

На правах рукописи



Иванов Алексей Сергеевич

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

Специальность 1.1.9 —  
«Механика жидкости, газа и плазмы»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Пермь — 2023

Работа выполнена в «Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук» - филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук («ИМСС УрО РАН»).

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

Официальные оппоненты: **Ерин Константин Валерьевич**, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры экспериментальной физики ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь.

**Налетова Вера Арсеньевна**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химической гидродинамики НИИ механики ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», г. Москва.

**Ряполов Петр Алексеевич**, доктор физико-математических наук, доцент, декан естественно-научного факультета ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита состоится 26 октября 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.036.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (филиал – Институт механики сплошных сред УрО РАН), по адресу: 614000, г. Пермь, ул. Академика Корлёва, 1; сайт: [www.icmm.ru](http://www.icmm.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте «ИМСС УрО РАН» ([www.icmm.ru](http://www.icmm.ru)). Телефон для справок: +7 (342) 237-84-61.

Автореферат разослан ..... сентября 2023 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 004.036.01,  
доктор физико-математических наук,  
доцент



Зуев Андрей Леонидович

## Общая характеристика работы

**Актуальность и разработанность темы исследования.** К началу 1990-х гг. в области пересечения гидродинамики, физики магнитных явлений и химии окончательно сформировалась междисциплинарная наука о гетерогенных мягких материалах с сильными магнитными свойствами (magnetic soft matter), к которым относятся: магнитные жидкости (МЖ), их прямые и обратные эмульсии, магнитные эластомеры, феррогели, жидкие кристаллы с примесями магнитных наночастиц (МНЧ), магнитореологические суспензии. Эти материалы искусственно синтезируются для получения сред, обладающих одновременно всеми полезными свойствами исходных компонентов: сильным магнитным откликом, оптической анизотропией, вязкостью и др. Возможность бесконтактной манипуляции магнитным полем является общей характеристикой этих материалов, определяющей их прикладное значение в технике и медицине.

Первыми материалами этого класса по хронологии и значимости являются МЖ - высокостабильные коллоидные дисперсии ферри- и ферромагнитных материалов в немагнитных жидкостях-носителях. Сочетание свойств текучести и высокой магнитной восприимчивости позволило в XX в. создать множество технических устройств, использующих МЖ в качестве рабочего тела: герметизаторы, акустические излучатели, уплотнения, опоры, инерционные датчики и др. В XXI в. акцент исследований сместился в область биомедицины, предполагающей применение МЖ в качестве транспортных систем, управляемых относительно слабым внешним магнитным полем: микрофлюидные чипы и газовые дозаторы для фармакологической отрасли, установки для сепарации биологических клеток, адресная доставка лекарств. Биосовместимость подразумевает взаимную растворимость биологической жидкости и МЖ, поэтому конечные объёмы последней, будучи введёнными в транспортную (например, кровеносную) систему, существуют там не в виде отдельных капель, а в виде областей высокой концентрации МНЧ с малым поверхностным натяжением. В науке о МЖ такие объекты имеют устоявшееся название - капельные агрегаты (drop-like aggregates, далее - КА). В настоящее время прорабатываются терапевтические методики, предполагающие конденсацию КА из низко концентрированной МЖ *in vivo* с помощью магнитоуправляемого фазового перехода (МФП) первого рода вида «газ - жидкость», чтобы манипулировать не сплошной средой, а отдельным КА. Например, можнократно повысить эффективность применения тромболитика в непроходимом кровеносном сосуде, если привести КА в движение вращающимся магнитным полем и усилить приток растворённого лекарства к тромбу.

Другой актуальной прикладной задачей с использованием МЖ является переработка отходов бытовой техники и электронных приборов для извлечения цветных и драгоценных металлов. Перспективным устройством для решения этих задач является магнитожидкостный сепаратор,

позволяющий разделять смеси (песок, гранулированный лом) на фракции различной плотности. Существуют прототипы и коммерческие образцы МЖ-сепараторов, работа которых с точки зрения фундаментальной науки сводится к описанию магнитной пондеромоторной силы, действующей на немагнитное тело, погружённое в МЖ. Таким образом, гидродинамика КА и немагнитных тел в МЖ - это ключевые актуальные научные проблемы их применения в технике и медицине, нашедшие отражение в названии и содержании диссертации.

Экспериментальные исследования КА выполнялись в США (С. Петерсон, А. Крюгер), России (В. В. Чеканов, Ю. И. Диканский, К. В. Ерин, В. И. Дроздова, Ю. Н. Скибин, А. Ф. Пшеничников, И. Ю. Шурубор, П. К. Хиженков, Ф. Г. Барьяхтар), Японии (С. Такетоми, Х. Такахаши), Франции (Ж.-К. Бакри, Р. Пержински, Р. Массарт), Испании (М. Лопез-Лопез), Латвии (Э. Я. Блумс, Д. Заблоцкий), Белоруссии (В. Г. Баштовой, П. Кужир), Индии (Р. Пант, П. Кумар) и др. Теоретическими и численными исследованиями этой задачи занимались: А. О. Цеберс, А. О. Иванов, Ю. А. Бувеч, А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, К. И. Морозов, К. Сано, М. Дои, М. Стивенс, Е. В. Новак, С. С. Канторович, В. В. Мехоношин, А. А. Кузнецов и др. Экспериментальные исследования пондеромоторных сил, действующих на немагнитные тела в МЖ, выполнялись следующими учёными: Р. Розенцвейг, М. Цан, В. Г. Баштовой, Ю. Д. Барков, В. Е. Феррман, А. Г. Рекс, М. Пизо, Л. Векаш, Ю. Б. Казаков, Ю. И. Страдомский, В. А. Филиппов, М. С. Сайкин, В. В. Чеканов, Ю. И. Диканский, А. Р. Закинян, А. А. Яновский, А. Я. Симоновский, В. М. Полуниин, П. А. Ряполов, К. А. Хохрякова, Д. А. Пелевина, Д. И. Меркулов, Декай Ли, Ж. Жанг и др. Аналитически и численно эта задача решалась учёными: В. А. Турков, В. А. Налётова, А. С. Квитанцев, А. С. Виноградова, А. Н. Вислович, М. С. Краков, А. Ф. Пшеничников, Е. Н. Буркова, А. Ю. Чухров и др. Технология синтеза МЖ в России развивается благодаря учёным: Е. Е. Бибик, Ю. П. Грабовский, С. Н. Лысенко, И. М. Арефьев, Л. В. Сулоева.

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

#### **Задачи диссертационного исследования:**

1. Сконструировать и изготовить экспериментальные установки для исследования плоских течений МЖ, образующихся в результате магнитофореза капельных агрегатов (КА) и концентрационной конвекции.

2. Теоретически описать структуру и масштаб течений в окрестности диа- и ферромагнитных тел, вызванных магнитоуправляемым фазовым переходом (МФП) МЖ во внешнем однородном магнитном поле.

3. Экспериментально и численно исследовать изотермическую концентрационную конвекцию в тонком слое МЖ при различной степени её концентрационного расслоения.

4. Разработать методики, создать лабораторные установки, экспериментально исследовать и теоретически обосновать влияние температуры на МФП в полидисперсных МЖ и на поверхностное натяжение КА.

5. Численно и экспериментально проверить гипотезу о существовании двух видов сорбции молекул стабилизатора (олеиновой кислоты), закреплённых на поверхности магнетитовых наночастиц посредством физической и химической связи, соответственно.

6. Комплексно (экспериментально, аналитически и численно) в рамках индукционного приближения исследовать пондеромоторную силу, действующую на немагнитную сферу, погружённую в цилиндрический контейнер с МЖ, в зависимости от её положения, геометрии контейнера, напряженности внешнего магнитного поля и закона намагничивания МЖ.

**Методология и методы исследования.** Основные результаты получены экспериментально с применением известных методов и типовых конструкций лабораторных установок, в которых измерительные ячейки изготавливались автором, а количественные измерения осуществлялись стандартными приборами: измерителями магнитной индукции, селективными микровольтметрами, АЦП, ротационным вискозиметром, аналитическими весами, инструментальным микроскопом и др.

Исследованные образцы МЖ были синтезированы в АО «НИПИ-газпереработка» (г. Краснодар), «Проблемной научно-исследовательской лабораторией прикладной феррогидродинамики» (ИГЭУ им. В.И. Ленина, г. Иваново), а также изготовлены лично автором. Физические параметры МЖ определялись с помощью стандартных, описанных в научной литературе измерительных методик. Плотность жидкостей измерялась аналитическими весами с пикнометром, вязкость - на термостатированном ротационном вискозиметре Брукфильда, температура - термодарным методом, кривая намагничивания - методом дифференциальной прогонки, начальная динамическая восприимчивость - мостом взаимной индуктивности. Дисперсный состав МЖ определялся магнитогранулометрическим анализом, а микроструктура МЖ - методом регуляризованного числового обращения экспериментальных данных.

Основной метод экспериментальных исследований заключался в визуальном наблюдении гидродинамических течений, вызванных (i) магнитофорезом КА, (ii) неустойчивостью Рэлея-Тейлора расслоившейся МЖ и (iii) неустойчивостью Плато-Рэлея КА, соответственно. Видеофиксация экспериментальных наблюдений осуществлялась цифровыми камерами высокого разрешения, интегрированными в инструментальный микроскоп. Количественные данные о скорости течений получались покадровой обработкой видеозаписей в специализированной программе «COMEF».

Теоретическая интерпретация результатов делалась с использованием известных выражений классической и магнитной гидродинамики, электродинамики, термодинамики и органической химии. Моделирование гидродинамических течений осуществлялось в пакете «OpenFOAM» методом конечных объёмов. Численное решение некоторых уравнений осуществлялось в математическом пакете «Wolfram Mathematica». Моделирование магнитных полей представляло собой решение системы уравнений Максвелла в формулировке векторного потенциала с соответствующими материальными уравнениями и граничными условиями методом конечных элементов в пакете программ «FEMM» (Finite Element Method Magnetics). Моделирование химических соединений выполнялось в пакете квантовой химии «Spartan» методами Хартри-Фока и функционала плотности.

### **Научная новизна диссертации.**

- Экспериментально обнаружены изотермические вихревые течения МЖ в окрестности диа- и ферромагнитных тел, вызванные магнитоуправляемым фазовым переходом (МФП) МЖ и магнитофорезом капельных агрегатов (КА).

- В рамках одножидкостной модели сформулирована система уравнений, описывающая в безындукционном приближении изотермические течения МЖ, претерпевающей МФП первого рода вида «газ - жидкость» в неоднородном магнитном поле. Указанная система уравнений позволяет корректно рассчитать структуру и масштаб описываемых течений.

- Экспериментально обнаружена и исследована изотермическая гравитационная концентрационная конвекция, возникающая в результате неустойчивости Рэлея-Тейлора, и представляющая собой течение КА в тонком слое МЖ после выключения магнитного поля.

- Впервые экспериментально установлена степенная зависимость числа Рейнольдса от концентрационного числа Рэлея для изотермических течений МЖ в тонком вертикальном слое.

- Доказана зависимость интенсивности концентрационной конвекции МЖ от степени её концентрационного расслоения в магнитном поле.

- Разработана экспериментальная методика исследования МФП в МЖ, использующая модифицированный шпирен-метод фоторегистрации света, рассеянного на капельных агрегатах.

