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Введение. Исследуется возможность создания движения намагничивающейся жидкости с помощью магнитного поля. В работе [1] было рассмотрено движение слоя вязкой жидкости из-за волнообразного движения ограничивающих непроницаемых стенок. В [2] было рассмотрено аналогичное движение с учетом влияния соседнего слоя другой вязкой жидкости. В [3,4] исследовалось поведение пленки магнитной жидкости на вращающемся горизонтальном диске в неоднородном магнитном поле. В [5] экспериментально исследовано движение слоя магнитной жидкости в бегущем магнитном поле. Теоретическое исследование в этой работе было проведено в рамках модели идеальной жидкости. В [6,7] движение слоя несжимаемой магнитной жидкости на твердой подложке, вызываемое неоднородным магнитным полем, исследуется в рамках модели вязкой жидкости. Определяются напряженность магнитного поля, создающего заданную форму поверхности (бегущую синус-

соидальную волну малой и конечной амплитуд). Движением окружающей среды над свободной поверхностью в [6,7] пренебрегалось. В данной работе ставится задача о двухслойном течении вязких жидкостей, имеющих разные магнитные свойства. Целью работы является упрощение исходных уравнений и исследование возможности создания заданной формы поверхности раздела двух слоев намагничивающихся жидкостей с помощью магнитного поля.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (проекты 02-01-694, 02-01-00613) и гранта НШ-1481.2003.1.

Постановка задачи. Рассматривается плоское двухслойное течение несжимаемых вязких магнитных жидкостей между двумя горизонтальными твердыми плоскостями в неоднородном магнитном поле. Индексы 1 и 2 используются для обозначения параметров жидкостей в первом и втором слоях (рис. 1). Магнитные проницаемости магнитных жидкостей μ_1 и μ_2 предполагаются постоянными, d_1, d_2 – невозмущенные толщины слоев. Гравитация не учитывается, температура считается постоянной. Система уравнений состоит из уравнения неразрывности и уравнения Навье-Стокса для каждого слоя:

$$\operatorname{div} v_i = 0, \quad \rho_i \frac{dv_i}{dt} = -\operatorname{grad} p_i + \eta_i \Delta v_i, \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

Здесь $v_i = (u_i, w_i)$, ρ_i и p_i – скорость, плотность и давление жидкостей, η_i – динамическая вязкость. На твердых границах $z = 0$ и $z = d_1 + d_2$ выполняется условие прилипания $v_i = 0$. На границе раздела двух жидкостей $z = h(x, t)$ должны выполняться условия: $u_1 = u_2, w_1 = w_2, dh/dt = \partial h / \partial t + u \partial h / \partial x = w, (\mu_1 - \mu_2) / (8\pi) H^2 n + (p_1 - p_2)n + \{\tau_{ij} n^j e^i\}^2 = -2\sigma K n, 2K = \Delta h / \sqrt{(1 + (h'_x)^2)^3}$. Здесь τ_{ij} – компоненты тензора вязких напряжений, σ – поверхностное натяжение.

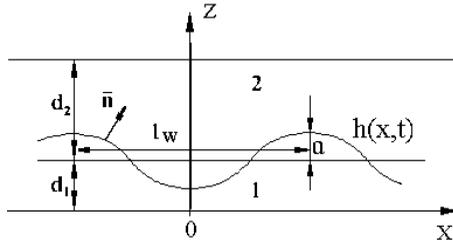


Рис. 1. Двухслойное течение намагничивающихся жидкостей

Длинноволновое приближение. Рассмотрим случай, когда движение вызывается неоднородным переменным во времени магнитным полем. Пусть l – характерная длина изменения параметров в пространстве, t_c – характерное время изменения параметров. Упростим исходные уравнения в длинноволновом приближении, когда $d_1/l = \varepsilon \ll 1$. Введем безразмерные переменные (верхний индекс * относится к размерным переменным): $x = x^*/l, z = z^*/d_1$,

$h = h^*/d_1$, $u_i = u_i^*/U_c$, $w_i = w_i^*/\varepsilon U_c$, $U_c = l/t_c$, $t = t^*/t_c$, $p_i = p_i^*/P_l$, $P_l = \eta_1 \omega / \varepsilon^2$, $H^2 = H^{*2}/P_l$, $Re = \rho_1 U_c d_1 / \eta_1$, $T = \sigma d / P l^2$. При $\varepsilon \ll 1$ решение будем искать в виде разложения в ряд по степеням ε : $A = A_0(x, z, t) + \varepsilon A_1(x, z, t) + \varepsilon^2 A_2(x, z, t) + \dots$ ($A = H, u, w, p$). В нулевом приближении по ε при $Re < 1$, $T = O(1)$, $Re \rho_2 n / \rho_1 < 1$, $Re \rho_2 / \rho_1 < 1$ безразмерные уравнения движения и граничные условия (здесь и далее индекс '0' опущен) имеют вид:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial w_i}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial p_i}{\partial x} + n_i \frac{\partial^2 u_i}{\partial z^2} = 0, \quad n_1 = 1, \quad n_2 = n, \quad p_i = p_i(x, t), \quad (2)$$

$$z = 0 : u_1 = w_1 = 0, \quad z = (d_1 + d_2) / d_1 : u_2 = w_2 = 0, \quad (3)$$

$$z = h : u_1 = u_2, \quad w_1 = w_2, \quad \frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} = w, \quad n = \frac{\eta_2}{\eta_1}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial u_1}{\partial z} = n \frac{\partial u_2}{\partial z}, \quad p_1 - p_2 = \gamma, \quad \gamma = -T \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{H^2}{8\pi} (\mu_2 - \mu_1)$$

Интегрируя упрощенную систему уравнений для первого и второго слоев жидкости (2) с учетом граничных условий (3), получаем выражения для скоростей, содержащие неизвестные функции A , B_1 , B_2 , B_3 . Разрешая систему уравнений относительно $A=A(x, t)$, $B_1=B_1(x, t)$, $B_2=B_2(x, t)$, $B_3=B_3(x, t)$, вытекающую из граничных условий, получим дифференциальное уравнение в частных производных для определения формы поверхности раздела, в которое входит градиент давления в первом слое $F = \partial p_1 / \partial x$, и обыкновенное дифференциальное уравнение для F :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(f_6 \frac{\partial \gamma}{\partial x} - f_7 F \right) = \frac{\partial}{\partial x} Q_1 = \frac{\partial}{\partial x} Q_2, \quad (5)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = g_2 F + g_1, \quad \gamma = -T \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{H^2}{8\pi} (\mu_2 - \mu_1) \quad (6)$$

Здесь f_i , g_i – известные функции от $h(x, t)$, $\partial h / \partial x$, $\partial \gamma / \partial x$, $\partial^2 \gamma / \partial x^2$, n , $L = (d_1 + d_2) / d_1$.

Бегущее магнитное поле. Рассмотрим случай движения жидкостей в бегущем магнитном поле: $H = H(k x^* - \omega t^*)$, при этом $l = l / k$, $t_c = l / \omega$. Будем искать решение в виде бегущей волны $h = h(\xi)$, $\xi = k x^* - \omega t^* = x - t$. При этом закон сохранения массы (5) интегрируется: $Q_i(\xi) = h(\xi) + C_{hi}$, $i = 1, 2$ (C_{hi} – константы). Система двух уравнений (5), (6) при этом упрощается:

$$F = \frac{h + C_{h1} - f_0 \frac{\partial \gamma}{\partial \xi}}{f_7}, \quad \frac{\partial F}{\partial x} = g_2 F + g_1 \quad (7)$$

Дифференцируя первое равенство и подставляя выражение для F во второе равенство, получим уравнение для $\partial \gamma / \partial \xi$: $f_8 \partial^2 \gamma / \partial \xi^2 = f_9 \partial \gamma / \partial \xi + f_{10}$

(f_8, f_9, f_{10} – функции от $f_i, i=1 \dots 7, C_{hi}, h$), которое затем интегрируется (C_0 – константа):

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \xi} = C e^g, \quad g = \int \frac{f_9}{f_8} d\xi, \quad C = \int \frac{f_{10} e^g}{f_8} d\xi + C_0 \quad (8)$$

Уравнение (8) является обыкновенным дифференциальным уравнением связывающее величину магнитного поля H с формой поверхности раздела h .

Синусоидальная бегущая волна. Предположим, что под действием магнитного поля создается синусоидальная бегущая волна на поверхности раздела двух жидкостей: $h = l + \delta \cos(\xi)$. В этом случае средний по периоду расход в первом и втором слоях запишется в виде: $Q_{i\text{midl}} = l + C_{hi}, i=1,2$. Пусть амплитуда синусоидальной волны мала ($\delta \ll l$). С точностью до слагаемых порядка δ^3 выпишем выражение для $\partial \gamma / \partial \xi$, содержащей градиент магнитного поля: $\partial \gamma / \partial x = M + M_2/2 + M_1 \cos(\xi) + M_2/2 \cos(2\xi)$. Можно показать, что условие ограниченности магнитного поля равносильно равенству: $M + M_2/2 = 0$. Из этого равенства определяется константа C_0 . Выражение для градиента давления $F = \partial p / \partial x$ связано с $\partial \gamma / \partial \xi$ формулой: $F = (h + C_{hi} - f_6 \partial \gamma / \partial \xi) / f_7$. Функция $\partial p / \partial \xi$ с точностью до δ^3 имеет вид $\partial p / \partial \xi = P + P_2/2 + P_1 \cos(\xi) + P_2/2 \cos(2\xi)$. Условие ограниченности давления: $P_1 + P_2/2 = 0$, позволяет определить C_{hi} и средний расход в первом слое $Q_{1\text{midl}} = l + C_{hi}$:

$$Q_{1\text{midl}} = \frac{3(2n^2 + 2L^2 n^2 - 3n^2 L + 11nL - 12L^2 n + 5L^3 n - 4n - 8L + 2 + 2L^4 - 8L^3 + 12L^2) \delta^2}{4(L-1)(n^2 L - n^2 + 2L^2 n - 4nL + 2n - 3L^2 + L^3 + 3L - 1)}$$

Нетрудно показать, что безразмерный средний расход во втором слое имеет вид: $Q_{2\text{midl}} = (L-1)^{-1} Q_{1\text{midl}} (L \rightarrow (L-1)/L, n \rightarrow l/n)$.

Амплитуда магнитного поля. Интегрируя уравнение (8), получим выражение для H^2 (с точностью до δ^2):

$$H^2 = 2G_0 \cos^2((\xi + \phi)/2), \quad G_0 = \frac{8\pi\delta \sqrt{(T^2 + M_{1d}^2)}}{|\mu_1 - \mu_2|},$$

$$M_{1d} = -\frac{3(L^4 + 4nL - 4L - 4L^3 + 4L^3 n + n^2 - 2n - 6L^2 n + 1 + 6L2)}{(1-n-2L+nL+L^2)(L^2-2L+1)}$$

Размерная амплитуда магнитного поля H_a^* магнитного поля связана с амплитудой поверхностной волны a формулой:

$$H_a^* = \sqrt{2G_0} \sqrt{\frac{\eta_1 \omega}{\varepsilon^2}} = 4 \sqrt{\frac{\pi a}{d_1 |\mu_1 - \mu_2|} \sqrt{\sigma^2 d_1^2 k^4 + M_{1d}^2} \frac{(\omega \eta)^2}{d_1^4 k^4}}$$

При некотором значении $k = k_{\min}$ размерная амплитуда магнитного поля H_a^* становится минимальной, $k_{\min}^4 = |M_{1d}| \eta \omega / \sigma d^3$.

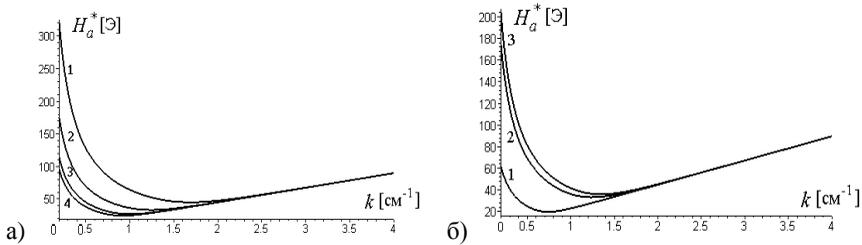


Рис. 2. Зависимость H_a^* от k : а) при разных L : 1 – $L=1.5$, 2 – $L=2$, 3 – $L=3$, 4 – $L=4$; б) при разных n : 1 – $n=0$, 2 – $n=1$, 3 – $n=2$.

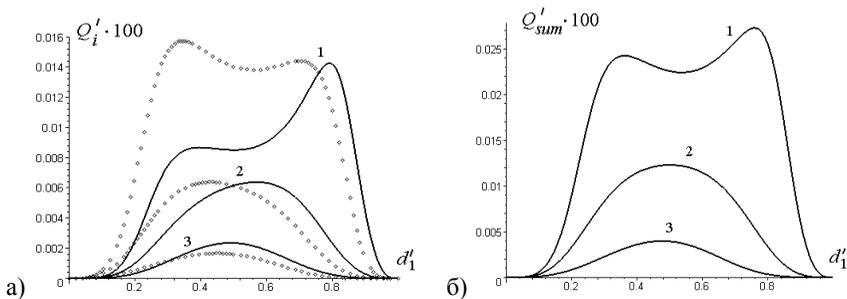


Рис. 3. Зависимости безразмерных приведенных расходов: а) в первом (сплошные линии) и втором слое (точки) $Q_i' = Q_i^*/(\omega(d_1 + d_2)/k)$, б) суммарного расхода $Q_{sum}' = Q_{sum}^*/(\omega(d_1 + d_2)/k)$ от $d_1' = 1/L$ при разных n : 1 – $n=0.1$, 2 – $n=1$, 3 – $n=5$.

На рис. 2 приведены зависимости H_a^* от k при различных L ($n=1$, $d_1=0.1$ см) и n ($d_1=0.1$ см, $L=2$) при $\sigma=100$ дин/см, $\omega=0.1$ сек⁻¹, $\eta_1=0.01$ П, $\delta=0.01/d_1$, $|\mu_1 - \mu_2|=0.1$. На рис. 3 приведены зависимости безразмерных приведенных расходов Q_i' , и суммарного расхода Q_{sum}' ($Q_{sum}^* = Q_1^* + Q_2^*$) от $d_1' = 1/L$ при $H_a^* = 7$ Э, $\sigma=100$ дин/см, $k = 1$ см⁻¹, $d_1 + d_2=0.2$ см, $\omega=0.5$ сек⁻¹, $\eta_1=0.01$ П и разных значениях n .

Выводы. Найдена связь амплитуд магнитного поля и генерируемой им поверхностной волны. Амплитуда магнитного поля достигает своего минимума при некотором значении длины поверхностной волны. При фиксированной амплитуде магнитного поля и всех прочих параметрах размерные расходы в обоих слоях стремятся к нулю при приближении границы раздела жидкостей к плоским границам и при увеличении отношения вязкости жидкости во втором слое к вязкости жидкости в первом слое.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. J.C. Burns, T. Parkes, Peristaltic motion // *J. Fluid Mech.*, 1967, v. 29 part 4, pp. 731- 743.
2. I. Zeidis, K. Zimmermann, Ein mathematisches Modell fur die peristaltische Bewegung als Grundlage fur das Design wurmartiger Mikroroboter // *Technische Mechanik*, 2000, v. 20, N 1, pp. 73-80.
3. V.A. Naletova, L.G. Kim, V.A. Turkov, Hydrodynamics of a horizontally rotating thin magnetizable liquid film // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, v. 149, pp. 162-164.
4. V.A. Naletova, V.A. Turkov, Film thickness discontinuity generation in a magnetic field // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, v. 201, pp. 346-349.
5. H. Kikura, T. Sawada, T. Tanahashi, L.S. Seo, Propagation of surface waves of magnetic fluid in traveling magnetic fields // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1990, v. 85, pp. 167-170.
6. K. Zimmermann, I. Zeidis, V.A. Naletova and V.A. Turkov, Waves on the surface of a magnetic fluid layer in a traveling magnetic field // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, v. 268, N 1-2, pp. 227 231.
7. K. Zimmermann, I. Zeidis, V.A. Naletova, V.A. Turkov, Traveling waves on a free surface of a magnetic fluid layer // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, (в печати).

АНАЛИЗ ПОЛОЖЕНИЯ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В РАБОЧЕМ ЗАЗОРЕ МАГНИТОЖИДКОСТНОГО ГЕРМЕТИЗАТОРА

Морозов Н.А., Страдомский Ю.И., Щелькалов Ю.Я.

Ивановский государственный энергетический университет,
Россия, Иваново, Факс: (0932) 385701, e-mail: stradomsky@em.ispu.ru



Морозов Николай Александрович, к.т.н., доцент кафедры «Электромеханика» ИГЭУ. Работает в ИГЭУ с декабря 1966 года. Имеет более 50 научных публикаций, в том числе 4 авторских свидетельства на изобретения. Область научных интересов - магнитожидкостные электромеханические устройства. Читает курс лекций «Магнитожидкостные электромеханические устройства». Научно-исследовательская работа поощрялась грантами Минобразования РФ.



Страдомский Юрий Иосифович, к.т.н., доцент кафедры «Электромеханика» ИГЭУ. Работает в ИГЭУ с 1965 года. Автор 105 научных публикаций, в том числе 32 статей, 15 авторских свидетельств, 4 статьи в иностранных журналах. С 1980 по 1989 годы работал в ПНИЛ ФГД в качестве заместителя научного руководителя, с 1980 по 1987 году был заведующим ПНИЛ ФГД. Читает ряд курсов по специализации «Магнитожидкостные электромеханические устройства». Научно-исследовательская работа поощрялась грантами Минобразования РФ.

Постановка задачи уточненного расчета магнитожидкостного герметизатора (МЖГ) всегда связана с рассмотрением положения магнитожидкостных пробок (МЖП) в рабочем зазоре, от которого зависят удерживаемый МЖГ перепад давлений, величина собственного момента сопротивления на валу, процессы теплоотдачи, старения магнитной жидкости (МЖ) и многое другое.

При анализе рассматривается классическая конструкция МЖГ, в которой рабочий зазор образован гладкой поверхностью вала, выполненного из магнитного материала, и внутренней поверхностью полюса, на котором имеются N зубцов специальной формы. Распределение магнитного поля в рабочем зазоре определяется его геометрией, м.д.с. источника поля и не зависит от положения МЖП. МЖ в рабочем зазоре находится в состоянии насыщения, имеет намагниченность M_s и малую магнитную проницаемость.

Одним из вариантов заполнения рабочего зазора МЖГ магнитной жидкостью является полное заполнение ею зазора. При отсутствии внешнего перепада давлений ($\Delta p = 0$) МЖ образует под полюсом единую МЖП. Рассмотрим поведение МЖ в зазоре при различных вариантах работы МЖГ.

При неподвижном вале ($n = 0$) по мере увеличения перепада давлений $\Delta p = p_1 - p_2$ весь объем МЖ смещается в сторону низкого давления. Величина удерживаемого перепада давлений при этом определяется как

$$\Delta p = \mu_0 M_S (H_1 - H_2), \quad (1)$$

где H_1 и H_2 - значения магнитной напряженности на свободных поверхностях МЖП соответственно со стороны высокого p_1 и низкого p_2 давлений. Критический (максимальный) удерживаемый перепад давлений $\Delta p_{кр}$ будет тогда, когда граница МЖП со стороны высокого давления достигнет максимальной напряженности H_{max1} , соответствующей минимальному зазору под первым зубцом

$$\Delta p = \mu_0 M_S (H_{max1} - H_2). \quad (2)$$

Если $\Delta p = \Delta p_{кр}$, то произойдет пробой МЖГ. При выравнивании давлений p_1 и p_2 ($\Delta p = 0$) МЖП возвратится в исходное положение.