- Экспериментально обнаружено, что в полидисперсных МЖ МФП вида «газ - жидкость» происходит в широком интервале магнитных полей, границы которого задаются точками «вапоруса» и «ликвидуса», определяемыми по аналогии с терминологией многокомпонентных жидкостей.

- Предложен модифицированный параметр Ланжевена для КА, определяемый через температурозависимые средний магнитный момент и ширину распределения частиц по размерам в составе КА, с использованием которого построена универсальная кривая «ликвидуса» для МЖ.

- Экспериментально показано, что в МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - жидкие углеводороды» существует заметная (несколько процентов) доля молекул ПАВ, присоединённых к частицам посредством Н-связи.

- Экспериментально подтверждено, что предложенный проф. Бибином прогрев МЖ с частицами «магнетит - олеиновая кислота» до 100 °С на финальной стадии химического синтеза существенно повышает её коллоидную стабильность благодаря замене Н-связей на ковалентные.

- Предложен способ синтеза и синтезирована МЖ, демонстрирующая обратимый температурно-управляемый ФП вида «газ - жидкость» в нулевом магнитном поле и диапазоне температур, близких к комнатной.

- Впервые экспериментально обнаружена и теоретически обоснована аномальная (по отношению к однокомпонентным жидкостям) зависимость поверхностного натяжения КА от температуры. Объяснение аномалии выполнено в рамках модельной жидкости Штокмайера.

- Установлены ранее не изученные физические зависимости магнитной силы, действующей в индукционном приближении на немагнитную сферу в цилиндрическом контейнере с МЖ, от величины внешнего однородного магнитного поля, нелинейной кривой намагничивания и геометрии контейнера. Описаны положения устойчивого и неустойчивого равновесия плавающих немагнитных тел в цилиндрическом контейнере с МЖ.

- Сформулированы рекомендации корректного применения энергетического подхода к вычислению магнитных сил, действующих на тела, погружённые в контейнер с МЖ.

**Теоретическая и практическая значимость работы** обусловлена тем, что впервые обнаружены и комплексно (экспериментально, численно и аналитически) исследованы гидродинамические явления, имеющие сложную причинно-следственную связь между внешним магнитным воздействием на полидисперсную МЖ и её откликом: температурно-зависимым МФП первого рода вида «газ - жидкость»; генерацией вихревых изотермических течений; интенсивной концентрационной конвекцией; немонотонной и многофакторной пондеромоторной силой, действующей на немагнитное тело, погруженное в контейнер с МЖ.

Генерация вихревых течений МЖ в окрестности ферро- и диамагнитных тел вследствие её спиноподобного распада позволяет осуществить новый способ перемешивания многокомпонентных сред в условиях, когда непосредственное механическое воздействие на смесь невозможно: микрофлюидные чипы, гомогенизация красок с наполнителями на основе МЖ, интенсификация транспорта лекарств в кровеносных сосудах с нарушением пропускной способности. Исследования изотермической концентрационной конвекции описывают течения, возникающие в тонких слоях МЖ, повсеместно применяющихся в технических устройствах: герметизаторах, акустических излучателях, дозаторах. Прикладная значимость этой работы заключается в обосновании того, что даже в тонких (доли

миллиметра) слоях МЖ концентрационное число  $Ra$  превышает критическое значение и конвективный массоперенос больше диффузионного. Этот вывод следует учитывать при проектировании и эксплуатации (особенно при длительном хранении) устройств и механизмов, использующих МЖ в качестве рабочего тела. Прикладной характер носят результаты исследования магнетитовых МЖ, показавшие присутствие заметной доли молекул ПАВ, закреплённых на МНЧ посредством Н-связи. Частично заменить Н-связи на ковалентные и тем самым существенно улучшить коллоидную стабильность МЖ можно путём её прогрева на финальной стадии производства - в этом заключается полезная практическая рекомендация по синтезу МЖ. Теоретической значимостью обладают выводы и физическая интерпретация экспериментальных исследований аномальной температурной зависимости поверхностного натяжения КА и влияния температуры на МФП в МЖ, так как природа этих явлений целиком определяется межчастичными взаимодействиями. Исследование пондеромоторной силы, действующей на немагнитное тело в цилиндрическом контейнере с МЖ имеет как практическую, так и теоретическую значимость. Последняя заключается в полезных численных и аналитических результатах: сформулированы рекомендации корректного применения энергетического подхода применительно к рассматриваемой задаче и получено аналитическое выражение, описывающее немонотонную зависимость пондеромоторной силы от геометрических и магнитных параметров задачи. Практическая значимость исследования заключается в том, что все полученные выражения, формулы и выводы подтверждены экспериментально и могут использоваться при расчётах МЖ-устройств.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Вихревые изотермические течения магнитной жидкости (МЖ), намагниченной внешним однородным магнитным полем, в окрестности диа- и ферромагнитных тел обусловлены магнитофорезом капельных агрегатов, образующихся в результате магнитоуправляемого фазового перехода вида «газ - жидкость».

2. Одножидкостная модель в рамках безындукционного приближения корректно описывает структуру и пространственный масштаб изотермических течений МЖ, претерпевающей магнитоуправляемый спинодальный распад в неоднородном внешнем поле.

3. Изотермическая концентрационная конвекция МЖ в гравитационном и нулевом магнитном полях характеризуется степенной зависимостью числа Рейнольдса от концентрационного числа Рэлея.

4. Сопоставление результатов численного моделирования изотермической концентрационной конвекции МЖ с данными лабораторных экспериментов позволяет апробировать и сравнивать теоретические бинадальные кривые по их предсказаниям величины концентрационного расслоения МЖ в результате магнитоуправляемого фазового перехода.



5. Полидисперсность МЖ и температурная зависимость дисперсного состава капельных агрегатов определяют интервал магнитных полей, в котором наблюдается магнитоуправляемый фазовый переход вида «газ - жидкость», ограниченный точками «вапоруса» и «ликвидуса» аналогично многокомпонентным жидкостям.

6. Экспериментальные данные о соотношении молекул олеиновой кислоты, адсорбированных на магнетитовых частицах посредством ковалентной и водородной связи, подтверждают повышение коллоидной стабильности МЖ после её прогрева до 100 °С благодаря частичной замене водородных связей на ковалентные.

7. Обнаружена, подтверждена несколькими экспериментальными методиками и теоретически, на основе модели Штокмайера, объяснена аномальная температурная зависимость поверхностного натяжения капельных агрегатов.

8. Величина магнитной пондеромоторной силы и устойчивость механического равновесия немагнитной сферы в цилиндрическом контейнере с МЖ, установленная численно и аналитически в рамках индукционного приближения и подтверждённая экспериментально, обусловлена размагничивающим фактором контейнера, величиной внешнего магнитного поля и нелинейным законом намагничивания МЖ.

**Степень достоверности результатов.** Представленные результаты получены в ходе комплексных исследований, включавших эксперимент, численное моделирование и теоретический анализ. Экспериментальные и теоретические исследования демонстрируют качественное, а в большинстве случаев и количественное согласие, что подтверждает корректность результатов, полученных каждым методом по отдельности. Достоверность экспериментальных данных подтверждается воспроизводимостью и повторяемостью опытов, указанием погрешности измерений, использованием стандартной измерительной аппаратуры, применением стандартных и апробированных методик измерения. Многие экспериментальные результаты диссертации получены с помощью оптической микроскопии МЖ - достоверность таких наблюдений объективна. Степень достоверности результатов численного моделирования определяется их согласием с данными эксперимента, использованием проверенных научным сообществом открытых («OpenFOAM», «FEMM») и коммерческих («Wolfram Mathematica», «Spartan») программ, проверкой сходимости вычислений. Все выводы и результаты сопровождаются физической интерпретацией и согласуются с опубликованными данными других исследователей.

**Личный вклад автора.** В диссертации представлены и вынесены на защиту результаты, полученные автором единолично, либо те, в которых вклад автора является определяющим. Автор лично формулировал цель и задачи исследований, осуществлял выбор объектов исследования, конструировал и изготавливал экспериментальные установки, проводил измерения

и их обработку, выполнял численное моделирование и аналитическое описание физических явлений. Автор лично написал все журнальные статьи, в которых опубликованы результаты диссертации, а в случаях соавторства - основные черновики статей. Работы [4-9], [15], [17] выполнены автором единолично. Вклад автора в остальные работы уточним методом исключения, указав вклады соавторов. В работе [2] численное моделирование выполнено П. В. Меленёвым. Работы [1], [3], [10], [16] написаны в соавторстве с А. Ф. Пшеничниковым, вклад которого заключался в обсуждении результатов и способа их представления. В работе [10] аналитический раздел целиком написан А. Ф. Пшеничниковым. Статьи в соавторстве с А. Ф. Пшеничниковым всегда корректировались им, в т.ч. при работе над замечаниями рецензентов. В работах [10-13] эксперимент выполнен К. А. Хохряковой. В работе [14] численное моделирование выполнено Елфиновой Е. А., Соловьёвой А. Ю. и Зверевым В. С., принимавшими участие в написании статьи и обсуждении результатов.

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

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

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.1.9 (01.02.05) - «Механика жидкости, газа и плазмы».

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

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

## Содержание работы

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертации, сформулирована цель, задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и апробация полученных результатов, представлены выносимые на защиту основные положения, описаны методы исследования и структура диссертации.

**В первой главе** приводятся необходимые для изложения оригинальных глав диссертации краткие сведения о составе, структуре и магнитных свойствах исследовавшихся МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - керосин». Для обоснования конструкций лабораторных измерительных ячеек приводится оценка максимального размера структурных элементов (МНЧ и агрегатов) МЖ, устойчивых к седиментации в гравитационном поле. Уточняется модель коллоидной частицы, применявшаяся во всех теоретических задачах и при обработке экспериментальных измерений, детализирующая три размера частицы: диаметры твёрдого  $x_s$  и магнитного  $x_m$  ядер, гидродинамический диаметр  $x_h > x_s > x_m$ . Перечисляются и сравниваются модельные функции плотности вероятности распределения коллоидных частиц по размерам  $f(x)$ , количественно описывающие полидисперсность МЖ. Дисперсный состав является паспортной характеристикой МЖ, необходимой для обработки и интерпретации экспериментальных измерений, поэтому в первой главе изложены подробности магнитогранулометрического анализа (МГА), применявшегося автором для нахождения параметров Г-распределения  $f(x)$  образцов МЖ.

Из проведённого анализа экспериментальных и теоретических работ сделан вывод, что агрегирование МНЧ, формирование микроструктуры и коллоидная устойчивость МЖ определяются силами Ван-дер-Ваальса и стерической стабилизацией частиц. Во внешнем магнитном и температурном полях МЖ демонстрируют (МФП) первого рода вида «газ - жидкость», в результате которого формируются области высокой и низкой концентрации, разделённые чёткой границей с поверхностным натяжением - КА. Свойства межфазной поверхности определяются межчастичными взаимодействиями, которые плохо описаны количественно: константа

Гамакера указывается в пределах почти 30-кратного диапазона; нет надёжных данных об эффективной длине молекул стабилизатора (ПАВ). Неопределённость исходных данных делает теоретические и численные исследования качественными и выводит на первый план экспериментальные работы. Отмечается, что лабораторные данные взаимно дополняют друг друга, а теоретические существуют по отдельности и не допускают прямого сравнения. Малоизученной является и начальная стадия МФП, которая во многом определяется зародышами (магнитной) конденсации. Существующие данные указывают на то, что МФП начинается с наноразмерных агрегатов из  $\sim 10^2$  частиц, однако форма и причины появления таких зародышей неизвестны. В продолжении обзора литературы сделан вывод, что транспорт немагнитных тел и динамика сильно концентрированных областей (КА) представляют собой важнейшие современные научные проблемы феррогидродинамики. При этом изучение сил, действующих в МЖ на пара- и диамагнитные твердые тела в индукционном приближении, ранее не проводилось. Предыдущие исследования акцентировались на левитации магнетиков в безындукционном приближении. Однако плавание немагнитных твердых тел в контейнере с МЖ некорректно описывать в безындукционном приближении: размагничивающие поля МЖ являются единственной причиной появления дополнительных магнитных сил и пренебрегать ими недопустимо. Исходя из известных результатов, сформулирована цель и основные задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** описываются макроскопические вихревые течения изотермической МЖ возле ферро- и диамагнитных тел, намагниченных внешним однородным полем  $H_0$ , экспериментально обнаруженные в ячейке Хеле-Шоу ( $40 \times 40 \times 1.5$  мм) с МЖ внутри катушек Гельмгольца (Рис. 1). В центре ячейки фиксировалось ядро конденсации - сфера из карбонильного железа или свинца радиусом  $R \approx 0.5$  мм. Окрестность ядра наблюдалась в инструментальный микроскоп, оборудованный камерой с возможностью видеозаписи. Опыты проводились с разбавленными МЖ (объёмная доля магнетита  $\varphi \approx 0.002$ ). В слабом поле МЖ прозрачна и неподвижна, а при  $H_0 \sim 10^4$  А/м наблюдается МФП и магнитофорез КА в виде вихревых течений (Рис. 2). Для ферро- и диамагнитных ядер направление течений противоположное (Рис. 2). Аналогично PIV-методу обработка видеозаписей (Рис. 2) позволяет измерить поле скорости  $\vec{v}$ . Ключевая особенность задачи: МФП преобразует гидростатическую задачу в гидродинамическую. При этом МФП определяется модулем  $H$ , а сила Кельвина - его градиентом  $\vec{f}_m = \mu_0 M \nabla H \propto \nabla H^2$  ( $\mu_0$  - магнитная постоянная,  $M$  - модуль намагниченности). Описание причинно-следственной связи между воздействием (полем  $H_0$ ) и откликом системы (течение МЖ) заключается в записи уравнений и их численном решении. Теоретическое описание выполнено в одножидкостной постановке гидродинамической 2D-задачи и безындукционном приближении магнитоэлектростатической задачи.

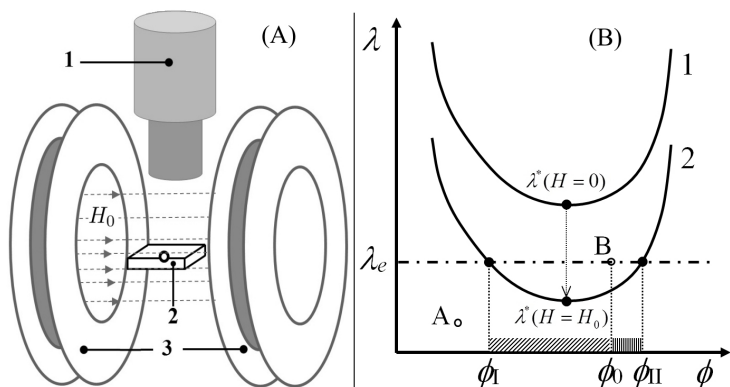


Рис. 1 — (А) - компоновка экспериментальной установки: 1 - микроскоп с камерой, 2 - ячейка Хеле-Шоу с МЖ и ядром конденсации, 3 - катушки Гельмгольца. (В) - фазовая плоскость и бинодальная кривая МЖ 1 - в нулевом и 2 - ненулевом поле  $H_0$ .

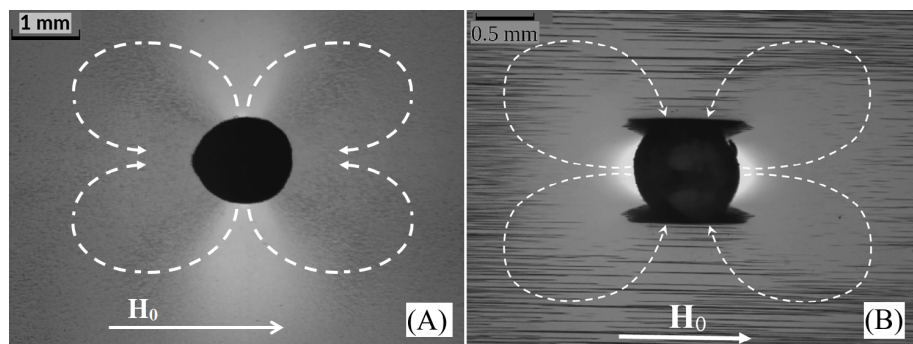


Рис. 2 — Изотермические течения МЖ, вызванные магнитофорезом КА в окрестности ферро- (А) и диамагнитного (В) ядер конденсации ( $H_0 = 21$  кА/м). Штриховые линии - направления течений.

Первые уравнения описывают МФП и рост КА. Термодинамическое состояние МЖ (Рис. 1) определяется изображающей точкой на фазовой плоскости в координатах гидродинамической концентрации  $\phi$  и параметра магнитодипольного взаимодействия  $\lambda = \mu_0 m^2 / 4\pi x_h^3 k_b T$  ( $m$  - магнитный момент частиц,  $k_b$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура). Если состояние МЖ изображается точкой  $A$ , то МФП невозможен. Если начальному состоянию МЖ соответствует точка  $B(\phi_0, \lambda_e)$ , то в поле  $H_0$  МЖ расслаивается на «газообразную» и «жидкую» фазы с концентрациями  $\phi_I < \phi_0$ ,  $\phi_{II} > \phi_0$  и объёмными долями  $k_I = (\phi_0 - \phi_I) / (\phi_{II} - \phi_I)$ ,  $k_{II} = (\phi_{II} - \phi_0) / (\phi_{II} - \phi_I)$ , соответственно. Бинодальная кривая  $(\lambda, \phi)$  [A1] и полевая зависимость кри-

тического параметра  $\lambda^*(H)$  [A2] аппроксимируются выражениями

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

$$\frac{\lambda^*(\xi)}{\lambda^*(\xi=0)} = 0.554 + \frac{0.667}{1 + \frac{1.451\xi}{\lg(17.16\xi)}}, \quad \xi = \frac{\mu_0 m H}{k_b T}, \quad (1)$$

где  $\xi$  - параметр Ланжевена. Объём агрегата  $V_a(t)$  растёт со временем  $t$  [A3]

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

Здесь  $V^* = 10V_{g0}/\gamma$  - объём зародыша ( $V_{g0}$  - объём 1 частицы,  $\gamma = 0.605$  - коэффициент случайной плотной упаковки),  $D_0$  - коэффициент диффузии,  $\phi_1(t)$  - текущая концентрация «газообразной» фазы,  $G(V/V^*)$  - функция безразмерной скорости роста КА [A3]

$$G(V/V^*) = 1.972 \left( \frac{V}{V^*} \right)^{0.4}. \quad (3)$$

Движение МЖ описывается уравнением Навье-Стокса

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right] = -\nabla p + \rho \vec{g} + \eta \Delta \vec{v} + \vec{f}_m, \quad (4)$$

где  $\rho$  - плотность,  $p$  - давление,  $\eta$  - динамическая вязкость,  $\vec{g}$  - ускорение свободного падения. Одножидкостная модель МЖ предполагает малость КА в сравнении с другими масштабами задачи. Модель не ограничивает ни кинетику роста КА, ни суммарный объём «жидкой» фазы благодаря  $n_a$  (числовой плотности КА), которая выбирается достаточно большой, чтобы модель удовлетворяла задаче. Определим величины:  $n_l = \phi_{II}/V_{g0}$  - числовая плотность частиц в агрегате;  $\phi_2(t) = n_a V_a(t)$ ,  $\phi_1(t) = (1 - \phi_2(t))$  - доли объёма, занятые «жидкой» и «газообразной» фазами;  $n_0$  - числовая плотность частиц в исходной МЖ и «газообразной» фазе  $n_g(t) = (n_0 - n_l \phi_2(t)) / ((1 - \phi_2(t)))$ . Намагниченность КА  $M_2$  [A4]

$$\xi = \frac{\mu_0 \langle m \rangle H_0}{k_b T}, \quad L(\xi) = \coth(\xi) - \xi^{-1}, \quad M_L = n_l \langle m \rangle L(\xi),$$

$$H_e = H_0 + \frac{M_L}{3}, \quad \xi_e = \frac{\mu_0 \langle m \rangle H_e}{k_b T}, \quad M_2 = n_l \langle m \rangle L(\xi_e), \quad (5)$$

где  $\langle m \rangle$  - средний магнитный момент МНЧ;  $L(\xi)$  - функция Ланжевена;  $M_L$  - намагниченность Ланжевена;  $H_e$  - напряжённость эффективного поля;  $\xi_e$  - модифицированный параметр Ланжевена. Намагниченность  $M_1$

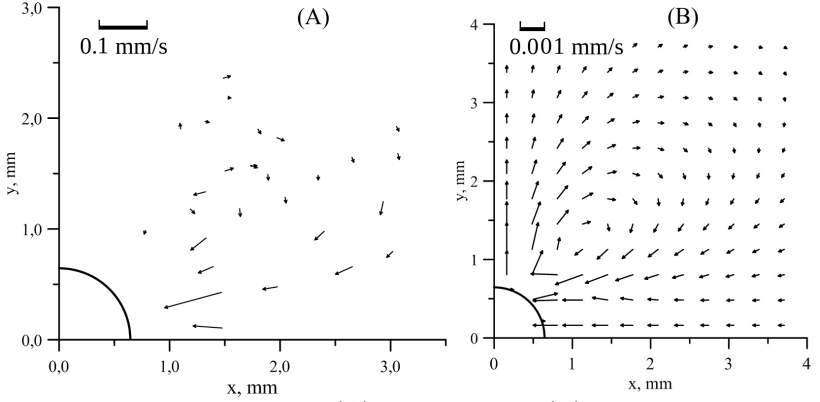


Рис. 3 — Экспериментальное (А) и расчётное (В) поле  $\vec{v}$  в окрестности ферромагнитного ядра конденсации КА при  $H_0 = 20$  кА/м.