Можно предположить, что при достаточно медленном увеличении Δp и ограниченном объеме газа со стороны высокого давления после пробоа МЖГ произойдет уменьшение перепада давлений Δp , что приведет к соотношению $\Delta p < \Delta p_{кр}$ и залечиванию МЖГ. При этом газовый канал за счет стягивания МЖ в минимальный зазор под действием магнитных сил разбивается на ряд газовых пузырьков. Они выталкиваются в область минимального магнитного поля между зубцами. При неоднократном пробое МЖГ будут возникать отдельные магнитожидкостные пробки под каждым зубцом полюса.

При вращении вала ($n > 0$) условия залечивания МЖП при ее пробое облегчаются в связи с перемещением МЖ, увлекаемой валом. Пусть в исходном состоянии зазор МЖГ полностью заполнен МЖ и внешний перепад давлений Δp медленно возрастает. Когда Δp превысит значение критического перепада давлений, удерживаемого одним зубцом

$$\Delta p_{кр.1} = \mu_0 M_S (H_{max} - H_{min}), \quad (3)$$

произойдет микропробой первого зубца. Здесь H_{max} и H_{min} - максимальное и минимальное значения напряженности поля под зубцом на гладкой поверхности вала. В результате действия на МЖ сил магнитных, вязкостных и поверхностного натяжения газовый канал под первым зубцом перекрывается и от него отделяется газовый пузырек, перемещающийся в межзубцовое пространство, где магнитное поле наиболее слабое. При действии Δp процесс многократно повторяется до образования кольцевого газового объема, отделяющего МЖП под первым зубцом от остального объема МЖ.

При перепаде давлений $\Delta p = \Delta p_{кр.1}$ МЖП под первым зубцом воспринимает весь перепад давлений, а оставшаяся МЖ не участвует в работе. Это соответствует критическому положению МЖП, когда ее свободные поверхности пересекают поверхность вала в минимальном зазоре (H_{max}) и в области

межзубцового пространства, где $H = H_{\min}$. Объем МЖ, ограниченный этими поверхностями, является оптимальным ($V_{\text{опт}}$). При избыточной заправке МЖ зазора под полюсом ее оптимальный объем образуется автоматически при пробое зубца за счет переноса избытка МЖ под действием магнитных сил к следующему зубцу.

При дальнейшем повышении давления до выполнения условия $\Delta p_{\text{кр}1} < \Delta p < 2\Delta p_{\text{кр}1}$ зубец 1 удерживает перепад $\Delta p_{\text{кр}1}$, а остальной перепад $\Delta p - \Delta p_{\text{кр}1}$ компенсируется оставшимся объемом МЖ. При перепаде $\Delta p = 2\Delta p_{\text{кр}1}$ образуется газовое пространство между зубцами 2 и 3, отделяющее МЖП под зубцом 2 от МЖ под следующими зубцами. Произвольному перепаду давлений, который удерживается полюсом МЖГ, соответствует следующее положение МЖ в зазоре. Под первым и последующими зубцами МЖП будут находиться в критическом положении. Количество этих зубцов равно целой части n от отношения $\Delta p / \Delta p_{\text{кр}1}$. Оставшаяся часть давления ($\Delta p - n \cdot \Delta p_{\text{кр}1}$) компенсируется сплошным объемом МЖ под остальными ($N - n$) зубцами. Давление между зубцами при этом распределяется согласно соотношению $p_{k, k+1} = p_1 - k \cdot \Delta p_{\text{кр}1}$ ($k = 1, 2, \dots, n - 1$).

Когда внешний перепад давлений уменьшается до нуля ($\Delta p = 0$), произойдет изменение характера распределения давления между зубцами. Если ранее давление от зубца 1 и далее линейно уменьшалось, то при сбросе давления максимальное его значение будет в средней части работавших зубцов. Оно линейно уменьшается к краям зоны работавших зубцов. Со стороны высокого давления МЖП под зубцами переходят в обратный критический режим, а со стороны низкого давления – практически сохраняют свой режим работы. Под средним из работавших зубцов МЖП занимает равновесное положение.

Возможна оптимальная заправка МЖГ магнитной жидкостью, когда под каждый зубец вносится ее оптимальный объем $V_{\text{опт}}$. При отсутствии перепада давлений МЖП относительно зубцов занимает положение, равновесное относительно действия магнитных сил. По мере увеличения перепада давлений происходит смещение пробок, их последовательными пробой и линейное распределение давления между зубцами, удерживающими этот перепад давлений. При сбросе перепада давлений до нуля возникает такое же распределение давления между зубцами, как и при избыточной заправке. Повторное увеличение перепада давлений до значений, меньших чем в предшествующем случае, приводит к сложному распределению давления между зубцами в зависимости от величины Δp . В этом распределении могут наблюдаться максимум и минимум, в которых МЖП находятся в равновесном положении относительно зубца.

Если перепад давлений, действующий на МЖГ, превышает критический перепад, удерживаемый полюсом, то в межполюсном пространстве создается зона повышенного давления с большим объемом газа. При сбросе перепада давлений до нуля этот газ действует на МЖП под зубцами в обратном

направлении. При малом числе зубцов МЖП под зубцами могут перейти в обратное критическое положение.

В процессе длительной эксплуатации МЖГ происходит старение МЖ, при котором удерживаемый зубцом критический перепад давлений снижается. Происходит постепенный выход из работы МЖП со стороны высокого давления и вступление в работу МЖП под зубцами, ранее не задействованными. В результате сложно определить количество работающих в каждый момент пробок и их положение под зубцами.

Таким образом, при длительной эксплуатации МЖГ, когда необходимо учитывать процессы старения МЖ, или при неоднократном изменении удерживаемого перепада давлений невозможно строго определить положение МЖ в рабочем зазоре МЖГ.

Оценку величины момента сопротивления, создаваемого МЖ, целесообразно производить при условии полного заполнения ею рабочего зазора МЖГ.

Отвод тепловой энергии, выделяющейся в МЖП, через вал хуже, чем через полюс. Поэтому при проведении тепловых расчетов необходимо учитывать объем заправленной МЖ. Тепловой режим МЖГ будет наиболее напряженным в случае его оптимальной заправки МЖ, т.к. при этом площадь контакта МЖП с поверхностью зубца минимальна.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГРАНИЦ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ГЕРМЕТИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ АДАПТИВНЫХ КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНЫХ СЕТОК

Казаков Ю.Б.

Ивановский государственный энергетический университет
153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34, факс: (0932)385701,
тел: (0932)385785; E-mail: elmash@em.ispu.ru



Казаков Юрий Борисович окончил Ивановский энергетический институт в 1976 г. (ныне ИГЭУ). В 2000 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук по теме "Численное моделирование и разработка конструкций электрических машин с учетом взаимного влияния физических полей". Имеет 160 научных публикации, в том числе 50 статей, авторское свидетельство, 2 патента РФ на изобретения. В настоящее время - профессор кафедры электромеханики ИГЭУ.

Положение и форма магнитной жидкости (МЖ) в магнитожидкостных устройствах зависят от внешних воздействий, параметров магнитного поля и часто заранее неизвестны. Так, если положение МЖ в зазоре магнитожидкостных герметизаторов (МЖГ) для критического перепада давления предсказуемо, то для иных перепадов давления конфигурация МЖ заранее неясна. Изменение перепада давления изменяет форму МЖ перераспределяет магнитные сопротивления в структуре МЖ и изменяет распределение магнитного поля. Результаты расчетов магнитных полей методом конечных элементов в одном из МЖГ без и при наличии МЖ с намагниченностью насыщения $M_s=46$ кА/м для критического положения МЖ приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты расчета магнитного поля МЖГ

Величина	Учет присутствия МЖ		Погрешность, %
	Да	Нет	
H_1 , А/м	250578 (100 %)	259554 (103,58 %)	+3,58
V_1 , Тл	0,368 (100 %)	0,326 (88,6 %)	-11,4
V'_1 , Тл	0,3149 (100 %)	0,326 (103,58 %)	+3,58
μ_1/μ_0 , о.е.	1,169 (100 %)	1 (85,5 %)	-14,5
H_2 , А/м	897005 (100 %)	925159 (103,14 %)	+3,14
V_2 , Тл	1,184 (100 %)	1,1626 (98,1 %)	-1,9
V'_2 , Тл	1,1272 (100 %)	1,1626 (103,14 %)	+3,14
μ_2/μ_0 , о.е.	1,051 (100 %)	1 (95,1 %)	-4,9
M_1 , А/м	42415 (100 %)	42537 (100,3 %)	+0,3
M_2 , А/м	45670 (100 %)	45770 (100,2 %)	+0,2

Здесь H_1 , B_1 , μ_1 , M_1 – напряженность и индукция магнитного поля, магнитная проницаемость и намагниченность МЖ у границы поверхности МЖ, обращенной к области с меньшим давлением; H_2 , B_2 , μ_2 , M_2 – напряженность и индукция магнитного поля, магнитная проницаемость и намагниченность МЖ у границы поверхности МЖ, обращенной к области с большим давлением; B'_1 , B'_2 – индукции магнитного поля в воздухе над границами поверхностей МЖ в областях с меньшим и большим давлениями соответственно.

Пренебрежение присутствием и конфигурацией МЖ приводит к погрешности расчета магнитного поля МЖГ. Так как удерживаемый перепад давления МЖГ определяется значениями H на разных границах МЖ, то погрешность в их определении приводит к погрешности расчета удерживаемого перепада давления. Без учета магнитных свойств МЖ с корректным заданием положения ее границ погрешность расчета удерживаемого перепада давления по результатам расчета магнитного поля может достигать 10 % и возрастает для высоконамагниченных МЖ.

Перепад давления действует между двумя любыми точками разных границ МЖ одинаковым образом, следовательно, напряженности магнитного поля во всех точках одной границы будут конкретными, но одинаковыми. На другой границе напряженности магнитного поля во всех точках этой границы будут другими, но также одинаковыми. С изменением перепада давления изменяются напряженности магнитного поля на границах МЖ и положения границ МЖ. Возникает ситуация, когда при заданном перепаде давления, не зная положение границ МЖ, невозможно корректно рассчитать магнитное поле и напряженности магнитного поля, а, не зная распределение поля, невозможно определить положение границ МЖ.

В этом случае целесообразно применение методов адаптации сеток. При их применении границы МЖ переопределяются по результатам расчета поля с изменением конфигурации конечно-элементной сетки и адаптируются к физическому решению задачи [1]. Под адаптивными сетками понимаются дискретные множества элементов, составляющих расчетную область и подстраивающихся под особенности решения исходной задачи [2]. В соответствии с характером изменений сеток в ходе расчетов их можно разделить на две группы: без изменения структуры сетки; с изменением структуры. Вторая группа используется для задач с большими формоизменениями границ тел. Сетки подразделяются на геометрически и динамически адаптивные. Геометрически адаптивные сетки подстраиваются под изменяющуюся геометрию тел, следят за изменяющимися границами раздела сред. Динамически адаптивные сетки подстраиваются под изменение физического решения задачи во времени. Применяются адаптивно-подвижные и адаптивно-встраивающиеся сетки. Адаптивно-подвижные сетки состоят из фиксированного числа узлов, которые по ходу решения перераспределяются из своего начального положения и собираются в зонах с большими изменениями искомой функции. Недостатком подвижных се-

ток является “конкурентная борьба” различных зон расчетной области за приобретение дополнительных элементов из фиксированного набора. Используются разные способы построения адаптивно-подвижных сеток: метод преобразования координат; вариационный метод; метод “пружинной аналогии”; метод “эквираспределения” и др. В методе преобразования координат вместо одной из них вводится новая координата, отражающая свойства решения. В вариационном методе построения адаптивных сеток минимизируется функционал, удовлетворяющий некоторым требованиям, предъявляемым к сеткам, например, может минимизироваться локальная погрешность аппроксимации. Метод “эквираспределения” узлов основан на принципе, согласно которому расстояние между узлами сетки вдоль координатных линий в физическом пространстве должно быть тем меньше, чем больше в этом направлении градиент функции. В методе “пружинной аналогии” считается, что узлы как бы связаны между собой пружинками, сила натяжения которых определяется градиентами выбранных функций. В частности такой подход приводит к тому, что произведение силы натяжения между узлами на расстояние между ними остается постоянным. С помощью использования адаптивно-встраиваемых сеток повышение точности достигается не перераспределением существующих узлов, а сгущением сетки путем локального “встраивания” более мелкой сетки в те же элементы, где имеют место большие градиенты функции. Адаптивно-подвижные сетки эффективны при применении в стационарных задачах, для которых наперед известны местоположения высокоградиентных зон. Применение адаптивно-подвижных сеток более экономично по времени счета по сравнению с адаптивно-встраивающимися сетками.

Можно указать два способа согласования алгоритма решения системы дифференциальных уравнений поля и уравнений построения адаптивной сетки. Первый предусматривает одновременный поиск, как решения исходных дифференциальных уравнений, так и распределения узлов расчетной сетки. В качестве неизвестных здесь выступают, в том числе, координаты узлов сетки. В результате преобразований получается система нелинейных алгебраических уравнений относительно текущих координат границ тел. При втором способе вычисления ведутся последовательно. Сначала на заданной сетке получают решение, затем по нему вычисляют новую конфигурацию сетки. В этом случае адаптация сеток осуществляется итерационно, используя информацию, полученную на основе предыдущего решения, для того чтобы повысить их качество в последующих расчетах.

Одной из задач при использовании адаптивных сеток является минимизация объема расчетов. Могут быть сформулированы две задачи: минимизация наибольшей ошибки численного решения при заданной густоте расчетной сетки (адаптивно-подвижные сетки) или минимизация числа элементов сетки при заданной точности решения (адаптивно-встраиваемые сетки). Обе задачи эквивалентны задаче обеспечения постоянства точности во всей области.

Процесс расчета МЖГ с незаданной границей поверхности МЖ при обеспечении заданного перепада давления ΔP_{3AD} с помощью адаптивных сеток может быть сформулирован как оптимизационная минимаксная процедура [3]. В таком процессе поиска в качестве параметров X_j выступают координаты (x_j, y_j) n узлов границ МЖ, а в качестве минимизируемой целевой функции

$$F = |\Delta P_{ТЕК} - \Delta P_{3AD}| = f(X_1, \dots, X_j, \dots, X_n),$$

где $\Delta P_{ТЕК}$ – перепад давления при текущем значении параметров. Любое изменение параметров конечно-элементной сетки вызывает ее перестроение по заданному алгоритму.

Координаты точек границы МЖ должны находиться по индукции на ней, определяемой заданным перепадом давления. Поэтому процесс нахождения поверхности МЖ можно представить как процесс поиска координат узлов конечно-элементной сетки, определяющих положение границ поверхности МЖ с заданной индукцией. В этом случае можно минимизировать отклонение распределения получаемой индукции от заданного закона ее распределения при изменении положения границы поверхности МЖ. Для независимо изменяемых координат n узлов границы МЖ, содержащей $(n-1)$ линейный элемент границы одинаковой длины, минимизируется сумма квадратов отклонений индукций в узлах границы от заданной индукции. Целевая функция имеет вид

$$F = \sum_{j=1}^n (B_j - B_{G.3AD})^2,$$

где B_j – текущая индукция границы МЖ, найденная из расчета магнитного поля; $B_{G.3AD}$ - заданное значение индукции на границе МЖ.

Для минимизации функции использован метод переменной метрики. Метод является адаптирующимся к поверхности целевой функции. Конечно-элементная сетка и результаты расчета поля на ней являются моделью для метода переменной метрики. Для каждой итерации адаптации сетки выполнялось несколько расчетов нелинейных магнитных полей МЖГ с разными пробными шагами по параметрам. В качестве начального положения границы МЖ на конечно-элементной сетке и, соответственно, стартовой точки оптимизации можно взять априорное, на взгляд пользователя, положение границы.

Для индукции на поверхности МЖ $B_{G3AD}=0,4$ Тл при априорно заданном начальном положении границы МЖ конечно-элементный расчет дал $B_{GСРЕД}=0,37$ Тл - среднее значение индукции в 4 узлах границы МЖ, то есть априорная граница имеет среднюю индукцию отличающуюся от заданной на величину $\delta(B_G) = -7,5$ %. Среднее квадратичное отклонением индукций участков границы от средней индукции составило $\sigma(B_G) = 0,15$ Тл. Значение целевой функции в стартовой точке составило $F=0,07159$ Тл². Начальный этап итерационного процесса адаптации параметров конечно-элементной сетки с нахождением поверхности МЖ показан на рис. 1. Для $B_{G3AD}=0,4$ Тл априорно заданное начальное положение границы МЖ является близким окончатель-

ному положению границы в результате адаптации сетки. Итерационный процесс адаптации устойчивый и достаточно гладкий. В процессе минимизации целевой функции было выполнено $N_{ИТЕР}=38$ итераций метода переменной метрики при $N_{КЭ}=717$ перестроений конечно-элементной сетки и соответствующих расчетов нелинейного магнитного поля. В результате получена такая конфигурации сетки и соответствующее положение границы МЖ, при которых $V_{ГСРЕД}=0,3993$ Тл, $\delta(B_G)=-0,175\%$, $\sigma(B_G)=2,5 \cdot 10^{-4}$ Тл, $F=5,7 \cdot 10^{-7}$ Тл².

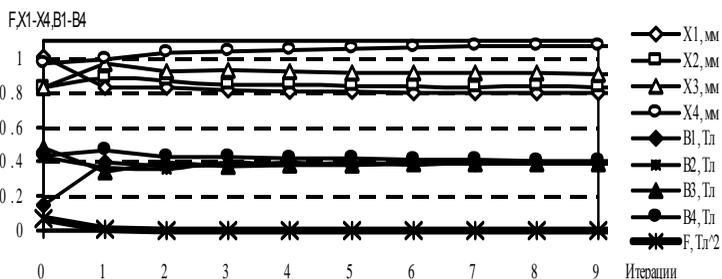


Рис. 1. Итерационный процесс адаптации параметров конечно-элементной сетки с нахождением положения границы МЖ при $V_{ГЗАД}=0,4$ Тл

Для $V_{ГЗАД}=0,8$ Тл итерационный процесс адаптации параметров конечно-элементной сетки с нахождением положения границы поверхности МЖ при более удаленном априорно заданном начальном положении границы МЖ не столь гладкий и устойчивый, как при $V_{ГЗАД}=0,4$ Тл. В табл. 2 приведены результаты адаптации конечно-элементной сетки для разных индукций на границе МЖ.

Таблица 2.

Результаты адаптации сетки к изменению индукции на поверхности МЖ

Величина	Параметры начальной сетки			Параметры адаптированной сетки		
	0,4	0,6	0,8	0,4	0,6	0,8
$V_{ГЗАД}$, Тл	0,4	0,6	0,8	0,4	0,6	0,8
X1, мм	1,0061	0,8242	0,8061	0,7784	0,4747	0,1500
X2, мм	0,8318	0,8278	0,8259	0,8126	0,5139	0,1707
X3, мм	0,8294	0,8365	0,8589	0,8929	0,6092	0,2080
X4, мм	0,9689	0,9689	0,9689	1,0740	0,8555	0,3353
$N_{ИТЕР}$	-	-	-	38	18	10
$N_{КЭ}$	-	-	-	717	201	116
$V_{ГСРЕД}$, Тл	0,3704	0,3823	0,3970	0,3993	0,6115	0,8240
$\delta(B_G)$, %	-7,5	-36,33	-50,38	-0,175	1,83	3,0
$\sigma(B_G)$, Тл	1,5E-1	9,2E-2	6,1E-2	2,5E-4	1,3E-2	4,3E-2
F, Тл ²	0,072	0,245	0,663	5,7E-7	1,8E-3	7,9E-3

Чем дальше отстоит априорно заданное начальное положение границы от действительного и чем выше градиенты поля на границе МЖ (выше индукция), тем сложнее процесс адаптации конечно-элементной сетки к физическому решению – грубее показатели найденного положения границы (δ , σ , F). На рис. 2 приведен фрагмент МЖГ с областью МЖ. Показаны положения границ МЖ при $V_{ГЗ\Delta Д}=0,4, 0,6$ и $0,8$ Тл, рассчитанные с использованием адаптивной конечно-элементной сетки.

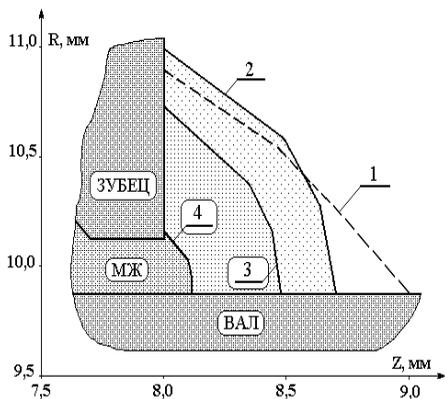


Рис. 2. Положение границы МЖ:

1 – априорно заданная начальная граница МЖ;
 2 – граница МЖ на адаптированной сетке при $V_{ГЗ\Delta Д}=0,4$ Тл; 3 – граница МЖ на адаптированной сетке при $V_{ГЗ\Delta Д}=0,6$ Тл; 4 – граница МЖ на адаптированной сетке при $V_{ГЗ\Delta Д}=0,8$ Тл

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белоцерковский О.М., Андрущенко В.А., Шевелев Ю.Д. Динамика пространственных вихревых течений в неоднородной атмосфере. Вычислительный эксперимент. – М.: “Янус-К”, 2000. – 456 с.
2. Гильманов А.Н. Методы адаптивных сеток в задачах газовой динамики. – М.: Наука. ФИЗМАТЛИТ, 2000. – 248 с.
3. Казаков Ю.Б., Тихонов А.И., Щелькалов Ю.Я. Минимаксный подход к определению положения магнитной жидкости при заданном перепаде давления на полевых моделях. // Сборник научных трудов 8-ой международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. - Иваново, 1998. - С. 224-226.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОЖИДКОСТНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ

**Полунин В.М., Чистяков М.В., Эзирим К.У.,
Беседин А.Г., Пауков В.М.**

Курский государственный технический университет
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94. Tel: (0712) 51-65-64;
E-mail: polunin_vm@hotmail.com



Полунин Вячеслав Михайлович окончил физический факультет ЛГУ. С 1964 по 1967 г.г. – зав. лабораторией “Физика моря” в ДВГУ, с 1967 по 1970 г.г. аспирант ЛГУ. С 1974 г. по настоящее время работает в КГТУ, с 1981 г. зав. кафедрой физики. В 1990 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по теме “Акустические эффекты в неэлектропроводных магнитных жидкостях”. В 1991 г. присвоено ученое звание профессор кафедры физики. Автор более 160 научных публикаций, под его руководством защитили кандидатские диссертации 7 аспирантов. Является зам. Председателя диссертационного совета, Председатель регионального отделения РАО.



Пауков Владимир Митрофанович окончил физико-математический факультет Курского государственного педагогического института в 1989 г. С 1991 по 1995 г.г. аспирант КГТУ. В настоящее время работает зав. лабораторией кафедры физики КГТУ. Занимается исследованием физических свойств источников упругих колебаний на основе магнитных жидкостей. Является соавтором 18 научных публикаций.



Чистяков Михаил Владимирович окончил инженерно - строительный факультет Курского государственного технического университета в 2002 г. по специальности “Водоснабжение и водоотведение”. С 2002 г. аспирант КурскГТУ. Имеет 4 научных публикации по акустическим свойствам магнитных жидкостей.



Беседин Александр Геннадиевич, окончил Курский государственный педагогический университет в 1997 году по специальности «физика и информатика». С 1997 года и по 2000 год обучался в аспирантуре КГТУ. В 2002 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме: «Исследование физической природы акустомагнитного эффекта у основания магнитожидкостного цилиндра» Является соавтором 15 научных публикаций по упругим свойствам магнитных жидкостей. В настоящее время работает ст. преподавателем на кафедре физики КГТУ.



Кенет Эзирим Угонна студент приборостроительного факультета Курского государственного технического университета. Принимал участие в международной конференции среди студентов и школьников “Старт в науку”.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования акустомагнитного эффекта (АМЭ) в магнитной жидкости (МЖ) [1,2] на установке с вращающимся магнитным полем. Схема опыта по изучению АМЭ показана на рис.1.

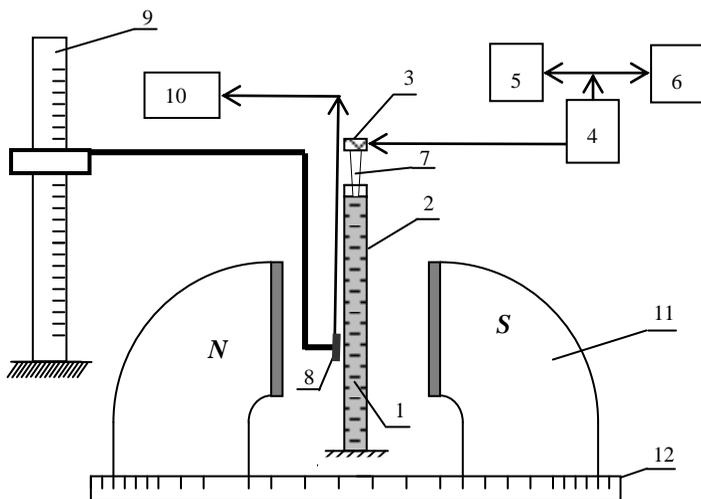


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Магнитная жидкость 1 заполняет стеклянную трубку 2. Трубка расположена вертикально. Источником звуковых колебаний (излучателем) является пьезоэлектрическая пластинка 3, на которую подается переменное электрическое напряжение заданной частоты ν от генератора 4. Резонансная частота пьезопластинки 2МГц, диапазон исследуемых частот 20 – 70 кГц. Частота измерялась частотомером 5, а напряжение вольтметром 6. Упругие волны через волновод 7 распространяются в МЖ. Катушка индуктивности 8 находится в непосредственной близости от внешней поверхности трубки с воздушным зазором. Катушка жестко связана с кинематическим узлом катетометра 9. Ее перемещение вдоль столбика магнитной жидкости на расстояние до 30 см фиксируется с точностью 0,01 мм. Переменная ЭДС с катушки индуктивности поступает на вход осциллографа 10. Источником магнитного поля служит по-

стоянный магнит 11, установленный перпендикулярно оси трубки на вращающейся платформе 12.

Получим соотношение, описывающее зависимость амплитуды АМЭ от угла φ (рис.2), на основе модели, в которой рамка округлой формы вплотную прилегает к поверхности трубки.

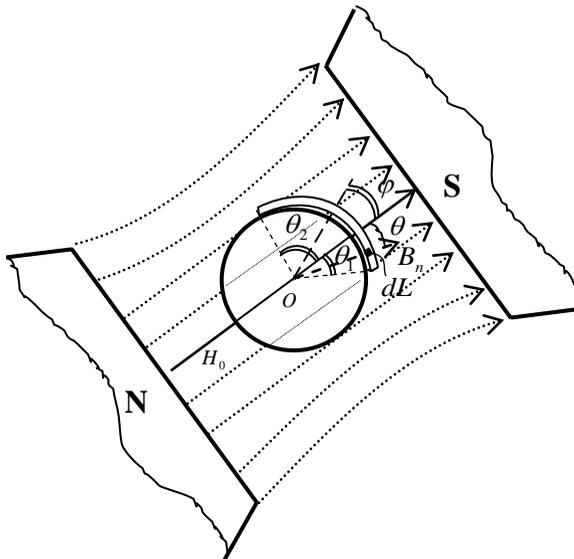


Рис. 2. Схема задачи

При статической деформации (трубка абсолютно жесткая) жидкостного столбика:

$$M = M_0 + \delta M ;$$

$$B = \mu_0 [H_0 - N \cdot (M_0 + \delta M) + M_0 + \delta M],$$

где B - индукция внутри трубки, μ_0 - магнитная постоянная, H_0 - напряженность внешнего поля, N - размагничивающий фактор, M_0 - намагниченность, δM - намагниченность жидкости.

Тогда

$$\delta B = \mu_0 (\delta M - N \delta M) = \mu_0 (1 - N) \delta M .$$

В данном случае $N = 0,5$. В силу постоянства нормальной составляющей индукции на границе магнетиков имеем:

$$\delta B_n^{(i)} = \delta B_n^{(e)},$$

где $\delta B_n^{(e)}$ - нормальная составляющая приращения индукции на поверхности рамки.

$$\delta B_n^{(e)} = \delta B \cdot \cos \theta = \mu_0(1-N) \cdot \delta M \cdot \cos \theta$$

Приращение магнитного потока через полосу шириной dL составит:

$$\delta \Phi = N_B \cdot h \cdot dL \cdot \delta B_n^{(e)} = N_B \cdot h \cdot dL \cdot \mu_0(1-N) \cdot \delta M \cdot \cos \theta,$$

где L - длина рамки, h - ее высота, N_B - число витков.

С другой стороны

$$d\theta = \frac{dL}{R} = \frac{2 \cdot dL}{D},$$

где R - радиус трубки, $D = 2R$.

Тогда

$$dL = \frac{D \cdot d\theta}{2},$$

и

$$\delta \Phi = \mu_0(1-N) \cdot N_B \cdot \frac{D}{2} \cdot h \cdot \delta M \cdot \cos \theta \cdot d\theta,$$

Магнитный поток, пронизывающий контур рамки:

$$\Delta \Phi = \Delta \Phi_1 + \Delta \Phi_2 = \mu_0(1-N) N_B \cdot \frac{D}{2} \cdot h \cdot \delta M \left[\int_0^{\theta_1} \cos \theta d\theta + \int_0^{\theta_2} \cos \theta d\theta \right]$$

Введем угол φ , образованный между направлениями нормали к центру рамки и вектором \vec{H}_0 , т.е. $\varphi = \frac{\theta_2 - \theta_1}{2}$; тогда

$$\Delta \Phi = \mu_0(1-N) N_B \cdot \frac{D}{2} \cdot h \cdot \delta M \left[\int_0^{\frac{L}{D}-\varphi} \cos \theta \cdot d\theta + \int_0^{\frac{L}{D}+\varphi} \cos \theta \cdot d\theta \right],$$

$$\Delta \Phi = \mu_0(1-N) N_B \cdot D \cdot h \cdot \delta M \cdot \sin \frac{L}{D} \cdot \cos \varphi,$$

Амплитуда ЭДС, индуцируемая в контуре:

$$\varepsilon = -\frac{d(\Delta \Phi)}{dt} = -\mu_0(1-N) N_B \cdot D \cdot h \cdot \delta \dot{M} \cdot \sin \frac{L}{D} \cdot \cos \varphi.$$

Если $\lambda < d$, то нужно использовать динамический размагничивающий фактор, т.е. заменить N на N_d для поперечного к трубке намагничивающего поля.

Зависимость амплитуды индуцируемой ЭДС от угла φ в относительных единицах представлена на рис.3. Точки представляют собой экспериментальные значения, полученные в процессе вращения магнитного поля с шагом 5° . Тонкой линией показан график $\cos \varphi$. Таким образом, за один оборот магнита амплитуда, следуя изменению $\cos \varphi$, дважды принимает максимальное значение и дважды равна нулю.

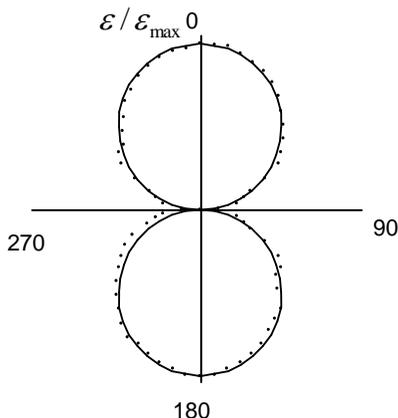


Рис. 3. Зависимость относительной амплитуды АМЭ от угла φ

На рис.4 кривая 1 – представляет экспериментально полученную зависимость поперечной к трубке составляющей напряженности магнитного поля от расстояния вдоль оси z ; кривая 2 – зависимость ЭДС индукции ε от расстояния, отсчитываемого вдоль оси трубки. Полученные результаты свидетельствуют, во-первых, об определяющем влиянии величины напряженности магнитного поля, а не градиента напряженности на амплитуду АМЭ; а во-вторых, о наличии составляющей бегущей ультразвуковой волны в магнитожидкостном столбике. Рассматривая соотношение между максимальным и минимальным значениями ε , можно оценить относительный вклад в звуковое поле стоячей и бегущей составляющих.

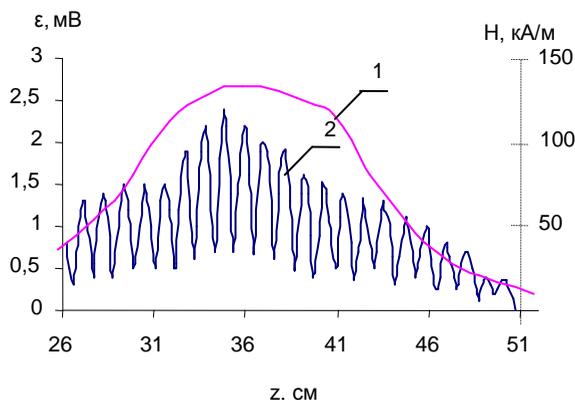


Рис. 4. Зависимости $H(z)$ – кривая 1 и $\epsilon(z)$ – кривая 2

На рис.5 показана зависимость амплитуды ЭДС индукции ϵ_0 от амплитуды напряжения переменной ЭДС, подаваемой на пьезоэлемент, U . Экспериментальные точки достаточно хорошо аппроксимируются прямой линией, что указывает на отсутствие кавитационных процессов в использованном диапазоне амплитуд ультразвукового поля

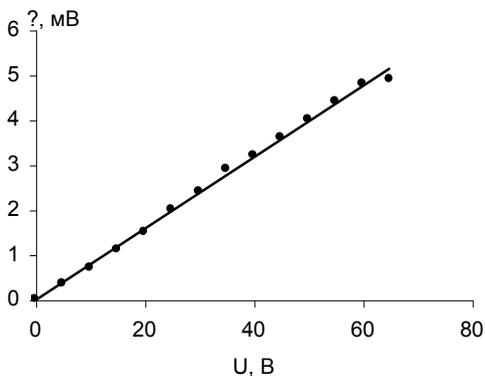


Рис. 5. Зависимость $\epsilon_0(U)$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.М. Полунин. Релаксация намагниченности и распространение звука в магнитной жидкости // Акуст. журн. 1983. Т. 29. №6. С. 820 – 823.
2. В.М. Полунин. Электромагнитные эффекты, вызванные упругой деформацией цилиндрического образца намагниченной жидкости // Магнитная гидродинамика. 1988. №3. С. 43 – 50.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ КОНЕЧНОГО ОБЪЕМА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ НА РЕСУРС РАБОТЫ МАГНИТОЖИДКОСТНОГО УСТРОЙСТВА, КОНТАКТИРУЮЩЕГО С ЖИДКОЙ НЕМАГНИТНОЙ СРЕДОЙ

Федоров О.Л.

Предприятие "Агромир"

355041 Ставрополь, ул.Б.Хмельницкого 55 , факс(865-2)95-60-99

E-mail: agromir@rambler.ru

Скроботова Т.В.

Ставропольский государственный аграрный университет

355017Ставрополь,пер.Зоотехнический , 12

Федоров С.О.

Северо-Кавказский государственный политехнический университет

355029 Ставрополь, пр-кт Кулакова, 2

E-mail: agromir@rambler.ru

В данной работе рассматривается процесс эмульгирования конечного объема магнитной жидкости (МЖ) на примере работы магнитножидкостного уплотнения (МЖУ) вращающегося рабочего органа – вала при герметизации жидких немагнитных сред.

Теоретическое исследование указанных процессов представляет значительные математические трудности в связи с необходимостью учета влияния на процессы эмульгирования (перемешивания) наряду с гидродинамическим взаимодействием двух сред на границе их раздела воздействия объемных сил неоднородного магнитного поля.

В ряде работ [1-3] использовались методы теории подобия и анализа размерностей для решения задачи определения ресурса МЖУ с учетом характера течения герметизируемой среды и параметров уплотнения.

Однако данный подход не учитывает в полной мере влияние на ресурс работы МЖУ основных параметров герметизируемой среды, а также конструктивных параметров МЖУ. В настоящей работе предпринята попытка более полного аналитического решения указанной задачи с частичным использованием теории подобия и анализа размерностей.

1. Постановка задачи

Рассматривается процесс перемешивания герметизируемой немагнитной жидкой среды бесконечного объема и МЖ – конечного объема V_0 . Имеет место массоотдача МЖ (сток) из некоторого переменного объема V в немагнитную среду вследствие потери устойчивости свободной поверхности раздела двух сред во время работы уплотнения.

Известно [4], что потеря устойчивости свободной поверхности границы раздела двух контактирующих жидких сред наступает при некотором определенном значении скорости $W_{пр}$ движения одной среды относительно другой.

Эта предельная скорость определяется зависимостью:

$$W_{пр} \sim \frac{\sigma_{\Phi}}{\eta_{\Phi}} \quad (1)$$

здесь: σ_{Γ} - коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз; η_{Γ} - динамическая вязкость эмульгируемой жидкости – МЖ.

Процесс массоотдачи МЖ через свободную поверхность раздела фаз, полагая плотность МЖ постоянной, можно представить уравнением:

$$V_0 - V = \int_0^t q_v dt \quad (2)$$

здесь: q_v – осредненный объемный расход МЖ через границу раздела фаз.

Влияние указанного процесса массоотдачи на ресурс работы МЖУ сводится к задаче нахождения функциональной зависимости максимального (критического) удерживаемого МЖУ избыточного давления жидкой герметизируемой немагнитной среды от времени работы уплотнения, его конструктивных параметров, а также параметров, определяющих характер течения среды.

Введем упрощение: будем рассматривать случай вращения только жидкой герметизируемой среды, вал МЖУ неподвижен. Пусть среда вращается с такими окружными скоростями, при которых происходит эмульгирование МЖ в среду. При этом полагаем, что на расстоянии достаточно близком от вала уплотнения, соизмеримом с зазором δ (см.рис.1) жидкая герметизируемая среда имеет ядро, вращающееся как твердое тело с некоторой угловой скоростью близкой к скорости вращения вала.

Уравнение энергетического баланса для магнитожидкостного рабочего тела уплотнителя в связанной цилиндрической системе координат будет иметь вид:

$$dA_{эм} = PdV + \sigma dS + \tau_0 dV, dV \approx b_{cp} dS \quad (3)$$

здесь: $A_{эм}$ – работа, затрачиваемая на эмульгирование некоторого объема V МЖ во внешнюю среду силами трения и инерции, τ_0 - начальное касательное напряжение течения МЖ.

В общем виде эта работа является функцией параметров:

$$A_{эм} = A_{эм}(V, V_0, M_{Z0} - M_Z)$$

Полагаем, что данная работа в критериальной форме в силу гомохронности функции будет иметь вид:

$$A_{эм} = K \left(\frac{V}{V_0} \right)^x (M_{z0} - M_z) \quad (4)$$

где: M_{z0} , M_z – моменты сил трения герметизируемой среды относительно оси z на границе раздела фаз в начальный и произвольный моменты времени соответственно; PdV – элементарная работа объемных сил неоднородного магнитного поля МЖУ при изменении объема магнитожидкостного рабочего тела уплотнителя на величину dV в процессе эмульгирования; k, x – некоторые постоянные величины.