«газообразной» фазы вычисляется по (5) с  $n_g$  вместо  $n_l$ . Окончательное выражение  $\vec{f}_m$  имеет вид

$$\vec{f}_m = \mu_0[\phi_2(t)M_2(x,y,z) + (1 - \phi_2(t))M_1(x,y,z)]\nabla H(x,y,z). \quad (6)$$

Уравнение массопереноса (диффузионный поток пренебрежимо мал)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \quad (7)$$

Перед численным моделированием уравнение (4) без инерционного слагаемого ( $Re \approx 0.5$ ) усреднялось по толщине ячейки Хеле-Шоу в предположении о профиле течения Пуазейля (2D-задача). При обезразмеривании использовались масштабы расстояния ( $R$ ), времени ( $R^2/\nu$ , где  $\nu$  - кинематическая вязкость носителя с плотностью  $\rho_k$ ), скорости ( $\nu/R$ ), давления ( $\rho_k \nu^2/R$ ). Значение параметра  $P_{AF} = \mu_0 R^2 M_s H_0 / \rho_k \nu^2 \sim 10^3$  (отношение магнитной и вязкой сил) означает, что течение МЖ полностью подконтрольно магнитному полю. Моделирование выполнялось двухполюсовым методом. Расчётная область ограничивалась 1/4 ячейки (Рис. 3) благодаря симметрии задачи. На границах области, совпадающих с осями симметрии задачи, задавались условия равенства нулю нормальных компонент, градиентов тангенциальных компонент векторных величин и потоков скалярных величин. Остальные границы и поверхность ядра удовлетворяли граничным условиям прилипания. Результаты на Рис. 3 (А), (В) совпадают качественно, но отличаются количественно, так как в одножидкостной модели «жидкая» и «газообразная» фазы не могут двигаться по отдельности. Доля МНЧ в составе КА составляет лишь несколько %, поэтому присоединённая масса на 2 порядка больше их собственной массы. Система уравнений (1)-(7) правильно описывает явление: корректно предсказывает структуру и пространственный масштаб течения.

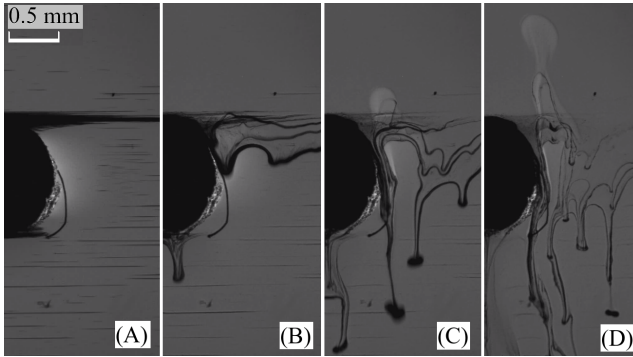


Рис. 4 — Конвективные струи до (A) и спустя 0.4 с (B), 1.5 с (C), 3.2 с (D) после выключения поля  $H_0 = 10.1$  кА/м.  $L = 0.15$  мм.

**Третья глава** описывает изотермические конвективные течения МЖ, вызванные неоднородным пространственным расположением сильно концентрированных областей. Максимальная степень стратификации МЖ достигается при МФП и магнитофорезе КА. После выключения поля механическое равновесие в МЖ нарушается, и возникает макроскопическое течение - концентрационная конвекция.

Явление исследовано экспериментально на установке Рис. 1 с вертикальной ячейкой Хеле-Шоу и диамагнитным диском в центре (образцы МЖ те же). Подготовительная часть опытов проводилась как в предыдущей главе, при этом КА скапливались на магнитных полюсах диска (Рис. 4 (A)), образуя горизонтальные вытянутые области высокой концентрации. После выключения поля в МЖ наблюдается неустойчивость Рэлея-Тейлора: области высокой концентрации трансформируются в систему нисходящих струй, напоминающих «солевые пальцы» (Рис. 4 (B)-(D)). Интенсивность конвекции характеризовалась скоростью установившегося течения  $v$ , усреднявшейся по ансамблю из 4-6 струй. Результаты измерений описываются степенной зависимостью безразмерных чисел Рейнольдса  $Re$  и концентрационного числа Рэлея  $Ra$  (Рис. 5)

$$Re = 1.16 \times 10^{-5} Ra^{0.86},$$

$$Re = Lv/\nu, \quad Ra = \frac{g\beta L^3 \Delta\varphi}{\nu D_0}, \quad \beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi}, \quad (8)$$

где  $L$  - характерный размер задачи (толщина ячейки Хеле-Шоу с МЖ),  $\Delta\varphi$  - разность концентрации между «жидкой» и «газообразной» фазами,  $\beta$  - концентрационный коэффициент плотности  $\rho$ . Числовые значения константы и степени экспоненты в (8) не универсальны и могут меняться при переходе от квази-2D к 3D-задаче.

Принципиальным является поиск корректного способа вычисления  $\Delta\varphi$  (8). В литературе встречается множество вариантов бинальной



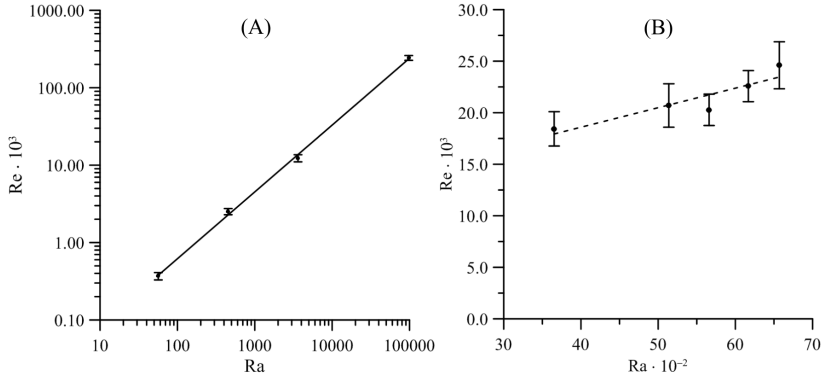


Рис. 5 —  $Re(Ra)$  при  $H_0 = 15$  кА/м и  $L = (0.015 \dots 0.18)$  мм (А);  $L = 0.08$  мм и  $H_0 = (6 \dots 21)$  кА/м (В).

кривой, предсказания  $\Delta\varphi(H)$  которых отличаются в 2 и более раз, что объясняется различными модельными представлениями о МЖ, в разной степени учитывающими межчастичные взаимодействия и модели эффективного поля. Проблема вычисления оптимальной зависимости  $\Delta\varphi(H)$  исследовалась численно путём моделирования эксперимента с различными бинодальными кривыми [A1], [A2], [A5]. В пакете «OpenFOAM» (Рис. 6) решалась система уравнений для двух несмешивающихся несжимаемых жидкостей

$$\rho_i \left( \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} + (\vec{v}_i \cdot \nabla) \vec{v}_i \right) = -\nabla p + \eta_i \Delta \vec{v}_i + \rho_i \vec{g}, \quad (9)$$

$$\rho(\varphi) = (\rho_M - \rho_k)\varphi(x, y, z) + \rho_k,$$

где индексы  $i = 1, 2$  соответствуют фазам МЖ,  $\rho_M$  - плотность магнетита. Модель учитывает межфазное поверхностное натяжение  $\sigma \sim 10^{-6}$  Н/м. Постановка задачи соответствовала эксперименту: для симметричной ячейки расчеты проводились только для 1/2 области размером  $4 \times 2$  мм,  $L = 0.035 \dots 0.18$  мм. Внешние стенки ячейки и цилиндрическая поверхность ядра удовлетворяли граничным условиям прилипания и непроницаемости. Физически обоснованными параметрами задачи являются:  $\Lambda \sim 0.1$  м - высота барометрического распределения МНЧ,  $\omega \sim 10$  с $^{-1}$  - частота плавуности,  $\delta_\omega^\nu \sim 10^{-3}$  м и  $\delta_\omega^D \sim 10^{-6}$  м - масштабы Стокса и Фика. Доступный вычислительный ресурс позволял работать с расчётной сеткой со структурными элементами  $\sim 10^{-5}$  м, что позволило моделировать течение МЖ полностью за исключением несущественных структур, инициированных диффузией (число Пекле  $Pe = \nu/D_0 \sim 10^5$ ). Сравнение экспериментальных и расчётных кривых  $Re(Ra)$ , полученных в рамках одних и тех же теорий МФП в МЖ [A1], [A2], [A5], представлено на Рис. 7. Наилучшее соответствие эксперимента и моделирования наблюдается для работ [A1] и

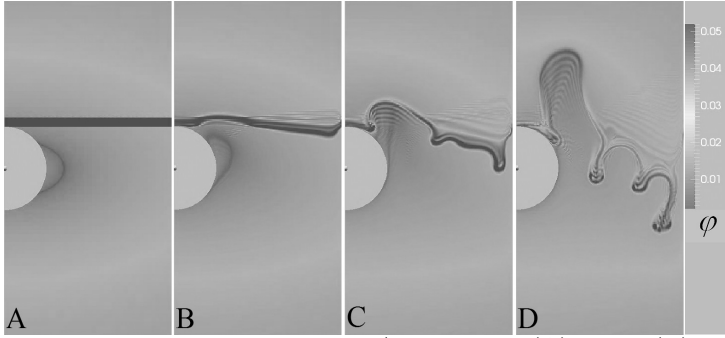


Рис. 6 — Профили  $\varphi$  в сечении  $z = L/2$  через 0 с (A), 0.8 с (B), 2.2 с (C), 4.3 с (D) после выключения поля.  $L = 0.125$  мм,  $R = 0.5$  мм.

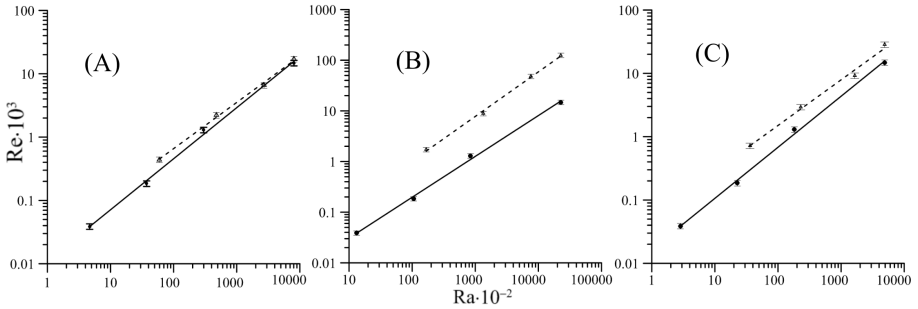


Рис. 7 — Эксперимент (сплошные линии) и моделирование (пунктирные линии) в рамках теории МФП (A) - [A1], (B) - [A2], (C) - [A5].

[A5], тогда как [A2] предсказывает сильное концентрационное расслоение МЖ и завышенные числа  $Re$ .

**Четвёртая глава** состоит из трёх тематически связанных подразделов, посвящённых МФП, влияющему на гидродинамику МЖ.

Первый подраздел главы посвящён исследованию температурной зависимости МФП в МЖ с целью выяснить как напряжённость критического поля  $H_C$  (при котором конденсируются КА) зависит от  $T$ . Описанные в литературе экспериментальные исследования  $H_C(T)$  разных научных коллективов [A6], [A7], [A8] демонстрируют несовпадение результатов как по диапазонам значений, так и по виду функциональной зависимости (Рис. 8). Чтобы разобраться в указанном противоречии автор собрал экспериментальную установку, реализующую модифицированный плинрен-метод (Рис. 8). Свет источника  $S$  после диафрагмы  $D$  расширялся линзой  $L_1$ , проходил сквозь полупрозрачное зеркало  $HM$  и преобразовывался конденсором  $L_2$  в параллельный пучок, отражался от зеркала  $M_1$  и равномерно освещал ячейку Хеле-Шоу  $MF$  с зеркальной задней стенкой  $M_2$ .