Область изменения объема МЖ: $V_{кр} \leq V \leq V_0$, где $V_{кр}$ – некоторое критическое значение объема МЖ при заданном избыточном значении давления немагнитной среды P , при котором наступает пробой уплотнения.

Область изменения момента сил трения лежит в пределах $M_{zкр} \leq M_z \leq M_{z0}$, здесь: $M_{zкр}$ – конечное критическое значение момента трения, при котором происходит пробой уплотнения.

На рисунке 1 показаны положения двух свободных поверхностей МЖ (слева – граница раздела жидкой среды и МЖ, справа – газовой среды и МЖ).

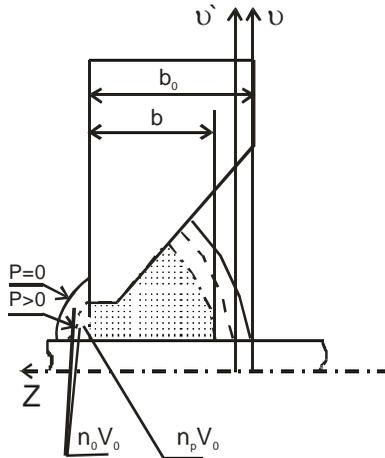


Рисунок 1. Изменение положения объема V_0 магнитожидкостного рабочего тела относительно оси вала МЖУ при избыточном давлении герметизируемой среды P и без него.

При избыточном давлении герметизируемой среды равном нулю, объем МЖ слева от зубца полусферического наконечника (вертикальная пунктирная линия) будет равен $n_0 V_0$. При избыточном давлении не равном нулю этот объем равен $n_p V_0$.

Здесь: n_0, n_p – некоторые коэффициенты пропорциональности, определяемые параметрами магнитного поля магнитной системы МЖУ без избыточного давления герметизируемой среды и при его наличии соответственно.

2. Решение

Общее решение уравнения (3) записывается в виде:

$$(\mathbf{p} + \mathbf{c}_1)(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_p)\mathbf{V}_0 + (\mathbf{p} + \mathbf{c}_1)\mathbf{K}_1 \left(\frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}_0} \right)^Y = -\mathbf{M}_Z + \mathbf{c} \quad (5)$$

отсюда:

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{c} - \mathbf{M}_Z}{\mathbf{V}_0(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_p) + \mathbf{K}_1 \left(\frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}_0} \right)^Y} - \mathbf{c}_1 \quad (6)$$

В процессе эмульгирования, наступает момент, когда выполняется условие: $\mathbf{V} = \mathbf{V}_{кр}$, при этом: $n_p = 0$, $p = P_{кр}$, $M_Z = M_{зкк}$.

Отсюда можно записать выражение для нахождения критического давления МЖУ:

$$\mathbf{P}_{кр} = \mathbf{c}_1 - \frac{\mathbf{M}_{зкк} - \mathbf{c}}{\mathbf{n}_0 \mathbf{V}_0 + \mathbf{K}_1 \left(\frac{\mathbf{V}_{кр}}{\mathbf{V}_0} \right)^Y} \quad (7)$$

Используя граничные условия: $\mathbf{V}_{кр} = 0$, $\mathbf{P}_{кр} = 0$; $\mathbf{V}_{кр} = \mathbf{V}_0$, $\mathbf{P}_{кр} = \mathbf{P}_{кр0}$ для нахождения постоянной интегрирования, окончательно получим:

$$\mathbf{P}_{кр} = \mathbf{P}_{кр} \frac{(\mathbf{n}_0 + \mathbf{K}_1) \left(\frac{\mathbf{V}_{кр}}{\mathbf{V}_0} \right)^Y}{\mathbf{n}_0 + \mathbf{K}_1 \left(\frac{\mathbf{V}_{кр}}{\mathbf{V}_0} \right)^Y} \quad (8)$$

В уравнении (8) обозначим :

$$\frac{\mathbf{n}_0 + \mathbf{K}_1}{\mathbf{n}_0} = \mathbf{K}_2 \frac{\mathbf{U}_{max}}{\mathbf{U}_{20}} \quad (9)$$

Тогда, учитывая, что: $\mathbf{P}_{кр} = \mathbf{U}_{1max} - \mathbf{U}_2$; $\frac{\mathbf{V}}{\mathbf{V}_0} = \left(\frac{\mathbf{b}}{\mathbf{b}_0} \right)^2$ и выполнив тождественные преобразования, получим:

$$\frac{\mathbf{P}_{кр}}{\mathbf{P}_{кр0}} = \frac{1}{\mathbf{U}_{20}} \left(\frac{\mathbf{b}^2}{\mathbf{b}_0^2} \right)^Y; \quad \mathbf{K}_2 = 1 \quad (10)$$

$$P_{кр} = P_{кр0} \frac{A \left(\frac{V}{V_0} \right)^Y}{1 + (A - 1) \left(\frac{V}{V_0} \right)^Y} ; \quad A = \frac{U_{1max}}{U_{20}} \quad (11)$$

Из уравнения (10) находим:

$$U_2 = \frac{U_{1max}}{ab^Y + 1} ; \quad a = \frac{U_{1max} - U_{20}}{b_0^Y U_{20}} \quad (12)$$

Показатель степени y находится из граничных условий: $b = t, \frac{d^2 U_2}{db^2} = 0$

(см. рис.2).

Равенство (9) справедливо для определения критического давления МЖУ в статическом режиме его работы ($\omega_0 = 0$).

Для динамического режима критическое давление легко определяется из известного равенства [1] с учетом действия центробежных сил:

$$P_{крд} = P_{кр} - \rho_m \omega^2 R_0 \delta \quad (13)$$

здесь: ρ_m, δ - плотность МЖ и среднее значение высоты слоя МЖ в зазоре уплотнения.

Найденная зависимость (12) хорошо аппроксимирует экспериментально определяемые зависимости для реальных уплотнений.

3. Нахождение функциональной зависимости объема магнитожидкостного рабочего тела уплотнителя от времени эмульгирования

Экспериментально установлено [2,3], что момент собственного трения МЖУ уменьшается в течении некоторого интервала времени его работы при герметизации жидких сред.

Это объясняется уносом (эмульгированием) части МЖ из рабочего зазора герметизируемой средой.

Для упрощения решения задачи рассмотрим случай, когда линейная скорость вала менее 1 м/с, тогда диссипация тепловой энергии в результате вязкостного трения будет незначительной, процесс можно считать изотермическим.

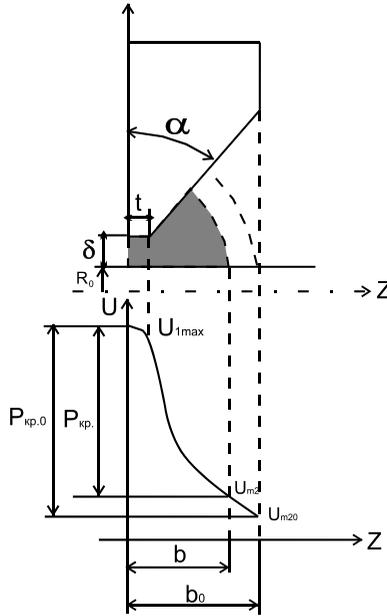


Рисунок 2. Зависимость удельных магнитных энергий на границах занимаемых МЖ в процессе изменения объема магнитожидкостного рабочего тела при эмульгировании

Уравнение баланса энергетических мощностей подводимых и отводимых от объема магнитожидкостного рабочего тела будет иметь вид:

$$\frac{dM_{\text{тр}}}{dt} = \beta M_z \omega \quad (14)$$

здесь: $M_{\text{тр}}$ – момент собственного трения МЖУ, β – некоторый пропорциональности (полагаем $\beta = \text{const}$).

Учитывая, что момент собственного трения МЖУ можно найти используя данные работы [5], левую часть уравнения (12) запишем в виде:

$$\frac{dM_{\text{тр}}}{dt} = 2\pi\eta_m \omega R_0^3 \text{ctg}\alpha \frac{\delta \text{ctg}\alpha}{(b-t)\delta} \frac{db}{dt} \approx 2\pi\eta_m \omega R_0^3 \frac{\delta V_{\text{зс}}}{b^2}; \quad \alpha = 45^\circ \quad (15)$$

где: $V_{\text{зс}} \approx \frac{b db}{\delta dt}$ – средняя по площади поверхности раздела фаз скорость уноса частиц МЖ из зазора МЖУ

Учитывая, что $q_v \approx 2\pi R_0 \delta V_z$, из равенства (14) после простых преобразований получим:

$$q_v = \frac{\beta M_z b^2}{R_0^2 \eta_m} \quad (16)$$

Полагая, что $M_z = \pi \tau_{v\phi} R_0^2 \delta \approx \frac{\pi \omega R_0^3 \eta \delta}{\delta_n^*}$, $V \approx \pi R_0 b^2$, окончательно

получим:

$$q_v = \frac{\beta \omega \eta \delta}{\delta_n^* \eta_m} V \quad (17)$$

здесь: δ_n^* - толщина пограничного слоя герметизируемой среды на границе раздела фаз, в нашем случае [6] $\delta_n^* \sim \sqrt{\frac{v}{\omega}}$

Выражение (14) в критериальной форме будет иметь вид:

$$q_v = \beta Re^{0.5} \Gamma \omega V \quad (18)$$

здесь: $Re = \frac{\omega \delta^2}{v}$ - критерий Рейнольдса для течения герметизируемой среды в области уплотнения; η_m - динамическая вязкость МЖ; v, η - кинематическая и динамическая вязкость герметизируемой среды соответственно;

$\Gamma = \frac{\eta}{\eta_0}$ - критерий – симплекс; β - постоянный безразмерный коэффициент пропорциональности, определяемый экспериментально для конкретного характера течения герметизируемой среды.

Из равенства (18), с учетом (2) и начальных условий, эмульгирования получим:

$$V = V_{np} + (V_0 - V_{np}) \exp[-\beta \omega t] \quad (19)$$

где: V_{np} – предельное значение объема МЖ, при котором эмульгирование прекращается при заданной частоте вращения вала ω , определяется экспериментально.

Практический интерес представляет процесс, где выполняется условие $V_{np} \leq V_{кр}$. Здесь $V_{кр}$ – значение величины объема магнитожидкостного рабочего тела, при котором избыточное давление герметизируемой среды равно критическому для данного МЖУ.

Очевидно, что при прочих равных условиях максимальный ресурс работы МЖУ будет при $V_{np} = V_{кр}$, минимальный при $V_{np} = 0$.

Полученные равенства позволяют уточнить инженерные методы расчета ресурса уплотнения, а также могут быть использованы для разработки

методик испытания на надежность аппаратов и устройств, в которых применяются магнитные жидкости, контактирующие с жидкими немагнитными средами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

1. Орлов Д.В., Федоров О.Л., Скроботова Т.В. Экспериментальное исследование ресурса магнитожидкостных уплотнений при герметизации жидких сред // Магнитная гидродинамика – 1989. – № 4. – С.127-132.
2. Скроботова Т.В., Федоров О.Л., Федоров С.О. Расчет ресурса работы МЖУ при герметизации жидких сред // Сборник научных трудов 1-й Российской научно- методической конференции «Физико-технические проблемы создания новых технологий в агропромышленном комплексе» Т.11.- июнь 2001. – Ставрополь. – с.330-333.
3. Федоров О.Л., Скроботова Т.В., Федоров С.О. Влияние эмульгирования магнитной жидкости в жидкую немагнитную среду на ресурс работы МЖУ // Сборник научных трудов 10-й Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям, сентябрь 2002, Плес, Россия. – С.413-418.
4. Фортъе А. Механика суспензий // пер. с франц., под ред. Шульмана З.П. – М.: Мир. – 1971. – 264 с.
5. Орлов Д.В. и др. Магнитные жидкости в машиностроении –М.: Машиностроение. – 1993. – 272 с.
6. Дорфман Л.А. Гидродинамическое сопротивление вращающихся тел – М.: Физматгиз. – 1960. – С.128-129.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАСЕЛ

Болотов А.Н., Новиков В.В., Новикова О.О., Созонтов К.К.

Тверской государственной технической университет
170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, 22. Факс: (0822)493705;
E-mail: altor@tvcom.ru



Болотов Александр Николаевич, окончил в 1976 году физический факультет ТГУ по специальности "Физика магнитных явлений". С 1977 года аспирант КПИ. В 1980 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме "Магнитопассивные подшипники". С 1981 года работает ассистентом кафедры физики, а с 1989 года – доцентом. В 1990-93 годах обучался в докторантуре ИМАШ РАН и в 1993 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук по магнитопассивным и магнитожидкостным узлам трения. С 1995 года и по настоящее время является заведующим кафедры физики ТГТУ. Имеет более 200 статей, 30 авторских свидетельств на изобретение и патентов РФ.



Новиков Владислав Викторович, окончил в 1991 году машиностроительный факультет КПИ по специальности "Технология машиностроения". С 1991 по 1994 г.г. аспирант ТГТУ. В 1998 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме "Создание и комплексное исследование алмазосодержащих керамических трибоматериалов для узлов трения различного назначения". С 1994 по 2001 г. работал старшим научным сотрудником ТГТУ. В 2001 – 2002 годах работал старшим преподавателем кафедры технология машиностроения, с 2003 года и по настоящее время работает старшим преподавателем кафедры физики ТГТУ. Имеет 19 научных публикаций, в том числе 15 статей, 4 патента РФ.

Магнитные смазочные масла находят все более широкое применение в различных узлах трения, и особенно, работающих в режиме гидродинамической смазки. Наиболее важными свойствами магнитного масла (ММ) являются, несомненно, антифрикционные и противоизносные, однако для их реализации необходимо, чтобы масло удовлетворяло определенным физико-химическим характеристикам, от которых не в меньшей степени зависят условия их эксплуатации и конструкция трибосоприжения. Целью проведенных нами исследований явилось изучение таких наиболее важных для смазы-

вания свойств ММ как коллоидная устойчивость, испаряемость, коррозионная активность, термоокислительная стабильность и вязкость.

Коллоидная стабильность ММ исследовалась в гравитационном и магнитном полях. Влияние жидкости-носителя на устойчивость в гравитационном поле изучалось с помощью экспресс-метода на центрифуге. Для исследования был выбран следующий ряд жидкостей-носителей: керосин, диоктилсебацнат (ДОС), дибутилсебацнат (ДБС), диоктилфталат, трикрезилфосфат, бутилацетат. Данные жидкости имеют различную химическую структуру, вязкость и диэлектрическую проницаемость.

Установлено, что фактором, определяющим коллоидную стабильность ММ, является соотношение полярности, выраженное через диэлектрическую проницаемость (ДП) ПАВ-стабилизатора и дисперсионной среды. Предлагается полумпирический критерий устойчивости магнитного коллоида:

$$U = \frac{E_0 - \delta}{V_i \sum_{i=1}^n E_i},$$

где E_0 - ДП ПАВ-стабилизатора, δ - поправка, учитывающая вклад полярных групп адсорбирующихся на поверхности магнетита, E_i - ДП компонента жидкости носителя, V_i - объемная доля компонента жидкости носителя, i - количество компонентов. При этом область максимальной коллоидной устойчивости ММ находится в пределах $U = 0,6 \div 1,1$. Особое значение данный критерий имеет при составлении смазочных композиций, поскольку позволяет по ДП компонентов определять составы, не ухудшающие коллоидные свойства ММ.

Другим важным фактором, влияющим на коллоидную стабильность, является длина молекул ПАВ-стабилизатора. Установлено, что скорость седиментации в неоднородном магнитном поле (исследования проводились на приборе УКМ) зависит от вязкости дисперсионной среды и длины молекул ПАВ стабилизатора. При этом достоинством ММ на основе дизфиров является то, что даже в сильных полях не происходит расслоения фаз и выделения чистой дисперсионной среды.

Необходимым условием при работе подшипников является сохранение текучести ММ и отсутствие осадка магнетита в зоне трения. В результате проведенных исследований сделан вывод о том, что градиент магнитного поля в зоне трения для ММ на основе дизфиров не должен превышать $16,6 \cdot 10^4$ кА/м² при М.в. ПАВ ~ 300 и $33 \cdot 10^4$ кА/м² при М.в. ПАВ ~ 1000 .

На динамику перераспределения магнитных частиц оказывает влияние присутствие частиц с неполной сольватной оболочкой. Предварительная сепарация ММ в магнитном поле значительно снижает скорость седиментации. Поэтому для подшипников, работающих в режиме граничной смазки желательно использовать ММ после сепарации.

Долговечность работы узла трения в значительной степени зависит также от испаряемости и термоокислительной стабильности магнитного масла. Известно, что металлы и их оксиды могут оказывать каталитическое воздействие на окисление и деструкцию молекул смазочного материала. В случае магнитных масел доля твердой фазы (оксида железа), а также удельной поверхности, вследствие мелкодисперсности частиц, весьма существенна и оказывает влияние на процессы окисления и испарения при термомеханических воздействиях в зоне трения. Предварительные испытания выпускаемых промышленностью магнитных жидкостей на машинах трения и в реальных узлах показали, что в режиме граничной смазки ресурс работы их невелик и не превышает 100 часов.

Для исследования выбраны масла на основе дизфинов. Испаряемость и окисляемость масел изучали в статических (по изменению массы образца при термостатировании) и динамических (на дериватографе) условиях. В статике, кроме измерения потерь массы исследуемого образца фиксировали изменения намагниченности насыщения и вязкости. Показано, что скорости испарения и соответственно процессы, протекающие под воздействием температуры и кислорода воздуха в жидкости-носителе (ДОС) и магнитном масле (ММ) без антиокислительной присадки существенно отличаются. В ММ интенсивно поглощается кислород, масса образца постоянна или даже несколько увеличивается на начальном этапе, при этом преобладают реакции окисления и полимеризации с образованием низколетучих высокомолекулярных продуктов. Об этом свидетельствует также нарастание вязкости. В ДОС протекают как полимеризационные процессы, при этом увеличивается вязкость жидкости носителя, так и реакция деструкции с образованием летучих продуктов.

При введении в смазочные композиции антиокислительной присадки (ДОС +5% ДФА, ММ + 5% ДФА) более характерными являются реакции деструкции с образованием летучих продуктов, т.к. реакции полимеризации блокируется ингибитором. Летучесть ММ +5% ДФА остается на том же уровне, что и ДОС +5% ДФА. Вязкость практически не меняется. Отсюда можно сделать вывод, что магнетит оказывает каталитическое воздействие в первую очередь на процессы полимеризации и практически не влияет на реакцию деструкции жидкости носителя.

При увеличении температуры до 150°C общий характер процессов сохраняется, но скорость испарения для ММ +5% ДФА возрастает в 5-6 раз. Температура в интервале 100-150°C не оказывает влияние на магнитные свойства масел. Результаты исследований на дериватографе показали, что в присутствии магнетита температура начала окисления дисперсионной среды снижается с 140°C до 80°C. Введением антиокислительных присадок можно блокировать каталитическое воздействие магнетита, однако при этом понижается температура начала испарения.

Проведены исследования влияния основных факторов, определяющих реологические свойства масел в магнитном поле, а именно: концентрации дисперсной фазы, концентрации ПАВ в свободном состоянии, температуры. Полученные результаты показали, что разработанные масла на основе диэфиров ММ ДОС и ММ ДБС имеют меньшую зависимость вязкости от температуры в интервале $T = 20 \div 100^{\circ}\text{C}$, чем известные магнитные смазочные материалы на базе МЖ С1-20 («Полюс»).

Коррозионные свойства ММ изучались разработанным количественным методом. Установлено, что коррозионная составляющая износа для ММ существенно ниже, чем у традиционных масел с присадками. Предполагается, что обнаруженный эффект обусловлен большой интегральной поверхностью дисперсных частиц, на которой адсорбируются химически активные ПАВ.

Таким образом, были установлены некоторые направления воздействия на ММ с целью изменения их свойств, для лучшего смазывания узлов трения.

МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИ- π -ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Мисин В.М., Глаголев Н.Н., Мисин М.В.

Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН
119991, Москва, ул. Косыгина, д.4. E – mail: sal@deom.chph.ras.ru ;
факс: (095) 137-41-01

Существуют разнообразные технические задачи, решение которых связано с применением материалов, поглощающих или рассеивающих электромагнитные поля. В частности, такими задачами являются:

- защита жилых и служебных помещений, находящихся вблизи от мощных радио- и телепередатчиков;
- защита служебных и жилых помещений, находящихся вблизи радиолокационных станций;
- защита объектов от возможного их обнаружения с помощью радиолокации.

Известно, что для решения некоторых упомянутых задач в настоящее время предлагается использовать композиционные покрытия, включающие в свой состав известные промышленные материалы, например: ферритовые гранулы или металлические волокна. Покрытия такого типа имеют существенные недостатки:

- большую материалоемкость (до $6,4 \text{ кг/м}^2$);
- низкую эффективность на единицу массы покрытия ($0,6-0,8 \text{ дБ/мг}$).

Для того чтобы исключить недостатки имеющихся материалов, была предпринята попытка синтеза ферромагнетиков другого типа.

Интерес могли представлять π - комплексы с полисопряженными полимерами из-за специфичности физико-химических, электрофизических и каталитических свойств, присущих последним. В работе [1] были получены π -арен-металл-трикарбонильные комплексы на основе карбонилы молибдена, хрома, ванадия и различных полифениленов. С другой стороны известно большое количество π - ацетилен-дикообальт-гексакарбонильных комплексов, у которых лигандами служат различные моно- и дзамещенные ацетилены [2].

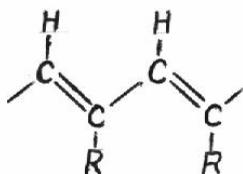
Поэтому представлялось интересным синтезировать π -комплексы карбонилы металлов с полисопряженными полимерами, содержащими этинильные группы $-\text{C}\equiv\text{CH}$. Ранее нами было описано получение и внутримолекулярное строение поли- π -диэтинилбензола - полисопряженного полиенового полимера, содержащего этинильные группы в боковых звеньях $-\text{[HC} = \text{C}(\text{p-C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH})-\text{]}_n-$ [3]. Полимер был синтезирован путем селективной полимеризации π -диэтинилбензола $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{p-C}_6\text{H}_4)-\text{C}\equiv\text{CH}$ по одной группе $-\text{C}\equiv\text{CH}$ в присутствии анионного инициатора. Использование подобных полимеров открывало возможность конструирования самых различных полимерных комплексов, структура которых будет задана как полимерной цепью, так и комплексуемым агентом.

Исходный растворимый рентгеноаморфный поли-п-диэтинилбензол был синтезирован в соответствии с работой [3]. На его основе были получены материалы, представляющие собой композиты на основе π - комплексов поли-п-диэтинилбензола с металлами VIII группы.

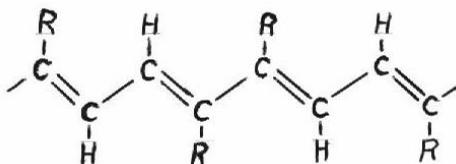
Полимер имел строение замещенного полиена $-\text{[HC} = \text{C}(\text{п-С}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH})\text{-}]_n\text{-}$. Наличие в нем свободных этинильных групп $-\text{C}\equiv\text{CH}$ делало возможным получение π -комплексов металлов с этими группами при условии отсутствия стерических препятствий.

По этой причине представлялось необходимым предварительно рассмотреть внутримолекулярную структуру синтезированного поли-п-диэтинилбензола с целью определения возможности образования π - комплексов металлов с одной или, возможно, с несколькими различными непредельными группами полимера: звеньями $-\text{HC}=\text{C}-$ полиеновой цепи; группами $-\text{C}_6\text{H}_4-$ и $-\text{C}\equiv\text{CH}$ бокового заместителя.

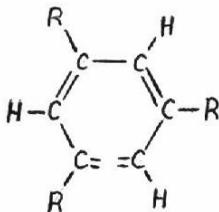
Для этого с помощью молекулярных моделей Стюарта - Бриггса были рассмотрены различные конформации цепей поли-п-диэтинилбензола с учетом обеих возможностей присоединения мономера: по типу голова-хвост и голова-голова. Было отмечено, что лишь сборка не менее 6-8 звеньев цепи могло дать объективную оценку возможности существования любой конформации, не имеющей каких-либо стерических препятствий. Напротив, 3 звена цепи могли образовать любую из возможных 8 конформаций, приведенных ниже.



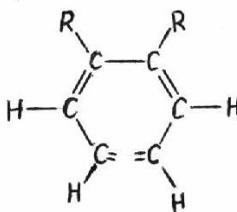
транс-S-транс – форма
«голова» – «хвост»



транс-S-транс – форма
«голова» – «хвост»

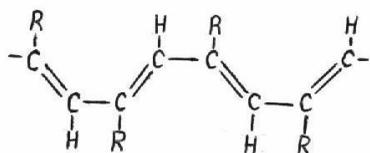


цис-S-цис – форма
«голова» – «хвост»

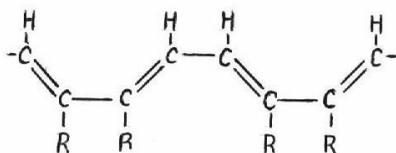


цис-S-цис – форма
«голова» – «хвост»

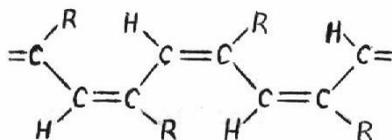




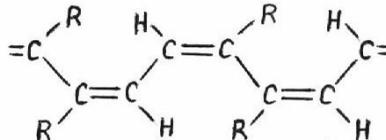
транс-S-цис – форма
«голова» – «хвост»



транс-S-цис – форма
«голова» – «хвост»



цис-S-транс – форма
«голова» – «хвост»



цис-S-транс – форма
«голова» – «хвост»

Обнаружено, что поли-*p*-диэтинилбензол **не может** существовать из-за стерических препятствий в виде 3 следующих внутримолекулярных конформационных структур: транс - S - цис, голова-голова; цис - S - транс, голова-хвост; цис - S - транс, голова-голова.

Для всех остальных 5 видов внутримолекулярных структур рассматривалась возможность образования π - комплексов металлов как с группами $-\text{C}\equiv\text{CH}$, так и с группами $-\text{Ph}$. Обнаружено, что в 4 видах внутримолекулярных структур (кроме транс - S - транс, голова-хвост) возможно образование π -комплексов металлов с группой $-\text{C}\equiv\text{CH}$. Комплексообразование с группами $-\text{Ph}$ возможно лишь для 2 внутримолекулярных структур: для линейной структуры транс - S - цис, голова-хвост и для геликоидальной структуры цис - S - цис, голова-голова.

Для синтеза комплексов использовали поли-*p*-диэтинилбензол со среднечисленной величиной $M_n=3500$. Условия проведения реакций были соблюдены таким образом, что бы комплексообразование происходило только с группой $-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Комплексообразование с группой $-\text{C}\equiv\text{CH}$ подтверждалось результатами ИК – спектроскопии. Показано, что в спектрах различных образцов полимеров, в которых путем синтеза увеличивали содержание звеньев с π -комплексами металлов, закономерно уменьшалась интенсивность характерной полосы валентных колебаний связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ в области 3300 см^{-1} . Одновременно в ИК – спектрах полимеров с высоким содержанием звеньев, содержащих π -комплексы, исчезала полоса 2100 см^{-1} , характерная для ва-

лентных колебаний монозамещенной тройной связи $RC\equiv CH$ в поли- *p*- диэтил- нилбензоле.

Исследуемые полимеры, а также их комплексы с карбонилем кобальта обладали парамагнетизмом. При этом концентрация парамагнитных частиц в исходном полимере составляла $\approx 10^{17}$ сп/г и практически не изменялась после образования полимерного комплекса.

В дальнейшем полученные полимерные комплексы подвергали специальной дополнительной обработке с целью получения соответствующего радиопоглощающего материала.

В результате проведенной работы были получены первые лабораторные образцы нового радиопоглощающего материала с улучшенными свойствами. Материал снижал добротность в волноводе ЭПР - спектрометра, имеющего $\lambda = 3 \pm 1,2$ см, на величину $5-13 \pm 10\%$ дБ/мг вместо 0,6-0,8 дБ/мг для феррит - содержащих материалов.

Таким образом был синтезирован материал, обладающий:

- несложной технологической схемой получения;
- пониженной в 2,3 раза материалоемкостью (до 2,8 кг/м²);
- повышенными радио - поглощающими свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сергеев В.А., Вдовина Л.И., Кононенко Н.Э. // Высокомолек. соед., 1982, А.24, № 6, С. 1304.
2. Greenfield H., Stenberg H.W., Friedel R.A. a.o. // J. Amer. Chem. Soc., 1956, V. 78, № 1, P. 120.
3. В.М. Мисин, М.И. Черкашин // Высокомолек. соед. 1981, 23 Б, № 2, С. 130-131.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЕЙ РАССЕЯНИЯ МАГНИТНЫХ СИГНАЛОГРАММ

Шагрова Г. В.

Северо-Кавказский государственный технический университет
355029, Российская Федерация, Ставропольский край,
г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2. E-mail: ist@stv.runnet.ru

В настоящее время объем информации, регистрируемой на магнитных носителях, не снижается несмотря на появление новых технологий записи информации. Когда же требование многократной перезаписи является критическим, реальной альтернативы магнитному хранению информации нет. Несмотря на бурный рост возможностей устройств хранения данных на магнитных носителях физические основы записи и стирания остаются неизменными.

Технологии, позволяющие определить характер распределения магнитных полей рассеяния над носителем, например, для проведения криминалистических экспертных исследования магнитных сигналограмм с целью: установления признаков монтажа сигналограммы, контроля наличия несанкционированных записей, определения гарантированного уничтожения конфиденциальной информации и т.д. представляют особый интерес. В связи с этим методы визуализации магнитных полей рассеяния магнитных носителей информации, позволяющие получить доступ к информации на физическом уровне, приобретают особую актуальность.

В работе рассмотрен метод визуализации магнитных сигналограмм с различной плотностью записи и способ определения поля рассеяния цифровой магнитной записи.

В дефектоскопии для визуализации магнитных сигналограмм используют порошки и суспензии мелкодисперсных магнитных материалов [1]. В неоднородном поле рассеяния сигналограммы на магнитные частицы действуют пондеромоторные силы. Под действием этих сил частицы перемещаются в пространстве или меняют свою ориентацию. В результате образуются неоднородности распределения объемной плотности, которые воспринимаются визуально. Изучение полученного изображения позволяет определить расположение всех дорожек записи, дает точную картину повреждений записи и позволяет выявить их природу. Повышение плотности записи на магнитные ленты и диски предъявляет определенные требования по повышению разрешающей способности и чувствительности к применяемым для визуализации магниточувствительным материалам. Для визуализации магнитных изображений, имеющих размеры ~1мкм, применяется магниточувствительная жидкость, представляющая собой магнитную жидкость типа «магнетит в керосине» с концентрацией твердой фазы 1,3%, содержащую микрокапельные агрегаты [2]. Слой магниточувствительной жидкости наносится непосредствен-

но на поверхность магнитной ленты, а затем для уменьшения вуали, избыток жидкости удаляется чистым керосином. Под действием пондеромоторных сил микрокапельные агрегаты скапливаются на поверхности сигналограмм в области потокопереходов, образуя очень тонкую периодическую структуру. При визуализации периодических сигналограмм количество штрихов, приходящихся на единицу длины носителя, равно числу записанных полувольт.

Если длина волны записи магнитной сигналограммы соизмерима с длиной световой волны, то непосредственно увидеть периодическую структуру, образовавшуюся при визуализации на сигналограмме невозможно, поэтому на штрихах записи, которые в этом случае играют роль дифракционной решетки, возникает дифракционное рассеяние света [3,4].

Для наблюдения дифракционной картины с помощью микроскопа М визуализированная сигналограмма Q освещается немонахроматическим светом от щелевого источника S. На рисунке 1 приведена схема установки для наблюдения дифракционного рассеяния света на визуализированной сигналограмме, на которых периодическая структура имеет период равный половине длины волны записанного видеосигнала.

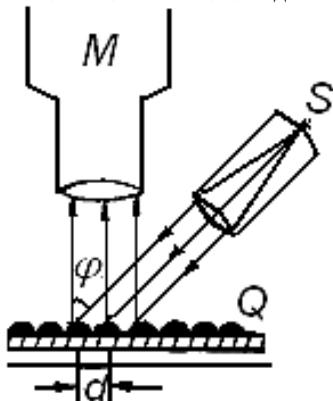


Рисунок 1. Установка для наблюдения дифракционной картины на поверхности визуализированной сигналограммы

Фотография получена при освещении двумя источниками света типа ОИ-19, расположенными таким образом, что плоскость падения света от одного осветителя перпендикулярна штрихам записи сигналов яркости, а плоскость падения света от другого осветителя перпендикулярна штрихам строчек записи сигналов цветности

На дорожках сигналов яркости и дорожках сигналов цветности наблюдаются в микроскоп участки различного цвета, это свидетельствует о различной плотности записи вдоль дорожек.

Если d - период решетки, φ - угол падения света, φ_0 - угол дифракции, то максимумы интенсивности, наблюдаются в направлениях удовлетворяющих условию $d \cdot (\sin \varphi - \sin \varphi_0) = k \cdot \lambda$, где k - порядок дифракционного максимума, λ - длина волны света.

На рисунке 2 представлена визуализированная магнитная сигналограмма видеосигнала. На ней видны дорожки яркости, цветности, временного кода и управления.

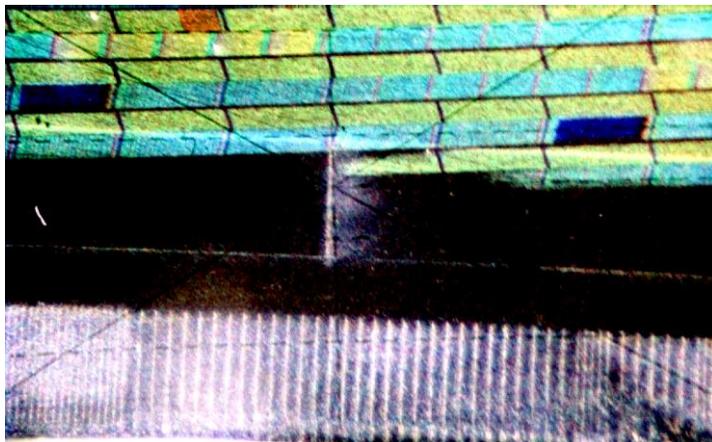


Рисунок 2. Фотография визуализированной видеосигналограммы

Ниже дорожек яркости и цветности расположены соответственно дорожки: записи сигналов управления и записи временного кода. На дорожке управления четко виден один штрих. Дорожка временного кода, также как и дорожки цветности и яркости, имеет различную плотность записи на отдельных участках, однако расстояние между отдельными штрихами больше длины световой волны, поэтому на ней не наблюдается дифракционное рассеяние.

На рисунке 3 приведена фотография визуализированных сигналограмм, записанных с помощью двенадцатидорожечного блока магнитных головок на магнитной ленте. Длина волны записи цифрового сигнала 1,33мкм, поэтому на дорожках наблюдается дифракционное рассеяние света. Ширина рабочего зазора магнитной головки блока $< 1\text{мкм}$, длина зазора $\sim 0,3\text{ мм}$. На фотографии показаны пять дорожек, причем третья имеет дефект – в верхней части дорожки видна темная полоса, шириной 20 мкм свидетельствующая об отсутствии записи на этом участке магнитной ленты. На рабочем зазоре магнитной головки, с помощью которой записана эта дорожка, обнаружен участок с шириной в два раза большей, чем весь рабочий зазор. По-видимому, этот дефектный участок зазора, имеющий большую ширину, не производит запись с заданным уровнем и длиной волны на магнитной ленте.

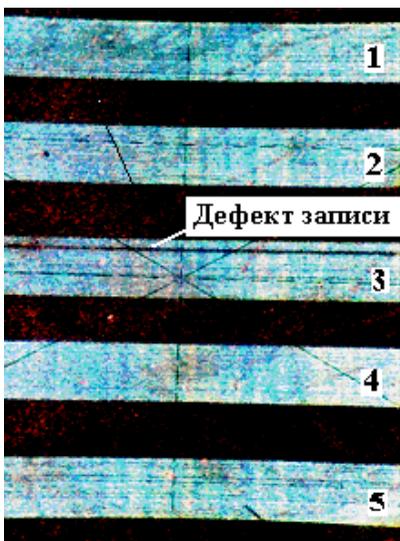


Рисунок 3. Фотография визуализированной цифровой сигналограммы

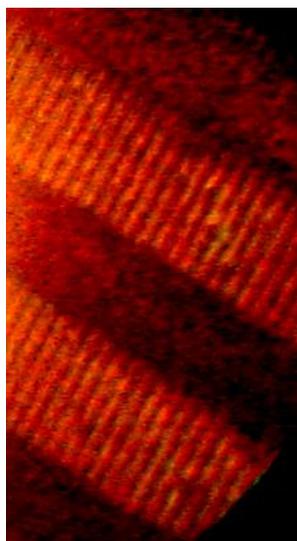


Рисунок 4. Визуализированные дорожки с записанной информацией на магнитном диске

На рисунке 4 показана визуализированная поверхность магнитного носителя на гибком магнитном диске. На дорожках отчетливо видны штрихи записи.

На рисунке 5 представлена визуализированная с помощью магниточувствительной жидкости закодированная информация, записанная на банковской магнитной карте. Информация записана на двух дорожках. Полученное изображение позволяет непосредственно рассмотреть невооруженным глазом логические нули и единицы



Рисунок 5 –Визуализированная информация на банковской магнитной карте

Метод визуализации магнитной записи с помощью магниточувствительных жидкостей позволяет осуществлять быстрый и эффективный контроль:

- параметров магнитной записи,
- наличия дефектов записи, проявляющихся, например, в виде отсутствия записанной информации;
- несанкционированную запись в междорожечном промежутке и т.д.

Наложение внешнего поля позволяет скомпенсировать одну из составляющих поля рассеяния сигналаграммы, а значит, число штрихов визуализированной записи должно при компенсации уменьшиться вдвое. Когда величина внешнего поля окажется достаточной для компенсации поля рассеяния сигналаграммы, дифракционное рассеяние света исчезает.

По значениям внешнего поля, при которых происходит компенсация составляющей поля рассеяния сигналаграммы с известным уровнем записи, можно определить горизонтальную и вертикальную составляющие поля рассеяния исследуемых сигналаграмм с длиной волны записи ~ 1 мкм.

На рисунке 6 изображена схема устройства для определения поля рассеяния сигналаграммы с длиной волны записи ~ 1 мкм, методом компенсации.