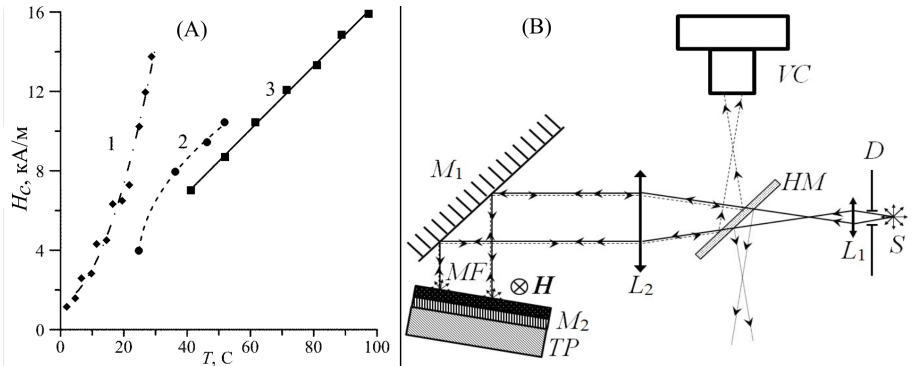


Рис. 8 — (А) измерения  $H_C(T)$  по данным [А6] - 1, [А7] - 2, [А8] - 3. (В) схема лабораторной установки (пояснения в тексте).

Таблица 1 — Физические свойства образцов МЖ:  $\alpha$  и  $x_0$  - параметры Г-распределения, остальные параметры стандартные.

№	$\varphi$	$\langle m \rangle \cdot 10^{19}$ , $\text{А} \cdot \text{М}^2$	$\langle m^2 \rangle \cdot 10^{37}$ , $\text{А}^2 \cdot \text{М}^4$	$\alpha$	$x_0$ , нм	$\langle x_m \rangle$ , нм
1	0.0214	1.56	2.59	0.75	3.56	9.4
2	0.0144	1.56	1.09	2.75	1.73	8.1
3	0.0222	4.95	3.98	15.1	0.73	11.8
4	0.0170	3.74	4.85	3.75	2.00	9.5

Температура МЖ регулировалась теплообменником  $TP$  и термостатом, а измерялась термопарами. При ( $H < H_C$ ) свет проходил слой МЖ, отражался от наклонного  $M_2$  и возвращался, минуя видеокамеру  $VC$ . При  $H \geq H_C$  конденсировались КА, свет в МЖ рассеивался, часть его возвращалась и, отражаясь от  $HM$ , регистрировалась  $VC$ . При фиксированной экспозиции статистические показатели пиксельных значений  $VC$  были  $\propto I$  - интенсивности рассеянного света, поэтому процессу МФП соответствовал измеряемый сигнал. Для тестовых опытов использовалось 5 образцов МЖ (см. Таблицу 1). Все МЖ демонстрировали поведение, свойственное многокомпонентным растворам, что объясняется полидисперсностью: для МЖ при фиксированной  $T_i$  нет единого критического поля  $H_C(T_i)$ , но есть диапазон значений  $[H_1, H_2]$ , когда «газообразная» и «жидкая» фазы сосуществуют в различном соотношении  $k_I/k_{II}$ , зависящем от  $H$  (область II на Рис. 9). Пользуясь аналогией, кривая  $H_1(T)$ , когда появляются первые КА, названа кривой вадорус (varogus), а кривая  $H_2(T)$  - кривой ликвидус (liquidus), - она соответствует насыщению, поскольку дальнейшее увеличение поля не меняет  $k_I/k_{II}$  (область III на Рис. 9). Кривая  $H_2(T)$  воспроизводится надёжнее, так как она описывает предельную стратификацию МЖ. Сравнение кривых «ликвидуса» (Рис. 9) позволяет сделать

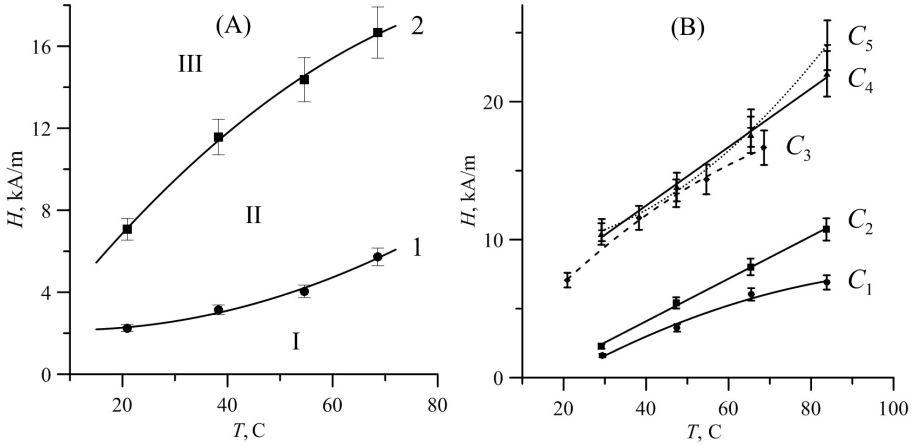


Рис. 9 — (А) кривая 1 - «вaporура»  $H_1(T)$  и 2 - «ликвидуса»  $H_2(T)$  для образца № 3. (В) кривые «ликвидуса» для образцов № 1 -  $C_1$ , № 4 -  $C_2$ , № 3 -  $C_3$ , № 2 -  $C_4$ ; № 5 - концентрированный образец № 2 ( $\varphi = 0.0234$ ).

выводы: (i) МФП в МЖ определяется свойствами образца, но (ii) средние параметры  $\langle x_m \rangle$ ,  $\langle m \rangle$  не коррелируют со значениями  $H_2$ . Например, кривые  $C_1$  и  $C_2$  располагаются близко, но  $\langle m \rangle$  у МЖ № 1, 4 отличаются в 2.4 раза; и наоборот - у МЖ № 1, 2 одинаковый  $\langle m \rangle = 1.56 \cdot 10^{-19} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ , но их значения  $H_2(T)$  отличаются на порядок. Параметры  $\xi$  и  $\lambda$  не годятся для описания МФП, потому что у КА совершенно иной дисперсный состав, нежели у исходной МЖ и у «газообразной» фазы. Зависимости  $H_2(T)$  определяются только гранулометрическими параметрами «жидкой» фазы  $f_a(x, T)$ . Следуя методике [A9], были вычислены функции  $f_a(x, T)$  для образцов МЖ при всех экспериментальных  $T$ . Модифицированный параметр Ланжевена для КА  $\xi_a^*$ , объединяющий экспериментальные данные всех МЖ на одной универсальной кривой (Рис. 10), найден методом перебора

$$\xi_a^* = \frac{\mu_0 H}{k_b T_k} \{P_a \sigma_a \sqrt{\langle m_a^2 \rangle}\}^{\frac{1}{2}}, \quad \sigma_a = \langle m_a \rangle \sqrt{\frac{\langle m_a^2 \rangle}{\langle m_a \rangle^2} - 1}, \quad (10)$$

где  $P_a$  - объёмная доля частиц в КА (площадь под кривой  $f_a(x, T)$ ),  $\sigma_a$  - среднеквадратичное отклонение магнитного момента  $\langle m_a \rangle$  в КА.

Во втором подразделе главы изучается причина образования наноразмерных агрегатов - зародышей КА. Многочисленные экспериментальные работы подтверждают существование в МЖ квазисферических агрегатов  $\approx 100 \text{ нм}$  в диаметре, образование которых в нулевом поле объясняется дефектами защитных оболочек МНЧ. Противоречие между обнаружением агрегатов и коллоидной стабильностью МЖ устранилось экспериментальным подтверждением обратимости агрегирования МНЧ [A10]. Такие исходные данные предполагают существование 2-х способов хемосорбции

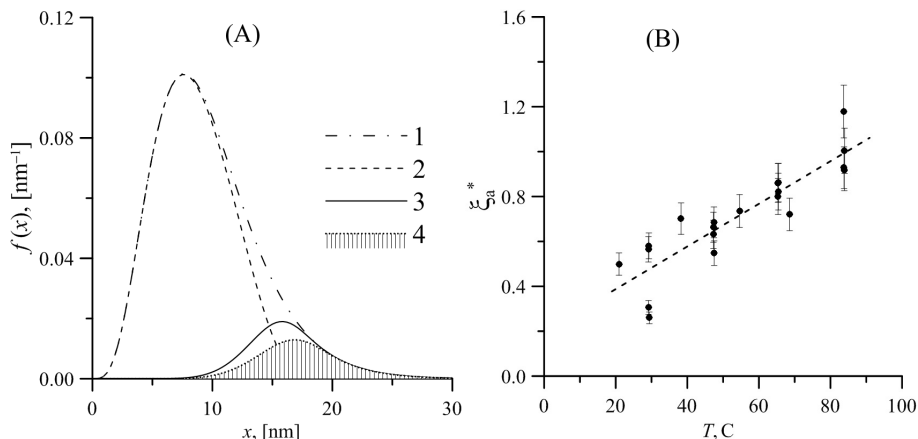


Рис. 10 — (А)  $f(x)$  исходной МЖ № 4, «газообразной» и «жидкой»  $f_a(x, T)$  фаз (кривые 1, 2 и 3) при  $T = 24$  °С. Кривая 4 -  $f_a(x, T)$  при  $T = 85$  °С. (В) экспериментальная кривая «ликвидуса» для 5 МЖ.

олеиновой кислоты (ПАВ) на магнетитовых частицах: посредством ковалентной (с энергией  $E_C \sim 150 \dots 400$  кДж/моль) и водородной ( $E_H \sim 8 \dots 40$  кДж/моль) связи. Оценки показывают, что при комнатной  $T$  в МЖ существует  $\sim 5$  % молекул с энергией теплового движения, превышающей  $E_H = 10$  кДж/моль, что объясняет обратимость агрегирования МНЧ термодинамическим равновесием свободных и прикреплённых молекул ПАВ. Предположение проверялось экспериментально и численно. Перед моделированием ставились вопросы: возможно ли присоединение ПАВ к МНЧ разными способами и чему равна энергия таких связей? Моделирование МНЧ ( $x_s \sim 10$  нм), покрытой ПАВ, невыполнимо из-за ограничений вычислительных ресурсов, поэтому рассчитывалось более простое соединение молекул  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Хотя уксусная кислота не применяется для синтеза МЖ, но у молекул уксусной и олеиновой кислот одинаковые компоновка (полярная головка - неполярный хвост) и тип полярной группы, поэтому в контексте поставленной задачи сходство молекул было существеннее их отличий. Соединение  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  исследовалось в пакете «Spartan» (Рис. 11 (А, В)). Вначале моделировалась связь нейтральной молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с нейтральным соединением  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и ОН группой. Результат - конфигурация системы с Н-связью (Рис. 11 (А)). Далее моделировалась ковалентная связь катиона  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$  с анионом  $[\text{Fe}_3\text{O}_5]^-$  (Рис. 11 (В)). Расчётные значения энергий:  $E_C = 220$  кДж/моль,  $E_H = 10$  кДж/моль. Для нейтральной молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и аниона  $[\text{Fe}_3\text{O}_5]^-$  энергия Н-связи возрастает до 25 кДж/моль. Экспериментальная проверка предположения заключалась в определении доли молекул ПАВ, закреплённых Н-связью. Измерялась массовая доля ПАВ в осадках

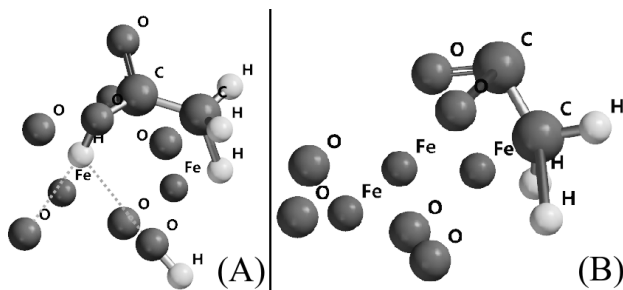


Рис. 11 — Соединение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с гидроксильной группой и молекулой уксусной кислоты посредством (А) Н-связи, обозначенной пунктиром; и (В) ковалентной связи после образования молекулы воды (не показана).

Таблица 2 — Относительные изменения масс  $\Delta m/m_0$  и параметры  $\Gamma$ -распределения  $f(x)$  (МГА) исследованных образцов МЖ.

№	$\Delta m/m_0, \%$ (I)	$\Delta m/m_0, \%$ (II)	$1-(II)/(I), \%$	$x_0, \text{нм}$	$\alpha$
MF1	$17.2 \pm 0.5$	$16.0 \pm 0.2$	7.0	0.60	13.7
MF2	$15.1 \pm 0.1$	$14.7 \pm 0.3$	2.6	1.15	6.17
MF3	$15.7 \pm 0.2$	$7.9 \pm 0.1$	49.7	1.01	7.4
MF4	$15.9 \pm 0.2$	$15.7 \pm 0.6$	1.3	1.01	7.4

МНЧ, извлечённых из 4-х МЖ (Таблица 2): MF1 (АО «НИПИГазпереработка»), MF2 (ИГЭУ), MF3 и MF4, синтезированных лично автором. Каждая МЖ объёмом  $\sim 6$  мл использовалась для приготовления 2-х осадков МНЧ. Осадок (I) получался обратимой флокуляцией (избыток спирта,  $T$  комнатная), при которой все молекулы ПАВ остаются на МНЧ. Так как  $E_H \sim k_b T$ , осадок (II) дополнительно промывался и кипятился в ацетоне при  $T = 100$  °С для отделения молекул ПАВ, присоединённых к МНЧ Н-связью. Далее осадки (I) и (II) сушились при  $T \approx 60$  °С. Измерялась масса ( $m_0 \approx 1.5$  г) сухих осадков, разложенных по 4...6 тиглям, которые затем прокаливались. После сжигания ПАВ определялась убыль массы  $\Delta m$  и её относительное изменение  $\Delta m/m_0$ . Сравнение (I) и (II) осадков (Таблица 2, столбец 4) доказывает существование значительной ( $> 1\%$ ) доли молекул ПАВ, адсорбированных посредством Н-связи, способной разорваться в результате теплового движения. Отдельного обсуждения заслуживает аномальное значение  $\Delta m/m_0$  у образца MF3, который в отличие от MF4 не прогревался на водяной бане во время химического синтеза. Ранее в [A11] указывалась необходимость прогрева МЖ до 90...110 °С с целью удаления остатков растворителя солей железа (воды в случае MF3, MF4). В контексте диссертации прогрев МЖ обретает иной смысловой акцент - это способ закрепления ПАВ на поверхности МНЧ посредством

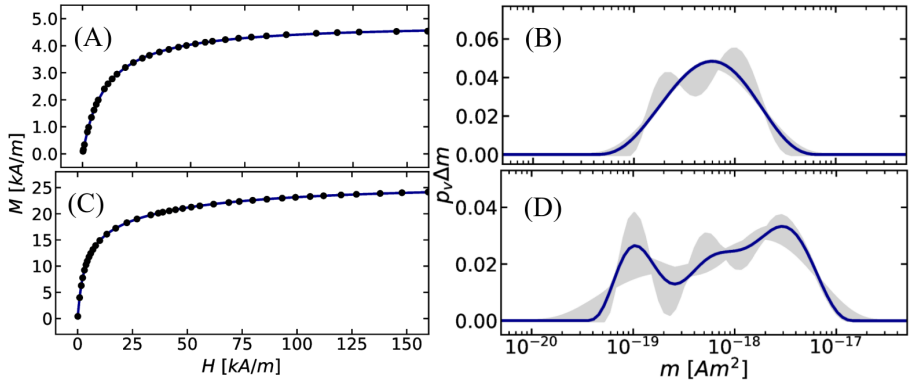


Рис. 12 — Экспериментальные кривые  $M(H)$  (слева) и вычисленные функции распределения магнитных моментов (справа) для «центрифугированного» (А), (В) и «DLA» (С), (D) образцов МЖ. Серые области на (С), (D) образованы множеством кривых, вычисленных для различных значений регуляризующего параметра; синие кривые - медианы.

ковалентной связи, а удаление остатков воды является полезным следствием прогрева, что подтверждается улучшением показателя  $\Delta m/m_0$  с 50 % у MF3 до 1.3 % у MF4.

Третий подраздел главы посвящён экспериментальному исследованию магнитного отклика МЖ, претерпевающей температурно-управляемый ФП (ТУФП) в нулевом поле. Это явление интересно эволюцией микроструктуры МЖ, которая определяет её магнитные свойства. Основная трудность исследования заключалась в синтезе нетипичной МЖ, демонстрирующей обратимое агрегирование при изменении  $T$ . Задача была решена благодаря верному предположению, что ТУФП возможен в крупнодисперсной МЖ, частицы которой имеют дефекты защитных оболочек. Необходимая МЖ была синтезирована автором по следующему алгоритму. За основу был взят исходный образец MF3 разбавленный чистым носителем до  $\varphi \sim 0.01$  для центрифугирования (40 ч при 300 g). После центрифугирования обогащённый крупными частицами и наноразмерными агрегатами осадок на дне пробирок отделялся механически, пептизировался и подвергался вторичной магнитной сепарации в поле постоянного магнита ( $\nabla H \sim 10^6$  A/m<sup>2</sup>), что позволило получить 2 образца: «центрифугированный» («газообразная» фаза) и «DLA» с агрегатами. У образцов измерялась кривая намагничивания  $M(H)$  при комнатной  $T$  и начальная восприимчивость  $\chi_0(\nu, T)$  в диапазоне  $T = -20 \dots +70$  °C и частот  $\nu$  от 1 Гц до 200 кГц (см. Рис. 12 (А, В) и 13 (А, В)). Обработка экспериментальных кривых осуществлялась методом численного обращения с регуляризацией по Тихонову. Метод описывает магнитный отклик МЖ

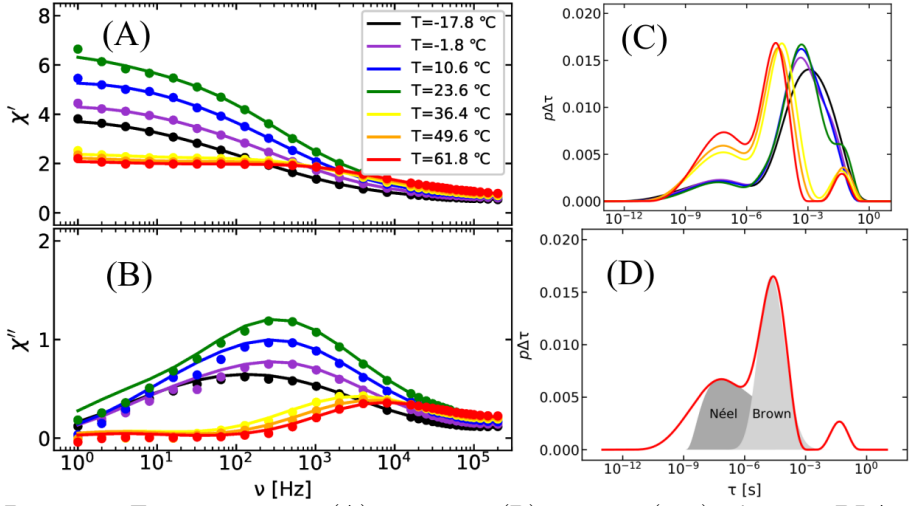


Рис. 13 — Действительная (A) и мнимая (B) части  $\chi_0(\nu, T)$  образца «DLA», функции распределения времен релаксации при разных  $T$  (C) и отдельная кривая при  $T = 61.8^\circ\text{C}$  (D). Максимумы кривой (D) аппроксимированы логнормальными распределениями неелевских и броуновских частиц.

$D(y)$  как суперпозицию откликов частиц и агрегатов МЖ на внешнее воздействие. Экспериментальные зависимости  $M(H)$  и  $\chi_0(\nu, T)$  описываются своими функциями распределения  $p(z)$  и модельными функциями  $g(z, y)$

$$D(y) = c \int_0^{\infty} p(z)g(z, y)dz, \quad \int_0^{\infty} p(z)dz = 1, \quad (11)$$

где  $c$  - весовой коэффициент. Для описания  $M(H)$  в качестве модельной бралась функция Ланжевена  $L(m, H)$ , а  $p(z)$  было распределением магнитного момента  $p_V(m)$  (Рис. 12). В случае  $\chi_0(\nu, T)$  (Рис. 13) использовалась функция распределения времени релаксации  $p(\tau)$ , и функция Дебая  $\chi_L/(1 + 2i\pi\nu\tau)$  ( $i$  - мнимая единица). Сплошные кривые, проходящие по экспериментальным точкам на Рис. 12 (A, B) и 13 (A, B) - результат вычислений по формуле (11) с помощью  $p(z)$  Рис. 12 (C, D) и 13 (C). Прекрасное совпадение результатов на Рис. 12, 13 демонстрирует возможность описания магнитного отклика МЖ с любой функцией  $f(x)$  и произвольной (в том числе - эволюционирующей) микроструктурой. Так, обработка «обычных» на вид кривых  $M(H)$  Рис. 12 (A, B) позволяет узнать, что в «центрифугированном» образце распределение  $p_V(m)$  имеет 1 максимум при  $m \approx 5 \cdot 10^{-19}$  А·м<sup>2</sup>, характерный для полидисперсной МЖ без агрегатов, а в случае «DLA» образца наблюдается 2 максимума, соответствующих мелким одиночным частицам «газообразной» фазы



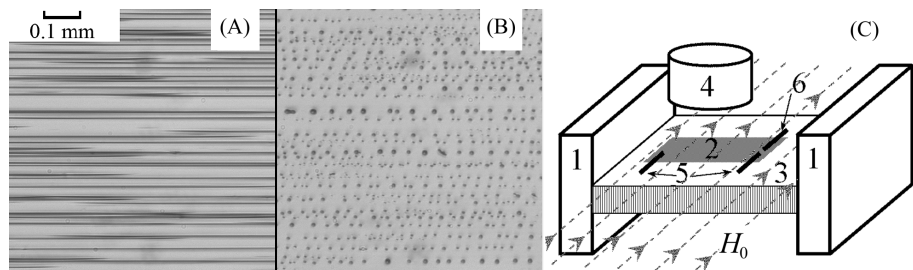


Рис. 14 — Капельные агрегаты до (А) и после (В) выключения поля. Схема ячейки (С): 1 - теплообменники, 2 - покровное стекло, 3 - стеклянная пластина, 4 - микроскоп,  $H_0$  - поле катушек Гельмгольца, 5 и 6 - термопары.