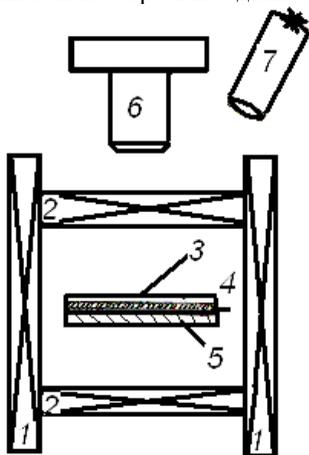


Рисунок 3. Схема устройства для определения поля рассеяния магнитной сигналаграммы с длиной волны записи ~ 1 микрона

Слой магниточувствительной жидкости (4) для предохранения поверхности визуализированной сигналаграммы (5) от высыхания находится между поверхностью магнитной ленты и покровным стеклом (3); визуализированный образец помещается на предметном столике микроскопа (6) в центре устройства, создающего поле в двух взаимно перпендикулярных направлениях; исследуемый образец освещается с помощью источника света ОИ-19 (7), причем угол падения света подбирается таким образом, чтобы изображение визуализированных дорожек в записи было наиболее контрастным

Для определения поля рассеяния сигналаграммы методом компенсации необходимо:

- визуализировать исследуемую сигналаграмму с помощью магниточувствительной жидкости;
- подобрать угол падения света таким образом, чтобы можно было наблюдать с помощью микроскопа дифракционное, рассеяние света на штрихах записи;
- изменять внешнее магнитное поле, направленное в плоскости визуализированной сигналаграммы вдоль дорожек записи, до тех пор, пока не про-

изойдет компенсация горизонтальной составляющей поля рассеяния сигналаграммы.

В результате компенсации период дифракционной решетки увеличится вдвое и дифракционное рассеяние света перестанет наблюдаться, так как длина волны, удовлетворяющая условию (1) выйдет за пределы видимого света.

С помощью метода компенсации и явления дифракционного рассеяния света на визуализированной сигналаграмме определены поля рассеяния сигналаграмм с длиной волны записи 1,33 мкм и уровнем записи +4, 0, -10 дБ. Результаты измерений приведены в таблице.

Таблица

Поля рассеяния сигналаграмм с длиной волны записи 1,33 мкм и уровнем записи +4, 0, -10 дБ.

Уровень записи, дБ	$H_x, \text{кА/м}$	$H_y, \text{кА/м}$
+4	3,36	9,6
0	2,4	8
-10	0,8	5,6

Таким образом, по исчезновению дифракционной картины во внешнем магнитном поле можно определить величину поля рассеяния сигналаграммы с длиной волны записи ~ 1 мкм и уровнем записи не ниже - 10 дБ равную полю компенсации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Арутюнов М.Г. Феррография. - М.: Энергия. 1982. – 312 с.
2. Шагрова Г.В. Магниточувствительные жидкости для визуализации дефектов //Сборник научных трудов «10-я юбилейная международная Плесская конференция по магнитным жидкостям», Плес, Россия, сентябрь 2002. с. 172-177.
3. Шагрова Г.В., Якштас А.А. Исследование цифровых сигналаграмм с помощью оптической дифракции //Сб. материалов Республиканского межотраслевого семинара «Математическое моделирование при проектировании магнитных головок для аналоговой и цифровой звукозаписи». Вильнюс, 1988. - с.48-49.
4. Скибин Ю.Н., Шульга О.В. Визуализация магнитной видеозаписи // Сб. тезисов докладов V Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. Т. II – Москва. 1988. – 84 – 85.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОДЪЕМНУЮ СИЛУ ХЛЕБОПЕКАРНЫХ ДРОЖЖЕЙ

Ковалева Г.Е.

Ставропольский государственный аграрный университет.

355014, Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12.

(865-2) 35-64-49, 35-44-64. E-mail unil@stavropol.ru



Ковалева Галина Евгеньевна окончила ГПИ в 1989 г. Работает в СГАУ с 1995 г. С 2000 г. соискатель кафедры физики СГАУ. В 2003 г защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидат технических наук по теме «Обоснование электроактиватора воды для улучшения качества пшеничного теста в хлебопечении». Имеет 43 публикации, в том числе 3 учебно-методических пособия, из них 2 - с грифом, 1 патент на изобретение. В настоящее время является старшим преподавателем кафедры физики СГАУ.

Основными компонентами, влияющими на качество хлеба, являются мука, вода и дрожжи.

В результате проведенных исследований было замечено, что вода, активированная переменным электромагнитным полем (ПЭМП), временно приобретает новые свойства: изменяются вязкость, электропроводность, жесткость и другие показатели [1]. Причем характер изменения этих свойств зависит от режима обработки.

Эксперименты проводились в устройстве, обрабатывающем стационарный объем жидкости ПЭМП промышленной частоты с максимальной индукцией по сечению рабочей камеры 0,03 Тл в течение 3 с. Обработанная в таком режиме вода при замесе бездрожжевого теста изменяла свойства клейковины муки в сторону ее укрепления. Это дает возможность использовать для получения качественного хлеба более дешевую муку с удовлетворительно слабой клейковиной (индекс деформации клейковины – ИДК=80-100) [2].

Но качество хлеба зависит также и от интенсивности процессов брожения, происходящих в тесте при его расстойке. Дрожжи являются простейшими одноклеточными организмами, перерабатывающими в процессе роста и размножения сахар с образованием спирта и углекислого газа. Анализ литературных источников показал, что известны факты влияния электромагнитных полей на синтез дрожжей, причем их ферментативная активность повышалась или понижалась в зависимости от характера, режима обработки, расы дрожжей и т.д. [3]

Нами были проведены эксперименты по исследованию влияния воды, обработанной ПЭМП в том же стационарном устройстве, но при различной продолжительности обработки, на подъемную силу дрожжей. В экспериментах использовались сухие дрожжи фирмы «Пакмай» - производства Турции. На 100 мл дистиллированной воды брали 10 г сахара и 5 г дрожжей (взвешивали на аналитических весах), помещали в мерные цилиндры с градуировкой 5 мл, вместимостью 500 мл, и получившуюся суспензию обрабатывали в электромагнитном поле каждый образец по отдельности с различной продолжительностью активации и выдерживали в течение часа в термостате при температуре 29⁰С. Проверяли состояние образцов каждые 15 минут. О подъемной силе дрожжей судили по высоте поднятия раствора в мерных цилиндрах. На рисунке представлен график зависимости подъемной силы дрожжей от времени обработки суспензии для трех контрольных точек (15, 30 и 45 минут выдержки в термостате). По истечении этого времени происходило оседание пены в цилиндрах. Эксперименты проводились в трехкратной повторности, на графике представлены средние значения измеряемых величин.

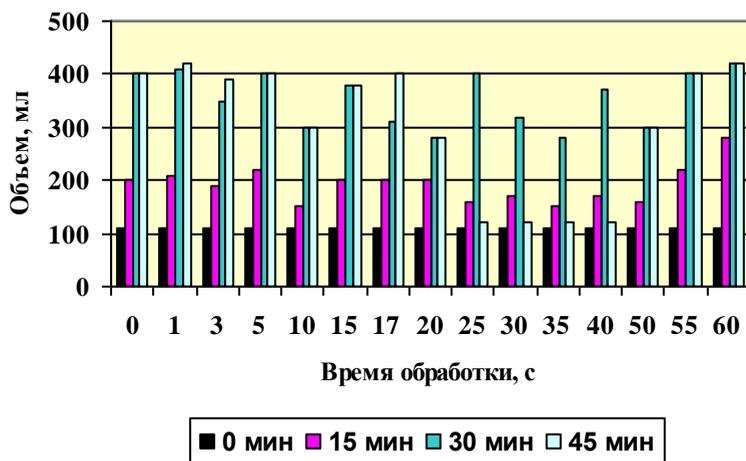


Рисунок. График зависимости подъемной силы дрожжей от времени обработки суспензии

Из рисунка видно, что в ряде случаев (время обработки в ПЭМП 25-40 с) происходило ускорение процесса брожения, но судя по наивысшим точкам подъема теста (от 280 до 400, контроль -400) можно предположить, что не во всех случаях выбраживание было полным. Значительное угнетение процесса брожения происходило на 10, 20, 50 с, усиление – на 1 и 60 с. Это можно будет подтвердить или опровергнуть дополнительными исследованиями по из-

мерению количества выделившегося в процессе углекислого газа и оставшегося после брожения сахара.

Полученные результаты говорят о том, что обработка питательных водных растворов ПЭМП, влияет на происходящие в них процессы, в том числе - брожения. В дальнейшем необходимо более подробно оценить влияние обработки воды ПЭМП в различных режимах, изучить режимы, дающие положительный эффект, в том числе на конечный продукт брожения - хлебопекарное тесто.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стародубцева Г.П., Ковалева Г.Е. Влияние обработки воды переменным электромагнитным полем на некоторые ее физико-химические свойства, определяющие качество теста //Материалы четвертой междунар. Науч.-техн. конф. «Пища. Экология. Человек» - М., Россия, 2001.-С.131-132.
2. Стародубцева Г.П., Ковалева Г.Е. Влияние воды, активированной электромагнитным полем на структурно-механические свойства теста с различным количеством и качеством клейковины муки //5-я Международная конференция «Электромеханика, электротехнологии и электроматериаловедение» Крым, Алушта МКЭЭЭ – 2003 г.
3. Гандзюк М.П. Влияние физического воздействия на процесс биосинтеза дрожжей /М.П. Гандзюк, А.И. Соколенко, И.Ф. Степанец. – М.: - Центральный научно – исследовательский институт информации и технико–экономических исследований пищевой промышленности. -1975, - С. 3 -13.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ.

Артёмов А. В., Ружицкий А. О.

Московский государственный университет дизайна и технологий
113806, Москва, ул. Садовническая, д. 33. E – mail: Arsenyart@mail.ru

Байбуртский Ф. С., Гончаров Л. А.

Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН
119991, Москва, ул. Косыгина, д.4. E – mail: Bayburt@mail.ru

Введение

Синтез ультрадисперсных частиц с магнитными свойствами и композиционных материалов на их основе, а также исследования их физико-химических свойств позволяют использовать эти продукты в гетерогенных каталитических процессах. Необходимость создания подобного рода материалов продиктована, с одной стороны, тем, что благодаря магнитным характеристикам химические реакции можно мгновенно останавливать или запускать воздействием магнитного поля на магнитный катализатор, то есть убирать его из среды, где протекает химический процесс или, напротив, вводить в эту среду (газовую или жидкую фазу). С другой стороны, использование в качестве катализатора ультрадисперсных металлических частиц существенно увеличивает площадь контакта между фазами и равномерное распределение каталитической массы по всему объёму химического реактора. Создание ультрадисперсных катализаторов с особыми свойствами (наночастицы с развитой поверхностью, способные изменять свою намагниченность в зависимости от температуры протекания химического процесса) позволяет осуществить автокаталитические реакции в поле действия магнитных или электромагнитных сил. Получение ультрадисперсных магнитоуправляемых катализаторов осуществляют электроконденсационным методом.

Предлагается новая технология проведения жидкофазных окислительных процессов в присутствии гетерогенных катализаторов [1 – 10]. К таким процессам относятся: эпоксидирование олефинов пероксидными соединениями, жидкофазное окисление углеводородов. Катализаторы представляют собой высокодисперсные металлы, с размером частиц 10 – 30 нм, удельной поверхностью до 300 м²/г, равномерно распределённые в жидкости (которая обычно подвергается каталитическим превращениям или является жидкой фазой, в которой происходит каталитический процесс) за счёт добавок стабилизирующих веществ. Концентрация ультрадисперсных металлов зависит от условий получения и природы этих металлов, и может изменяться в широких пределах и обычно составляет 0,1 – 5,0 г/л. Ультрадисперсные металлы (железо, кобальт, никель), могут быть нанесены на поверхность различных неор-

ганических матриц (силикагель, цеолиты, оксид алюминия, оксиды циркония, вольфрама) с содержанием активной металлической фазы в пределах 0,01 – 10 % (по массе). Эти композиционные материалы также могут найти своё применение в жидкофазных каталитических процессах.

Ультрадисперсные металлические катализаторы.

Получение ультрадисперсных металлических катализаторов осуществляют модифицированным электроконденсационным методом [1], суть которого заключается в пропускании высокочастотного электрического тока (частота 800—900 кГц, напряжение 600—900 В) между электродами и крупными частицами металла, помещенными в жидкую фазу. Процесс протекает в электроконденсационной ячейке, которая может быть конструктивно выполнена в форме специального реактора [2], имеющего элементы автоматического управления (существуют и другие конструкторские разработки устройств для получения ультрадисперсных металлических катализаторов [3]). Принципиальная схема реактора [2] приведена на рисунке 1.

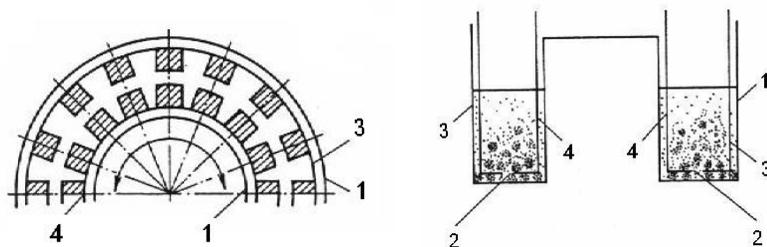


Рисунок 1. Вариант конструкции реактора для получения ультрадисперсных металлических катализаторов: 1 – корпус реактора, 2 – место расположения крупных частиц металла, 3, 4 – внешний (стационарный) и внутренний (вращающийся) перфорированные цилиндрические электроды

Основные принципы работы и автоматического управления реактором для получения ультрадисперсных металлических катализаторов заключаются в следующем. В реактор 1 помещают крупные частицы соответствующего металла 2, вводят жидкую фазу и через электроды 3 и 4 пропускают высокочастотный ток (600 – 900 В, 800 – 900 кГц). Напряжение и частоту регулируют с помощью искрового генератора таким образом, чтобы в зоне получения катализаторов постоянно поддерживался «тлеющий» искровой разряд, наличие которого постоянно регистрируют специальным блоком искрового генератора. В случае исчезновения тлеющего искрового разряда автоматически приводится в действие электропривод, соединенный с вращающимся перфорированным электродом 4, который начинает плавно вращать этот электрод, чередуя вращение по и против часовой стрелки. В результате этого вращения крупные частицы металла перемещаются в зону 2 до тех пор, пока не восстановится режим тлеющего искрового

разряда. Если этот режим не устанавливается через определенное время, система автоматического управления отключает искровой генератор и требует дополнительного введения в зону 2 крупных частиц металла.

Принципиальная схема автоматического управления реактором для получения высокодисперсных металлических катализаторов приведена на рисунке 2.

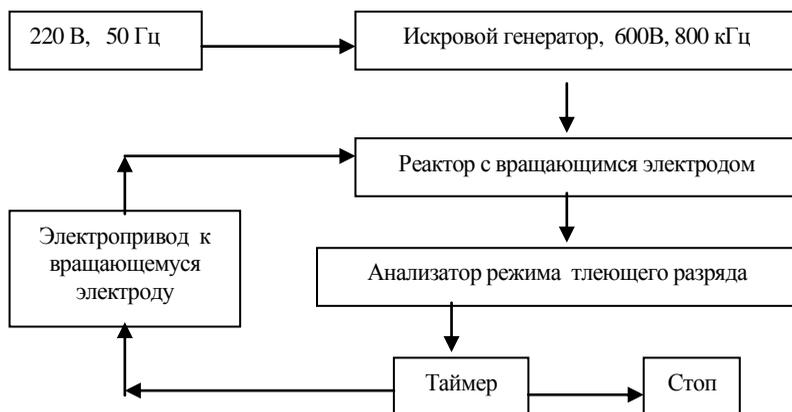


Рисунок 2. Принципиальная схема автоматического управления реактором получения ультрадисперсных металлических катализаторов

Для работы данного реактора разработана специальная конструкция высокочастотного искрового генератора, питающегося от сети переменного тока напряжением 220 В и частотой 50 Гц, на выходе которого могут быть получены требуемые параметры (они могут быть строго заданы или плавно регулироваться в ходе работы генератора). Как уже отмечалось, в процессе работы генератора в жидкой фазе между электродами и частицами соответствующего металла, помещенными на дно реактора, создается незатухающий (за счет использования элементов автоматического управления) тлеющий искровой разряд. В искровом канале возникает высокая температура ($\sim 10^4$ °С), что приводит к испарению металла в ограниченном объеме (образованию так называемого газового пузыря). Последующее резкое понижение температуры газового пузыря за счет его контакта с жидкой фазой вызывает конденсацию металлического пара с образованием высокодисперсных частиц металла, имеющих субмикрометровый размер (1 – 30 нм) и высокую удельную поверхность до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ [4].

Из крупных частиц металла, помещенных на дно реактора, можно получать ультрадисперсные металлические катализаторы многократно. В процессе работы искрового генератора электроды не разрушаются. Частицы ультрадисперсных металлических катализаторов агрегативно устойчивы и не оседают на дно реактора. Агрегативную устойчивость можно повысить введением специ-

альных добавок (как правило, ПАВ – например, стеарат натрия). Данная технология позволяет получать ультрадисперсные металлические катализаторы непосредственно перед началом жидкофазного окислительного процесса практически в любой жидкой фазе, как органической, так и неорганической (вода, углеводороды, спирты, кетоны, их смеси и т.п.). Обычно процесс получения ультрадисперсных металлических катализаторов проводят в токе инертного газа (азот, аргон). Полученная смесь жидкой фазы и ультрадисперсного металлического катализатора может быть непосредственно направлена на стадию каталитических превращений.

Данный метод имеет ряд особенностей. Проведение процесса в жестких температурных условиях ($\sim 10^4$ °C) в искровом разряде позволяет «натренировать» катализатор, т.е. получение ультрадисперсных металлических катализаторов осуществляется в жидкой фазе, которая либо сама подвергается на следующей стадии каталитическим превращениям, либо выступает в роли среды на данной стадии. В этом случае катализатор в процессе его получения может «запоминать» параметры среды, т.е. имеет место так называемый эффект памяти катализатора, который может проявляться в форме повышенной активности (и/или селективности) катализатора по сравнению с таким же катализатором, но приготовленным в других условиях. Проявление эффекта памяти широко известно в адсорбционных и каталитических процессах [5].

Подробное исследование состава высокодисперсных металлических катализаторов (Fe, Co), полученных описанным выше модифицированным электроконденсационным методом, с применением методов γ -резонансной спектроскопии и дифрактометрии позволило установить, что помимо металлической фазы они имеют в своем составе примеси карбидной и оксидной фаз. Эти фазы имеют строгую упорядоченность, чем, вероятно, и можно объяснить аномально высокую активность этих катализаторов [6]. Выделение ультрадисперсных металлических катализаторов из продуктов каталитических превращений может быть осуществлено различными методами (фильтрованием, центрифугированием и др.). Наиболее предпочтительным, по-видимому, является пропускание продуктов, содержащих агрегативно устойчивые частицы ультрадисперсного металлического катализатора, через стационарный слой твердого адсорбента (цеолит, алюмосиликат и др.), при этом, за счет существенного различия в поверхностных электрических потенциалах адсорбента и металла, достаточно легко происходит адсорбция металлического катализатора на поверхности адсорбента.

Высокодисперсные металлические катализаторы, полученные по данной методике, были использованы в следующих жидкофазных окислительных процессах:

- 1) жидкофазное окисление 1,2,3,4-тетрагидронафталина;
- 2) жидкофазное эпоксидование пропилена и нонена-1;
- 3) жидкофазное гидрирование резорцина.

Нанесенные металлические катализаторы. Получение нанесенных высокодисперсных металлических катализаторов осуществляли гетерокоагуляцией золь высокодисперсных металлов, полученных электроконденсационным методом, в присутствии различных неорганических носителей. Применение данного метода позволило разработать оригинальную технологию создания нанесенных металлических катализаторов, которая включает следующие основные стадии:

- 1) получение золь высокодисперсных металлов электроконденсационным методом, включая стабилизацию золь введением специальных добавок;
- 2) введение в золь порошка неорганического носителя (силикагеля, оксидов алюминия, магния, циркония, вольфрама и других элементов) и проведение процесса гетерокоагуляции;
- 3) отделение гетерокоагулянта от жидкой фазы;
- 4) сушка гетерокоагулянта до влажного пастообразного состояния;
- 5) формование гранул катализатора.

Гетерокоагуляцию обычно проводят при объемном соотношении носителя и золь металла 7:1. Осаждение золь на носителе контролируют по изменению окраски с помощью фотоколориметра. Осаждение считают законченным, если раствор полностью обесцвечивается. В ряде случаев в золь металла вводят добавки (например, натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы – Na-КМЦ), что позволяет одновременно стабилизировать золь металла до его взаимодействия с поверхностью неорганического носителя и использовать эти добавки в качестве связующего при последующем формовании гранул катализатора. Наряду с простотой приготовления катализаторов по данной технологии, исключаящей, например, такие стадии, как пропитка и восстановление, необходимо отметить высокую каталитическую активность катализаторов. Помимо получения нанесенных металлических катализаторов данный метод может быть использован для модификации уже готовых катализаторов введением в них дополнительных компонентов (получение полиметаллических катализаторов).

В настоящее время авторами проводятся работы по исследованию каталитической активности металлоуглеродных композиционных материалов на основе железа (феррокарбон) и кобальта (кобальтокарбон), полученных с применением плазмохимической технологии. Одновременно ведётся большая работа по синтезу ферритов различного состава (методом осаждения из растворов и криохимическим методом) с большой удельной поверхностью и исследованию каталитических свойств этих материалов в процессах жидкофазного окисления и гидрирования ненасыщенных углеводородов.

Работа выполнена при поддержке гранта
ведущих научных школ РФ № 00 – 15 – 97 – 285.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артемов А.В., Писаренко О.И. Способ получения металлических высокодисперсных катализаторов // А.С. № 750821, ВО1J 37/34, С07С 49/36 (СССР), 1977.
2. Артемов А.В., Ибрагимов М.Х.- Г. Реактор для получения высокодисперсных металлов в жидких средах // А.С. 1102115, ВО1J 19/08 (СССР), 1983.
3. Дранченко А.А., Артемов А.В. Устройство для получения дисперсных металлических порошков // А.С. 1422525, А1, В22F 9/14, ВО1J 19/08 (СССР), 1985.
4. Артемов А.В., Лунина М.А., Хачатурян А.А. II Журн. прикл. химии. 1985. № 3. С. 591.
5. Важев В.В. II Журн. физ. химии. 1994. Т. 58, №11. С. 2783.
6. Писаренко О.И., Артемов А.В., Плачинда А.С., Лунина М.А. II Там же. 1982. Т. 56, № 1. С. 80.
7. Лунина М.А., Хачатурян А.А., Варданын В.Д., Артемов А.В. Способ приготовления гомогенного молибденсодержащего катализатора для эпокси́рования олефинов // А.С. 2996626/23-04, ВО1J 37/34, ВО1J 31/32 (СССР), 1980.
8. Варданын В.Д., Хачатурян А.А., Литвинцев И.Ю. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 1986. № 3, С. 12.
9. Камнева А.И., Лунина М.А., Артемов А.В. и др. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50, № 11. С. 2826.
10. Артемов А.В., Писаренко О.И. Способ совместного получения тетралона-1 и тетралола-1 // А.С. 664454, С07С 27/12, С07С 35/22, С07С 49/27 (СССР), 1977.

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАБОЧЕГО ЗАЗОРА НА РАБОТУ МАГНИТОЖИДКОСТНЫХ УПЛОТНЕНИЙ

Щелькалов Ю.Я., Перминов С.М., Перминов М.С.

Ивановский государственный энергетический университет
153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34. Факс: (0932)385701; E-mail: office@polytech.ivanovo.ru



Щелькалов Юрий Яковлевич окончил ИЭИ в 1962 г., в 1973 г. защитил кандидатскую диссертацию. С 1976 г. – доцент кафедры электрических машин и аппаратов ИЭИ. С 1977 по 1984 годы – декан электромеханического факультета. В 1987 г. в МЭИ защитил докторскую диссертацию на тему «Математическое моделирование и автоматизация расчетов полей в электрических машинах и трансформаторах». С 1987 г. – заведующий кафедрой электромеханики. С 1986 г. по настоящее время – проректор по научной работе ИГЭУ и научный руководитель ПНИЛ прикладной феррогидродинамики, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент Академии технологических наук РФ, Заслуженный деятель науки и техники. Имеет свыше 170 научных работ, в том числе 5 патентов РФ.



Перминов Сергей Михайлович окончил ИЭИ в 1977 г. Исследованием магнитных жидкостей начал заниматься в студенческие годы. В ИЭИ работает с 1977 г. инженером НИС, а с 1980 г. в ПНИЛ феррогидродинамики – младшим научным, научным и старшим научным сотрудником. В 1986 году защитил в МЭИ кандидатскую диссертацию по теме “Математическое моделирование и проектирование магнитных систем в магнитожидкостных герметизаторах”. С октября 1987 г. является заведующим ПНИЛ ПФГД. Имеет 20 авторских свидетельств на изобретение, 2 патента РФ, 62 научных публикаций.



Перминов Максим Сергеевич – студент 5 курса ИГЭУ. С 2002 г. занимается студенческой научно-исследовательской работой под руководством Перминова С.М. Исследует вопросы применения магнитных жидкостей в герметизаторах.

В магнитных системах требуемую форму распределения напряженности магнитного поля в рабочих зазорах получают изменением формы образующих зазор поверхностей. В магнитожидкостных уплотнениях выполняя кольцевые зубцы, на поверхности полюсных приставок или вала, формируют в зазоре резко неоднородное магнитное поле. Магнитная жидкость, втягиваясь в зоны с максимальной напряженностью, образует пробки, герметично перекрывающие зазор и обеспечивающие работу магнитожидкостного уплотнения. В то же время на микроскопическом уровне в приповерхностном слое независимо от разработчика уплотнения существует локальное перераспределение магнитного поля, обусловленное шероховатостью поверхности. Исследованию данного перераспределения магнитного поля, называемого перераспределением третьего порядка, и посвящена данная работа.

При изготовлении на поверхностях деталей уплотнения образуется множество микроскопических выступов и впадин, их величина и количество определяется шероховатостью поверхностей. Шероховатая форма поверхностей приводит к тому, что около поверхности происходит дополнительное перераспределение напряженности магнитного поля. Выступы на поверхности концентрируют линии магнитного потока, около них образуются зоны с повышенной напряженностью магнитного поля. Во впадинах напряженность поля ослаблена. При удалении от поверхностей, неоднородность магнитного поля, обусловленная шероховатостью поверхности, постепенно ослабевает и исчезает. Толщина слоя, в котором существует неоднородность напряженности магнитного поля, незначительна и определяется величиной выступов и впадин шероховатой поверхности. Однако, по сравнению с размерами частиц жидкости, неоднородность поля имеет значительные размеры. Так если поверхности элементов полюсных приставок и вала выполнены по 6 классу шероховатости, то величина выступов составляет порядка $1,25 \div 2,5$ мкм, что примерно в $100 \div 250$ раз превышает средние размеры частиц магнитной жидкости. Поэтому все механизмы возникновения повышенного взаимодействия частиц и образования структурных агрегатов около поверхности действуют в полном объеме.

Неоднородность магнитного поля в приповерхностном слое приводит к тому, что в зонах концентрации поля около выступов шероховатой поверхности напряженность возрастает. Ее значение может превысить допустимое значение напряженности ($H_{кр}$). Для каждой магнитной жидкости существует критическое значение максимальной напряженности магнитного поля $H_{кр}$, до которого магнитная жидкость сохраняет свою устойчивость. Это объясняется тем, что у защитных оболочек частиц су-

существует предел прочности, превышение которого приводит к тому, что оболочки разрушаются, частички слипаются, и выпадают в осадок. Превышение критического значения напряженности приводит к потере устойчивости магнитной жидкости. Хотя разрушение магнитной жидкости происходит в тонком приповерхностном слое, в динамике существует интенсивный процесс перемешивания магнитной жидкости в зазоре уплотнения. На место разрушившейся около поверхностей полюсных приставок и вала жидкости втягивается другая, которая под воздействием чрезмерной напряженности поля также начинает разрушаться. При длительных режимах работы происходит процесс постепенного разрушения магнитной жидкости, который заканчивается на определенном этапе разгерметизацией уплотнения.

Существование неоднородного магнитного поля в приповерхностном слое интенсифицирует также процесс образования агрегатов из частиц магнитной жидкости в виде цепочек, что, в конечном итоге, приводит к повышению моментов страгивания (момент трения уплотнения в момент трогания вала) и трения уплотнения.

Обнаружить и измерить приповерхностную неоднородность с помощью известных средств измерения параметров магнитного поля невозможно, поэтому исследование выполнялось путем моделирования магнитных полей с помощью численных методов. Задавалась стандартная форма шероховатой поверхности (рис. 1) [1]. В качестве противоположной поверхности зазора использовалась гладкая поверхность, удаленная от шероховатой поверхности на $20h_{\max}$, где h_{\max} – высота максимального выступа неровностей. Для моделирования поля использовался метод конечных элементов, позволяющий наиболее реально воспроизводить границы раздела сред. Учитывался также нелинейный характер свойств материалов шероховатой поверхности.

Расчеты магнитного поля около шероховатой поверхности показали:

1. Напряженность магнитного поля около выступов шероховатой поверхности может существенно превышать напряженность в зазоре;
2. Насыщение стали на вершинах выступов, ограничивает степень неоднородности поля в приповерхностном слое;
3. Неоднородность напряженности поля, вызванная шероховатостью, практически исчезает на расстоянии, превышающем $2h_{\max}$ от поверхности.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что прямой контакт магнитной жидкости с магнитопроводящими поверхностями, образующими рабочий зазор, отрицательно сказывается на работе магнитожидкостных уплотнений. Ухудшаются технические характеристики, снижается ресурс. Снизить отрицательный эффект прямого контакта можно, допустим,

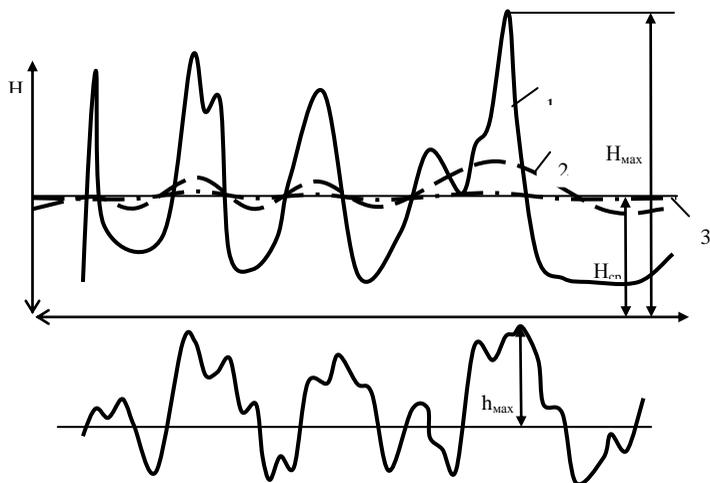


Рис.1

- 1 - Распределение напряженности поля на высоте h_{MAX} ,
- 2 - Распределение напряженности поля на высоте $1,5 h_{\text{MAX}}$,
- 3 - Распределение напряженности поля на высоте $2h_{\text{MAX}}$

нанеся на поверхности деталей рабочей зоны, контактирующие с магнитной жидкостью, немагнитное покрытие (рис.2). Немагнитное покрытие не изменяет магнитное поле в зазоре, удерживающая способность уплотнения сохраняется. В тоже время неоднородное магнитное поле в приповерхностном слое с зонами повышенной напряженности оказывается внутри немагнитного покрытия. Зоны с повышенной напряженностью изолируются от магнитной жидкости, тем самым устраняется их разрушительное воздействие.

Возникает вопрос, какой должна быть минимальная толщина немагнитного покрытия? Величина выступов зависит от шероховатости поверхности. Чем выше шероховатость, тем большие размеры имеют выступы. Минимальная толщина покрытия должна превышать высоту максимальных выступов неровностей. В тоже время согласно результатам расчетов неоднородность напряженности поля, вызванная шероховатостью, практически исчезает на расстоянии, превышающем $2h_{\text{MAX}}$ от поверхности. Поэтому минимальный уровень толщины немагнитного покрытия должен находится в пре-

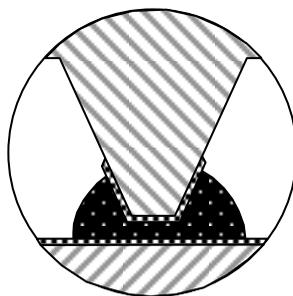


Рис 2

делах $(1,5 \div 2)h_{\text{max}}$. Для примера, при выбранном 6-м классе шероховатости толщина немагнитного покрытия составит $1,8 \div 5 \mu\text{м}$. Учитывая, что покрытие наносится как на вал, так и полюсную приставку, суммарное уменьшение рабочего зазора при его величине $0,1 \text{ мм}$ не превысит 10% . Такое изменение зазора не повлечет за собой заметных отклонений в работе уплотнения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.И.Анурьев. Справочник конструктора машиностроителя. Т.1. – М.: Машиностроение, 1992.

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МАГНИТОЖИДКОСТНОГО УПЛОТНЕНИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Щелькалов Ю.Я., Перминов С.М., Перминов М.С.

Ивановский государственный энергетический университет
153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34. Факс: (0932)385701; E-mail: office@polytech.ivanovo.ru

Магнитожидкостные герметизаторы обладают высоким уровнем герметичности, что делает их привлекательными для использования в различных областях техники. Широту их применения сдерживает ограниченная удерживающая способность и габариты, возрастающие пропорционально удерживаемому перепаду давлений. Указанную проблему позволит решить повышение эффективности рабочей зоны уплотнения.

Магнитожидкостное уплотнение обычно состоит из кольцевого аксиально намагниченного постоянного магнита 1, охватывающего вал 2, к торцам которого примыкают полюсные приставки 3 (рис.1) [1]. Обращенные друг к другу поверхности полюсных приставок и вала образуют зазор 4, в который

вводится магнитная жидкость. Эффективность уплотнения во многом зависит от того, каким образом сформировано магнитное поле в зазоре. Обычно на образующих зазор поверхностях полюсных приставок или вала располагаются кольцевые концентраторы 5, преобразующие магнитное поле в зазоре в резко неоднородное. Магнитная жидкость втягивается в области с максимальной напряженностью магнитного поля, образуя магнитожидкостные жгуты 6 вокруг вала, герметично перекрывающие зазор. Каждый жгут или магнитожидкостная пробка имеет повышенное внутреннее давление, зависящее от магнитных свойств жидкости и характера распределения напряженности магнитного поля в зазоре. Величина удерживаемого перепада давлений магнитожидкостной пробки определяется по формуле [2]

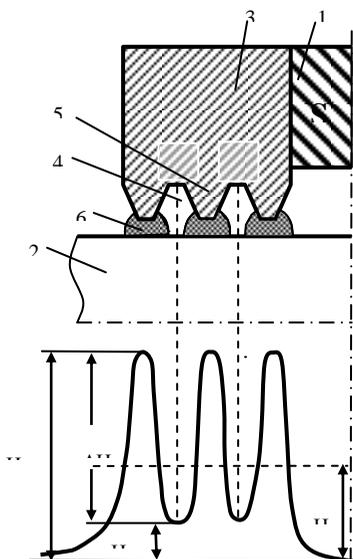


Рис 1

$$\Delta p = \mu_0 \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} M dH \quad , \quad (1)$$

где μ_0 – магнитная постоянная,
 M – намагниченность магнитной жидкости,
 H – напряженность магнитного поля в зазоре,
 H_{\max} и H_{\min} – максимальная и минимальная напряженности магнитного поля на границах магнитожидкостной пробки в момент удержания ею максимального перепада давлений (рис.2).

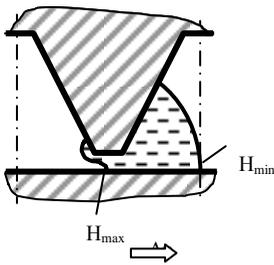


Рис 2

Из формулы 1 видно, что увеличения удерживаемого перепада давлений магнитожидкостной пробкой можно достичь, повышая намагниченность магнитной жидкости M , увеличивая максимальную напряженность магнитного поля в зазоре H_{\max} и снижая минимальную H_{\min} .

Величина H_{\max} в зазорах обычных систем ограничивается величиной индукции насыщения стали полюсных приставок и вала или свойствами магнитной жидкости сохранять устойчивость в полях высокой напряженности. Снижения H_{\min} в рабочем зазоре традиционного уплотнения добиваются изменением размеров и формы канавки между соседними зубцами. Обычно, чем шире и глубже канавка, тем большего снижения H_{\min} можно достичь. В идеале H_{\min} можно приблизить к нулю, но канавка будет иметь значительные габариты, а прибавка к удерживаемому перепаду давлений незначительная – 10÷20%. Поэтому в практике принято в настоящее время задавать ширину канавки в диапазоне $(20\div50)\delta$, где δ – минимальный зазор между полюсной приставкой и валом. Таким образом, можно видеть, что удерживающая способность магнитожидкостной пробки ограничена: намагниченностью насыщения магнитной жидкости, индукцией насыщения стали и возможностью снижения H_{\min} . Стремление снизить H_{\min} приводит к росту размеров магнитожидкостной пробки и уплотнения в целом. Рассмотренные выше системы относятся к системам первого поколения.

Существуют системы второго поколения [3], в которых изменение напряженности магнитного поля вдоль зазора достигается не изменением величины зазора, а изменением потенциала на поверхности полюсной приставки или вала. Уплотнение второго поколения состоит из ряда последовательно установленных кольцевых магнитов с аксиальной намагниченностью, которые разделены полюсными приставками, выполненными в виде тонких магнитопроводящих дисков (рис.3). Рядом расположенные магниты имеют встречную намагниченность. Их суммарный магнитный поток выдавливается в рабочий зазор через ограниченную поверхность магнитопроводящего диска, проходит через вал, еще раз пронизывает рабочий зазор и замыкается на соседний магнитопроводящий диск противоположной полярности. В рабочем зазоре создается магнитное поле с напряженностью чередующейся полярности. Это значит, что напряженность магнитного поля в зазоре обязана проходить через нулевое зна-

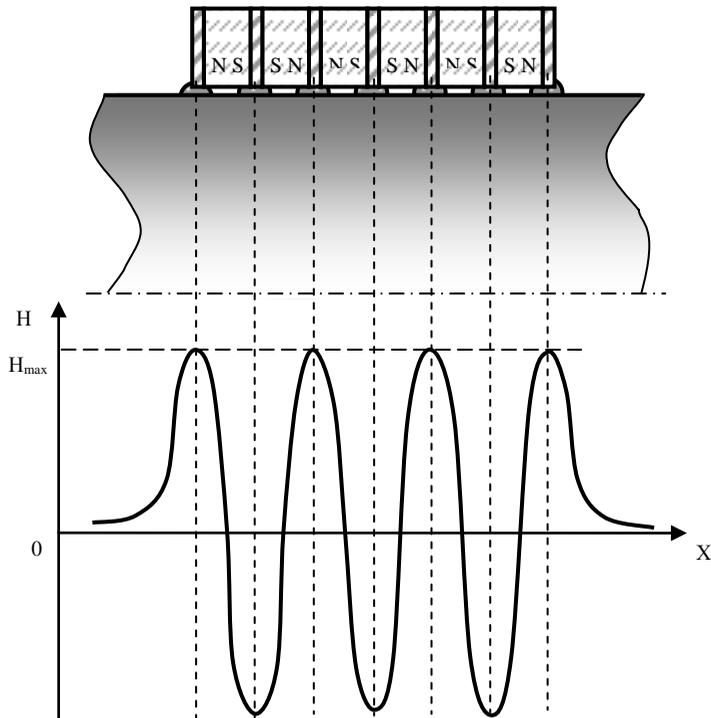


Рис 3

чение. То есть в данных системах H_{\min} не зависит от чего либо и всегда равна нулю. Отсюда вытекает преимущество рабочего зазора данного типа – независимо от размеров магнитожидкостной пробки удерживаемый ею перепад давления определяется только H_{\max} и на 10÷30% превышает перепад давления магнитожидкостной пробки уплотнения первого типа.