$m_g \approx 5 \cdot 10^{-19}$  А·м<sup>2</sup> и наноразмерным агрегатам  $m_l \approx 3 \cdot 10^{-18}$  А·м<sup>2</sup>. Эволюция микроструктуры МЖ описывается графиками  $p(\tau)$  на Рис. 13 (С): при  $T > 36$  °С на графиках два главных максимума соответствуют одиночным МНЧ с неелевским ( $\tau_n \sim 10^{-9} \dots 10^{-7}$  с) и броуновским ( $\tau_b \sim 10^{-6} \dots 10^{-4}$  с) механизмами релаксации намагниченности Рис. 13 (D). При  $T < 36$  °С одиночные МНЧ агрегируют и графики  $p(\tau)$  качественно меняются: новый главный максимум соответствует медленной релаксации намагниченности у агрегатов  $\tau_n \sim 10^{-3}$  с. Несмотря на ограничения метода (взаимодействие МНЧ не учитывается), он корректно описывает эксперимент.

В **пятой главе** описывается исследование температурной зависимости поверхностного натяжения КА  $\sigma(T)$ , существенно влияющего на гидродинамику МЖ при МФП. Стандартным методом определения  $\sigma$  МЖ является метод вытягивания капли во внешнем однородном магнитном поле  $H_0$ . С увеличением  $H_0$  возрастает магнитная  $E_M$  и поверхностная  $E_S = \sigma S$  энергии эллипсоидальной капли с площадью  $S$  и эксцентриситетом  $\epsilon$ . Зная геометрию капли ( $\epsilon$ ), напряжённость  $H_0$  и кривую намагничивания  $M(H)$ , можно рассчитать  $\sigma$  из условия механического равновесия капли  $\partial(E_M + E_S)/\partial\epsilon = 0$ . Однако этот подход не годится для КА, ведь увеличение  $H_0$  не только деформирует КА, но и изменяет его объём (см. область II на Рис. 9). Другими недостатками этого подхода является пренебрежение полевой зависимостью  $\sigma(H)$  и аппроксимация формы КА эллипсоидом вращения, чего не наблюдается уже при  $H_0 \sim 10$  кА/м (см. Рис. 14 (А)). Автор предложил новый метод измерения  $\sigma$ , основанный на явлении неустойчивости Плато-Рэля столба жидкости - КА, вытянутого вдоль силовых линий  $H_0$ , распадающегося на отдельные капли (Рис. 14) после выключения поля. Эксперименты проводились с теми же 4 образцами МЖ (Таблица 1), установка повторяла Рис. 1 (А), а в экспериментальной ячейке добавлена функция термостатирования и измерения  $T$  (Рис. 14 (С)). Ячейка изготовлялась из толстого и покровного стёкол (толщиной 10.0 и 1.3 мм) с зажатым между ними прямоугольным каркасом

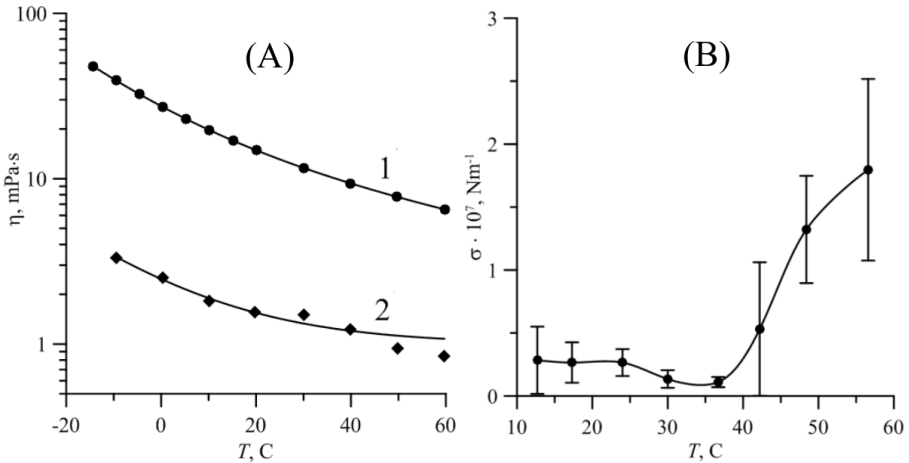


Рис. 15 — Экспериментальные измерения: (А) вязкость «жидкой» и «газообразной» фаз (кривая 1 и 2, соответственно); (В) зависимость  $\sigma(T)$ . Точки - эксперимент, сплошные линии - аппроксимационные кривые.

из медной проволоки (диаметром 0.2 мм). Температура МЖ измерялась термопарами и контролировалась жидкостным термостатом, подключённым к двум латунным теплообменникам ячейки. Видеозаписи распада КА (см. Рис. 14) использовались для получения исходных экспериментальных данных (усреднённых по ансамблю КА): радиус КА до распада на капли  $R_0$ , постоянная времени (инкремент)  $\tau$  возмущения поверхности КА  $R(t) \sim \exp(t/\tau)$  и среднее расстояние  $\langle \lambda_\omega \rangle$  между каплями. Основной эксперимент дополнялся вспомогательным: на установке магнитной сепарации разделялись «газообразная» и «жидкая» фазы, что позволило измерить их вязкости  $\eta_I(T)$ ,  $\eta_{II}(T)$  на термостатированном вискозиметре Брукфильда. Процесс распада КА описывается дисперсионным уравнением  $\omega = \omega(k, \sigma(T))$  для струи вязкой жидкости, окружённой другой вязкой несмешивающейся жидкостью с поверхностным натяжением  $\sigma(T)$  на границе раздела сред [A12]. Численное решение уравнения  $\omega = \omega(k, \sigma(T))$  в пакете «Wolfram Mathematica» позволяло вычислить  $\sigma$  по экспериментальным исходным данным. Рисунок 15 (А) демонстрирует немонотонную кривую  $\sigma(T)$  для образца № 1, которая при низких  $T = 10 \dots 35$  °C практически постоянна, а при высоких  $T$  демонстрирует аномальный рост. Этот результат подтвердил выводы предшествовавших экспериментов по вытягиванию КА в магнитном поле (Рис. 16 (В)). Эффект объясняется посредством жидкости Штокмайера (ЖШ) - модели МЖ [A13], для которой известны концентрации фаз  $\varphi_I$ ,  $\varphi_{II}$  при фиксированных наборах безразмерных параметров: дипольный момент  $m^*$ , напряжённость поля

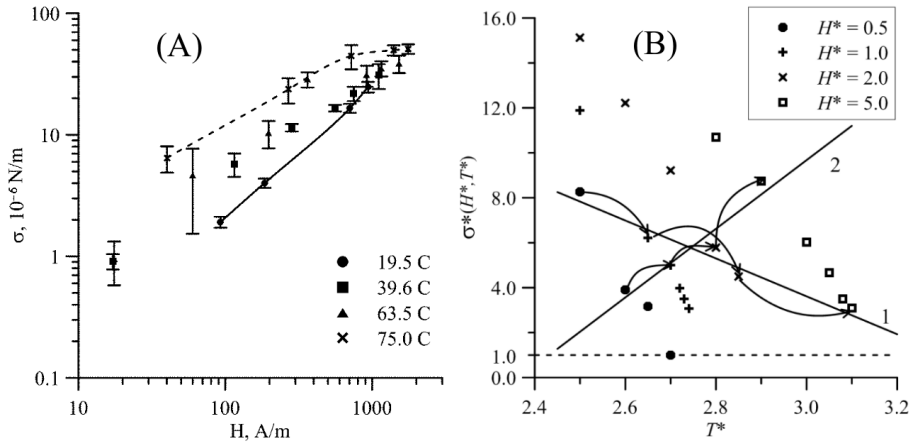


Рис. 16 — (А) измерения  $\sigma(H, T)$  КА в образце № 1 методом вытягивания капли в магнитном поле. Точки - эксперимент, сплошная и штриховая линии - сплайн-интерполяция точек, измеренных при  $T_{min}$  и  $T_{max}$ . (В) значения  $\sigma^*(H^*, T^*)$  для ЖШ (пояснения в тексте).

$H^*$ , температура  $T^*$  и плотность  $\rho^*$ . Параметры ЖШ позволяют вычислить  $\sigma$  по формуле [A14]

$$\sigma \approx \frac{3k_b T}{2\pi x_m^2} (\varphi_{II} - \varphi_I)^2 \left[ 2\lambda^2 - 3 \frac{2 - \varphi_{II}}{2(1 - \varphi_{II})^3} \right] \sim \frac{x_m^4}{T} (\varphi_{II} - \varphi_I)^2. \quad (12)$$

Аномальный рост  $\sigma(T)$  у КА объясняется тем, что для МФП при высокой  $T$  требуется увеличивать поле  $H$ , в результате растёт  $\varphi_{II} - \varphi_I$ . При этом увеличение  $T$  сказывается на росте  $\langle x_m \rangle$  частиц в КА (см. смещение максимума кривых 3, 4 на Рис. 10). В итоге числитель (12) растёт быстрее знаменателя. На Рис. 16 (В) показано 4 группы точек  $\sigma^*(H_i^* = const, T^*)$ , вычисленных по (12). Если  $H^*$  и  $T^*$  увеличиваются одновременно, то  $\sigma^*$  определяется конкуренцией магнитного упорядочения и теплового разупорядочения МНЧ, поэтому в МЖ возможно и обычное уменьшение, и аномальный рост  $\sigma^*$  (процессы 1 и 2 на Рис. 16 (В), соответственно).

**Шестая глава** посвящена исследованию магнитной пондеромоторной силы  $F_m$ , действующей на твёрдую немагнитную сферу (НС), погружённую в конечных размеров контейнер с МЖ (внешнее поле  $H_0$  однородно). Исследование проводилось экспериментально, численно и аналитически в рамках индукционного приближения, что позволило учесть размагничивающие поля, создаваемые как НС, так и самой МЖ с проницаемостью  $\mu_e = 1 + \chi_e$ . Комплексное исследование выполнено на едином тест-объекте (Рис. 17 (А)): вертикальный цилиндрический контейнер высотой  $2d$  и радиусом  $R_2$ , заполненный МЖ. НС радиуса  $R$  перемещается на вертикальном подвесе, плотности НС и МЖ равны. Осесимметричная

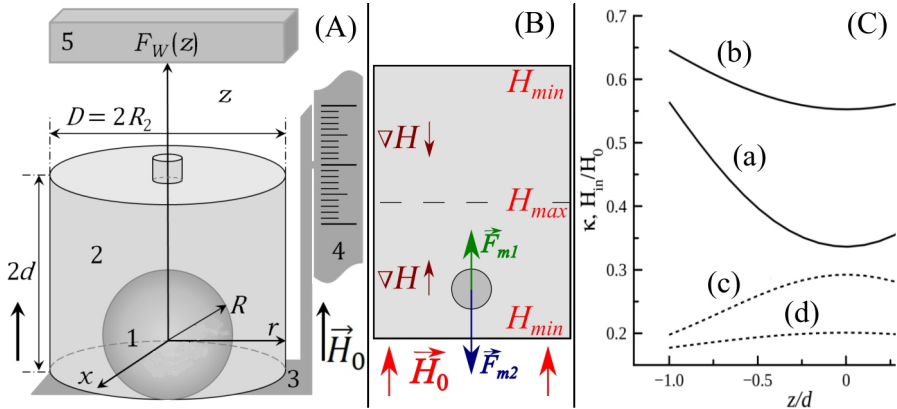


Рис. 17 — (А) - тест-объект: 1 - НС на подвесе, 2 - МЖ, 3 - платформа, 4 - катетометр, 5 - весы. (В) - центральное сечение тест-объекта (пояснения в тексте). (С) - размагничивающий фактор  $\kappa$  (а), (b) и поле (с), (d) в «узком» ((а), (с)) и «широком» ((b), (d)) контейнерах.