Преимуществом уплотнения данного типа является существенное снижение радиальных размеров. Высота магнитов соизмерима с высотой зубцов уплотнения первого типа. Исключаются громоздкие полюсные приставки. Аксиальные размеры снижаются, но не столь значительно. Расчеты показывают, что если использовать редкоземельные магнитотвердые материалы КС37, то шаг межполюсного деления, то есть аксиальная длина участка работы магнитожидкостной пробки составляет $(10\div30)\delta$. Это примерно в два раза меньше по сравнению с уплотнением первого типа.

В данной работе предлагается магнитожидкостное уплотнение третьего типа [3]. Уплотнение устроено следующим образом. К торцевым

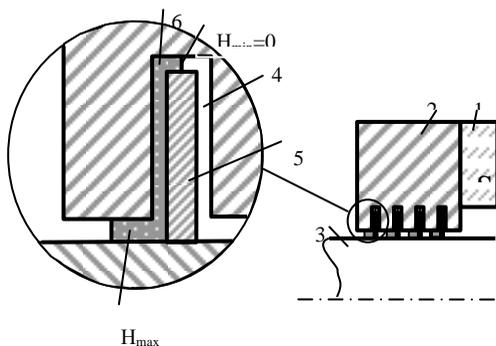


Рис.4

поверхностям кольцевого магнита 1(рис.4) примыкают полюсные приставки 2. На поверхностях полюсных приставок, обращенных к валу 3, выполнены кольцевые пазы 4. На валу 3 герметично установлены немагнитные диски 5, заходящие в пазы полюсных приставок с зазором. В зазор между полюсной приставкой и валом помещена магнитная жидкость, которая разбивается на отдельные магнитожидкостные пробки 6. В данном уплотнении предлагается отказаться от канавки и ее описанной выше роли – снижения напряженности поля вдоль рабочего зазора. Вместо этого на ровной поверхности полюсной приставки выполняется узкий кольцевой паз. Его роль заключается не в изменении напряженности магнитного

поля в зазоре, а в создании полого пространства в теле полюсной приставки, окруженного с трех сторон средой с высокой магнитной проницаемостью. Такая конструкция обеспечивает, при отсутствии насыщения стали полюсных приставок, нулевую напряженность магнитного поля в глубине паза. Диски, закрепленные на валу, смещают вторую свободную поверхность магнитожидкостной пробки в паз, где поле равно нулю. Магнитожидкостная пробка в такой системе удерживает максимально возможный перепад давлений, определяемый только H_{\max} , независимо от размеров паза и самой магнитожидкостной пробки. С точки зрения формирования поля в рабочем зазоре, чем уже паз, тем эффективнее работает магнитная система. В идеале ширина паза должна стремиться к нулю. Ее величина будет определяться толщиной диска, и размером допустимого зазора между стенкой паза и диском. То есть по сравнению с магнитожидкостными уплотнениями первого типа, для повышения эффективности системы нужно стремиться не увеличивать ширину паза, а уменьшать ее. Это полная противоположность действию канавки, где, чем шире канавка, тем больший перепад давлений удерживает каждая магнитожидкостная пробка.

Достижимый технический результат заключается в повышении удерживающей способности магнитожидкостного уплотнения, в снижении габаритов уплотнения.

Уплотнение работает следующим образом. Постоянный магнит 1 в уплотнении служит источником магнитного поля. Создаваемый им магнитный поток полюсными приставками 2 подводится к зазору между полюсными приставками и валом. Магнитная система рассчитывается и проектируется таким образом, чтобы исключалось насыщение материала полюсных приставок в области расположения пазов. При этих условиях пазы полюсных приставок обходятся магнитным потоком и напряженность магнитного поля в глубине паза стремиться к нулю. Немагнитные диски 5 заходят в пазы и их наружная часть находится в зоне с нулевой напряженностью магнитного поля. Магнитная жидкость, находящаяся в зазоре, образует герметичные пробки с повышенным внутренним давлением и в момент удержания максимального перепада давлений принимает положение, показанное на рис.4. Одна из свободных поверхностей каждой магнитожидкостной пробки находится в зоне минимального зазора между валом и полюсной приставкой, где напряженность магнитного поля максимальна, а вторая – в глубине паза, где напряженность поля равна нулю. Каждая магнитожидкостная пробка способна воспринимать перепад давлений, который определяется по формуле:

$$\Delta p = \mu_0 \int_0^{H_{\max}} M dH \quad , \quad (2)$$

Перепад давлений, удерживаемый уплотнением, определяется суммой перепадов всех магнитожидкостных пробок под полюсными приставками.

Следует отметить, что данное магнитожидкостное уплотнение может иметь перевернутую систему исполнения, когда пазы располагаются в валу, а диски закреплены на полюсных приставках, а также радиальное исполнение рабочего зазора.

Преимущество предлагаемого уплотнения перед известными магнитожидкостными уплотнениями заключается в существенном сокращении размеров рабочей зоны, необходимой для создания одной магнитожидкостной пробки. В уплотнении первого типа наиболее оптимальная ширина площадки на острие зубца равна 2δ , а ширина канавки около 30δ . Откуда шаг зубца составляет 32δ . В предлагаемом уплотнении ширина площадки между пазами для обеспечения H_{\max} сохраняется и равна 2δ . Ширина паза рассчитывается из условий: толщина немагнитного диска плюс зазоры справа и слева. Толщина диска берется минимальной и определяется технологией его изготовления – принимается 2δ . Величина зазоров справа и слева от диска принимается равной δ . Тогда ширина паза равна 4δ , а шаг магнитожидкостной пробки по валу составляет 6δ . Из сравнения полученных величин видно, что в первом случае магнитожидкостная пробка занимает 32δ , а во втором 6δ о.е. длины вала. Разница в длине составляет пять с лишним раз. Это значит, что предлагаемое уплотнение позволяет при одной и той же длине магнитожидкостного уплотнения в несколько раз (а не на десятки процентов) увеличить удерживающую способность или для заданного перепада давлений значительно снизить его габариты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент Великобритании № 959936, МКИ-2 F 2 В, 1968.
2. Михалев Ю.О., Орлов Д.В., Страдомский Ю.И. Исследование феррожидкостных уплотнений - Магнитная гидродинамика, 1979, №3. С. 69-79.
3. Авторское свидетельство СССР №1308803, МКИ-2 F 16 J 15/40, 1987.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МАГНИТОЖИДКОСТНЫХ УПЛОТНЕНИЙ

Щелькалов Ю.Я., Перминов С.М., Перминов М.С.

Ивановский государственный энергетический университет
153003, Иваново, ул. Рабфаковская, 34. Факс: (0932)385701; E-mail: office@polytech.ivanovo.ru

Магнитная жидкость представляет собой коллоидный раствор магнитных частиц в жидкости-носителе. Каждая частичка имеет размер порядка 100Å^0 , что меньше одного домена, поэтому частичка является двух полюсным постоянным магнитом, покрытым защитной оболочкой. Защитная оболочка ограничивает сближение отдельных частиц и не позволяет им слипаться. Энергии броуновского движения достаточно, чтобы коллоидный раствор находился в устойчивом состоянии и не расслаивался в течение длительного промежутка времени. При помещении магнитной жидкости в уплотнение, где существует магнитное поле, силы взаимодействия между частицами значительно возрастают. У защитных оболочек частиц существует предел прочности, превышение которого приводит к тому, что частички слипаются, и выпадают в осадок, нарушается устойчивость магнитной жидкости. В магнитожидкостном уплотнении нарушение устойчивости магнитной жидкости приводит к его разгерметизации.

Для каждой магнитной жидкости существует критическое значение максимальной напряженности магнитного поля $H_{кр}$, до которого магнитная жидкость сохраняет свою устойчивость. Превышение критического значения напряженности приводит к потере устойчивости магнитной жидкости.

Все магнитожидкостные уплотнения создают исходя из параметров используемой жидкости. Удерживаемый уплотнением перепад давлений, допустим, с зубцами на полюсной приставке и гладким валом, определяется распределением напряженности магнитного поля на поверхности вала. При проектировании уплотнения следят, чтобы максимальная напряженность поля в зазоре H_{max} не превышала $H_{кр}$, что обеспечивает устойчивость магнитной жидкости в уплотнении и его работоспособность в течение продолжительного промежутка времени.

Исследование магнитного поля в рабочем зазоре уплотнения на основе численных методов показало, что в зазоре около кромок элементов полюсных приставок и вала (под элементами понимается канавки, зубцы, выступы, концентраторы и т.д.) существуют зоны с напряженностью магнитного поля, существенно превышающей H_{max} на поверхности вала в зазо-

ре (рис.1). Величина напряженности магнитного поля в этих зонах зависит от геометрии и уровня насыщения стали концентраторов и может на 20÷40% превышать величину напряженности поля в зазоре около гладкой поверхности. Магнитная жидкость, попадающая в эти зоны, разрушается и выпадает в осадок. На ее место втягивается свежая партия жидкости, которая также под воздействием чрезмерной напряженности поля разрушается. Данный процесс продолжается до тех пор, пока при определенном проценте разрушившейся жидкости не произойдет пробой уплотнения.

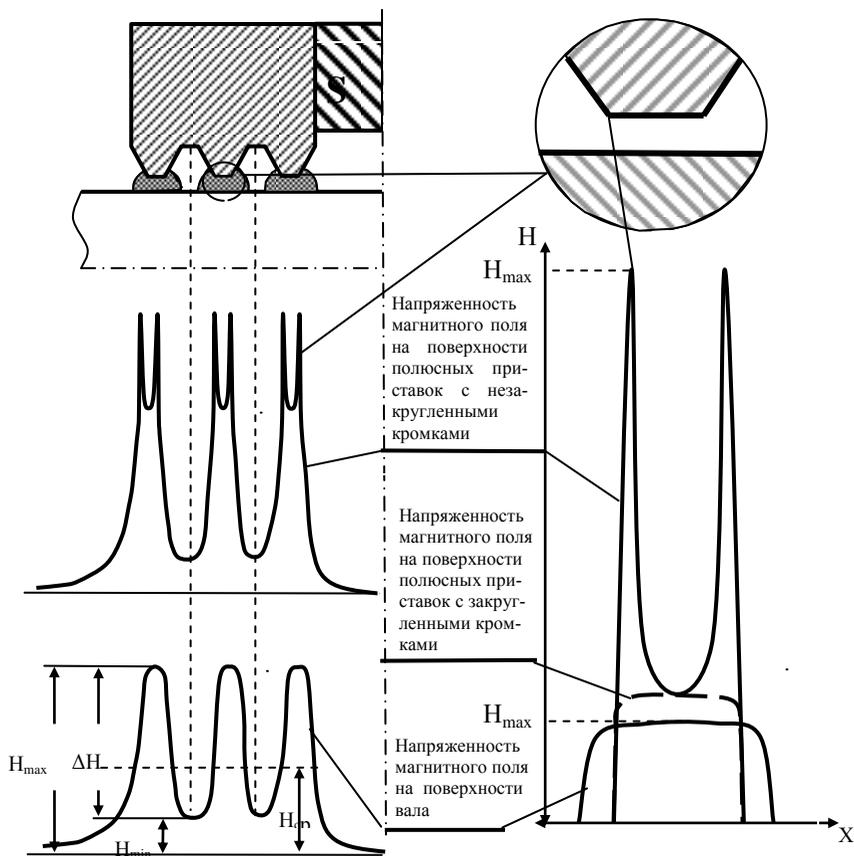


Рис.1

Если при создании уплотнения снизить напряженность магнитного поля в зазоре, исходя из того, что бы напряженность поля в этих зонах не превышала $H_{кр}$, применяемой магнитной жидкости, то энергия магнитной системы существенно недоиспользуется.

Бороться с отрицательным действием кромочного эффекта можно двумя способами. В первом способе на кромки концентраторов наносится немагнитное твердое покрытие, которое не влияет на магнитное поле в зазоре. Немагнитное покрытие наносится таким образом, чтобы оно занимало зоны с повышенной напряженностью магнитного поля и исключало доступ в эти зоны магнитной жидкости (рис. 2). Толщина и форма покрытия определяется в результате расчета магнитного поля в каждом конкретном случае. Недостатком данного технического решения является снижение величины рабочего зазора, что может привести к повышенному разогреву магнитной жидкости при повышенных скоростях вращения вала.

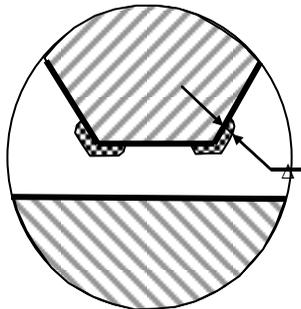


Рис.2

Во втором способе кромки концентраторов выполняются с закруглением (рис.3). Это приводит к перераспределению магнитного поля в зазоре. В результате всплески напряженности магнитного поля около кромок ликвидируются (рис.1). Наиболее оптимальный радиус закругления находится, как и в первом случае, в результате моделирования магнитного поля рассматриваемого уплотнения.

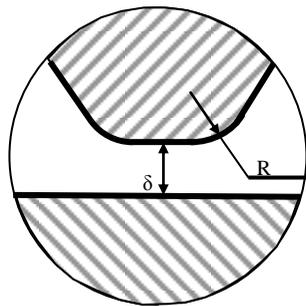


Рис.3

Таким образом, исследования показали, что при формировании магнитного поля в зазорах магнитожидкостных систем путем изменения конфигурации поверхностей, образующих зазор, необходимо особое внимание уделять зонам, прилегающим к пересечениям образующих поверхностей, где напряженность поля может существенно отличаться от напряженности на прилегающих участках и являться источником разрушения магнитной жидкости.

АВТОРСКИЙ ИНДЕКС

А			
Азарко И.И.	114		
Арефьев И.М.	190		
Артёмов А.В.	355		
Ахалая М.Г.	255		
Б			
Байбуртский Ф.С.	38, 355		
Байтукалов Т.А.	277		
Балдин Д.В.	130		
Барышников А.Ю.	243, 249, 259		
Бачурин В.Е.	300		
Башмаков И.А.	108, 114		
Беджанян М.А.	185		
Белоногова А.К.	162, 190		
Беседин А.Г.	316		
Богословская О.А.	277		
Болотов А.Н.	330		
Бондаренко Е.А.	90		
Борискина И.П.	118		
Брусенцов Н.А.	235, 240, 243, 249, 255, 259		
Брусенцова Т.Н.	240, 243, 249, 259		
Бурлакова Е.Б.	282		
В			
Вегера Ж.Г.	14		
Ведерникова И.А.	285		
Вольтер Е.Р.	235, 249, 255		
Воробьева С.А.	81		
Воронин В.В.	101		
Г			
Глаголев Н.Н.	342		
Гладких Д.В.	14		
Глухоедов Н. П.	38		
Глушенко Н.Н.	277		
Голощاپов А.Н.	275		
Голубятников А.Н.	221		
Гончаров Л.А.	355		
Горошко Н. Н.	58		
Грабовский Ю.П.	8		
Д			
Данилов М.И.	136		
Диканский Ю.И.	14		
Дискаева Е.Н.	90		
Дроздова В.И.	215		
Е			
Егерева Э.Н.	151		
Елфимова Е. А.	44		
Ерин К.В.	96		
Ж			
Жуков А.В.	68		
З			
Закинян Р.Г.	14, 185		
Захарова И.Н.	141		
Захлевных А.Н.	124, 130		
Зейдис И.	300		
Зубарев А.Ю.	22		
Зубенко Е.В.	198, 203		
Зубко В.И.	81		
Зубко Д.В.	81		
И			
Иваненко Г.Ф.	282		
Иванов А.О.	62		
Ильях П.М.	85		
Иссакова Л.Ю.	22		
К			
Кажан В.А.	228		
Казаков Ю.Б.	310		
Каменева Ю.Ю.	101		
Кандаурова Н.В.	85		
Канторович С.С.	27		
Кекало Е. А.	58		
Киселёв М. Р.	38		
Киселева Т.В.	85		
Кобелев Н.С.	101		
Кобозев М.А.	198, 203		
Ковалева Г.Е.	352		
Коваль А. А.	271		
Коварда В.В.	101		
Кожевников В.М.	136		
Комиссарова Л.Х.	269		
Коровин В.М.	228		
Королев В.В.	48, 190		
Кузнецов А.А.	269		
Кузнецов В.Д.	240, 243		
Кушнарев В.В.	215		
Л			
Лахтина Е. В.	33		
Лебедев А.В.	75, 180		
Левитин Е.Я.	271, 285		
Лесникович А.И.	81		
Лукашевич М.Г.	108, 114		
Лукашевич С.М.	108, 114		
Лысенков С.Г.	290		
М			
Майоров Е.В.	295		
Мартынов С.И.	118		
Матюшкин Э.В.	271		
Менделев В.С.	62		
Мисин В.М.	342		
Мисин М.В.	342		
Михалев Ю.О.	290		
Морозов Н.А.	306		
Н			
Налетова В.А.	300		
Нечаева О.А.	14		
Никифоров В.Н.	240		
Николаев В.И.	141		
Новиков В.В.	330		
Новикова О.О.	330		
О			
Оджаев В.Б.	114		
Ольховская И.П.	277		
Онищук В.А.	295		

Онопrienко В.Г.	271	Т	
Онопrienко Т.А.	71, 285	Тактаров Н.Г.	147
П		Тихонова Т.Ф.	108, 114
Падалка В.В.	96	Топорова Е.А.	297
Пауков В.М.	316	Трусевич Н.Г.	269
Перминов М.С.	361, 366, 372	Турков В.А.	300
Перминов С.М.	361, 366, 372	Тягушкин А.Н.	209
Подойницын С.Н.	269	Ф	
Полунин В.М.	101, 316,	Фаткуллина Л.Д.	275
Полянский В.А.	209, 235, 240, 243, 249, 259	Федоров О.Л.	322
Потехина М.А.	141	Федоров С.О.	322
Пшеничников А. Ф.	33, 75	Филиппов В.И.	269
Пятибратов Ю. П.	38	Ц	
Р		Циммерманн К.	300
Райхер Ю.Л.	172, 334	Ч	
Рамазанова А.Г.	48	Чеканов В.В.	85, 90
Романов А.С.	190	Чистяков М.В.	316
Романчук А.П.	22	Чуенкова И.Ю.	136, 185
Ружицкий А.О.	355	Ш	
Рулёв С. В.	38	Шагрова Г.В.	215, 346
Русаков В.В.	172	Шацкий В.П.	185
С		Шилов В.П.	157
Сайфетдинова В.В.	277	Шипилин А.М.	141
Семёнова О.Р.	124	Шумаков Л.И.	249
Сизов А.П.	297	Щ	
Симоновский А.А.	198, 203	Щелькалов Ю.Я.	306, 361, 366, 372
Сицко Г.Н.	81	Э	
Скроботова Т.В.	322	Эзирим К.У.	316
Сова А. Н.	38	Я	
Созонтов К.К.	330	Ястребов С.С.	136
Столбов О.В.	334		
Страдомский Ю.И.	306		

**11-я Международная Плесская конференция по магнитным жидкостям
Сборник научных трудов**

Лицензия ИД № 05285 от 04.07.2001 г.
Подписано в печать 11.08.04. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Печать плоская. Усл. печ. л. 21,9. Тираж 200 экз. Заказ
Ивановский государственный энергетический университет
153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34
Типография «ПресСто»
153025, г. Иваново, ул. Дзержинского, 39