задача решалась численно и аналитически в 2D-постановке, а эксперимент упрощался до 1D-измерений. Сила  $F_m$  описывается формулой Розенцвейга

$$\vec{F} = -\mu_0 \oint_S \left( \int_0^H M(H') dH' \right) \vec{n} dS - \mu_0 \oint_S \frac{M_n^2}{2} \vec{n} dS, \quad (13)$$

где  $\vec{n}$  - вектор нормали к поверхности  $S$  тела,  $M_n = \vec{M} \cdot \vec{n}$ . Универсальное выражение (13) не информативно из-за сложной конфигурации  $H$  и  $S$ , поэтому представим качественное описание  $F_m$ . Вблизи стенки контейнера (границы «МЖ - воздух») действует сила  $\vec{F}_{m1}$ , отталкивающая НС вглубь МЖ: если координата центра НС  $z < 0$ , то  $\vec{F}_{m1}$  направлена вверх (Рис. 17 (В)). В эллипсоидальном контейнере у НС есть 1 положение (устойчивого) равновесия в его центре. При другой форме контейнера помимо  $\vec{F}_{m1}$  на НС действует  $\vec{F}_{m2}$ , возникающая из-за градиента внутреннего поля  $H_{in} = H_0 / (1 + \kappa(z)\chi_e)$ , обусловленного неоднородностью размагничивающего фактора  $\kappa = \kappa(z)$  [A15] (Рис. 17 (С), кривые (а) и (b))

$$\kappa(z) = 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{z+d}{\sqrt{R_2^2 + (z+d)^2}} - \frac{z-d}{\sqrt{R_2^2 + (z-d)^2}} \right]. \quad (14)$$

Поле максимально в плоскости  $z = 0$  и минимально на торцах цилиндра (Рис. 17 (С), кривые (с) и (d)). Решение уравнений Максвелла

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{H} &= 0, \quad \nabla \vec{B} = 0, \quad \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \\ (\vec{H}_0)_\tau &= (\vec{H}_{in})_\tau, \quad (\vec{B}_0)_n = (\vec{B}_{in})_n \end{aligned} \quad (15)$$

позволило записать  $\vec{F}_{m1}$  в предположении линейности  $M(H)$ ,  $\chi_e = const$

$$(\vec{F}_{m1})_z = Le(\mu_e)\mu_0 R^2 H_0^2 \left[ \left( \frac{R^4}{(d+z_0)^4} - \frac{R^4}{(d-z_0)^4} \right) + 2\delta(\mu_e) \left( \frac{R^7}{(d+z_0)^7} - \frac{R^7}{(d-z_0)^7} \right) \right], \quad (16)$$

$$Le(\mu_e) = \frac{3\pi(\mu_e - 1)^3}{2\mu_e(\mu_e + 1)(1 + 2\mu_e)^2}, \quad \delta(\mu_e) = \frac{(\mu_e - 1)^2}{4(\mu_e + 1)(1 + 2\mu_e)},$$

где  $z_0$  - наикратчайшее расстояние от центра НС до плоскости  $z = 0$ . Сила  $F_{m2}$  описывается в литературе 5-ю разными выражениями, полученными в рамках определённых модельных предположений. Сравнение всех вариантов с (13) подтвердило корректность формулы Пола [A16]

$$\vec{F}_{m2} = \mu_0 \frac{4\pi R^3(1 - \mu_e)\mu_e}{(2\mu_e + 1)} H_{in} \nabla H_{in}. \quad (17)$$

Конкуренция  $\vec{F}_{m1}$  и  $\vec{F}_{m2}$  определяет наличие и устойчивость равновесия НС в контейнере с заданной геометрией. В «узком» ( $R_2 \approx d$ ) цилиндре  $\kappa(z)$  и  $H_{in}(z)$  существенно неоднородны (Рис. 17 (С)), поэтому всегда  $F_{m2} > F_{m1}$ . В «широком» контейнере ( $R_2 > d$ ), наоборот,  $\kappa(z)$  и  $H_{in}(z)$  меняются слабо, а у НС есть 2 положения устойчивого равновесия, в которых  $(\vec{F}_{m1} + \vec{F}_{m2})_z = 0$ . Проверка аналитических выражений выполнялась численно и экспериментально. Опыты проводились с двумя наборами параметров: оловянная НС  $R = 3.79$  мм в «узком» контейнере ( $d = 11.8$  мм,  $R_2 = 13.3$  мм) и свинцовая НС  $R = 3.69$  мм в «широком» контейнере ( $d = 15.2$  мм,  $R_2 = 30.5$  мм). Моделирование тест-объекта в пакете «FEMM» заключалось в численном решении задачи магнитостатики в формулировке векторного потенциала  $\nabla \times (\nabla \times \vec{A} / [\mu_0(\chi(H) + 1)]) = \vec{J}$ , где  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ , а  $\vec{J}$  - вектор плотности электрического тока. Расчётная область показана на схеме (Рис. 18 (А)). Размер сетки  $z_m$  определялся требованиями точности и сходимости. Границы области: ось симметрии и полукруглый сегмент радиуса  $R_{ext} \approx 60d$ , на котором для  $\vec{A}$  задавалось «открытое» граничное условие (дипольное приближение). Сила (13) вычислялась после решения магнитостатической задачи. Ввиду высокой погрешности вычисления поля на поверхности НС, интеграл (13) считался на  $q$  вспомогательных поверхностях с радиусами  $(R_{out})_q > R$  (см. Рис. 18), а истинное значение (13) находилось экстраполяцией. В моделировании использовалась экспериментальная кривая  $M(H)$  (Рис. 18 (С)). Лабораторные измерения и численное моделирование совпадают количественно (Рис. 19) для всех значений  $H_0$ . Благодаря симметрии  $F(z)$ , перемещение НС исследовалось только в нижней части контейнера  $z \leq 0$ . Хотя  $\mu$  и  $R$  у НС из олова и свинца отличаются несущественно, сила  $F_m$  в «узком» контейнере (Рис. 19 (А)) в 3...4 раза больше, чем в «широком» (Рис. 19 (В))

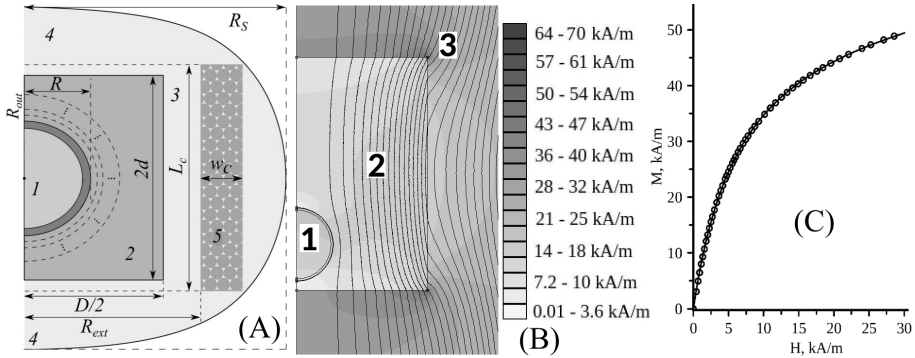


Рис. 18 — (А) схема расчётной сетки. (В) визуализация  $H$  и силовых линий  $B$  для «узкого» контейнера при  $H_0 = 25$  кА/м. Область 1 - НС ( $z_m = 0.03$ ), 2 - МЖ, 3, 4 - воздух внутри ( $R_{ext} = 45$  мм,  $L_c = 180$  мм,  $z_m = 0.05$  мм) и снаружи ( $R_s = 700$  мм и  $z_m = 1.0$  мм) соленоида 5 ( $w_c = 45$  мм,  $z_m = 0.20$  мм). (С) экспериментальная кривая  $M(H)$ .

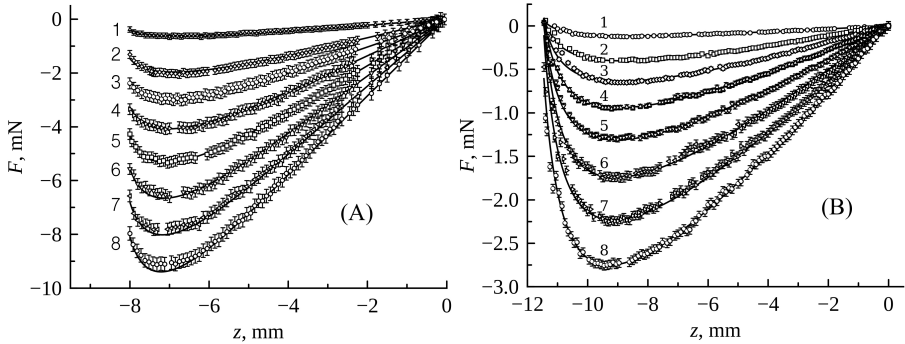


Рис. 19 — Сила  $F_m$  для оловянной НС в «узком» (А) и свинцовой НС в «широком» (В) контейнерах. Точки - эксперимент, линии - моделирование. Поле  $H_0 = 7.69$  кА/м (1), 12.6 кА/м (2), 15.1 кА/м (3), 17.6 кА/м (4), 20.0 кА/м (5), 22.5 кА/м (6), 25.0 кА/м (7), 27.5 кА/м (8).

при одинаковом  $H_0$ . Аналитическое выражение (Рис. 20 (А)) правильно предсказывает немонотонный характер  $F_m(z)$ , а ошибка в определении экстремумов не превышает 26 % по модулю и 6 % по координате. Недостатком теории является субъективный выбор  $\mu_e$  по данным реальной МЖ (см.  $\chi(H)$  на Рис. 20 (В)). Кривая на Рис. 20 (А) рассчитана для  $\mu_e \approx 7$ , так как при  $H_0 = 10.1$  кА/м поле  $H_{in} \leq 3$  кА/м, а среднее значение  $\langle \chi \rangle \approx 6$ . Вторая причина расхождения эксперимента и теории: диаметр НС  $2R \sim d$  по порядку величины совпадал с характерным расстоянием, на котором менялось  $H$ . В заключение исследовалось поведение  $F_m$  вблизи стенки

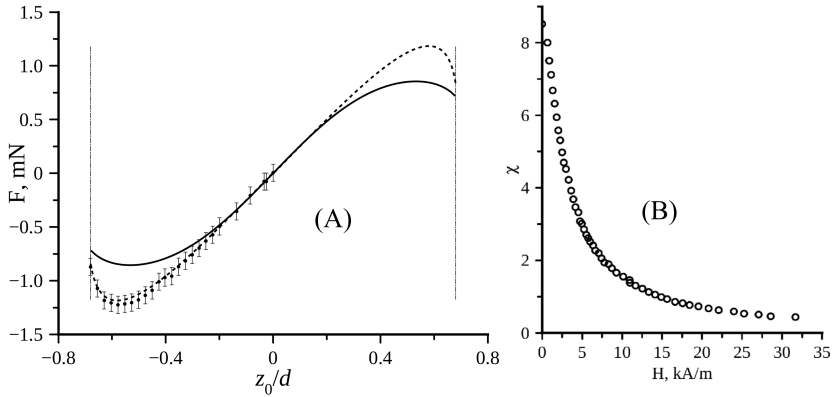


Рис. 20 — (А) - сила  $F_m$ , действующая на НС в «узком» контейнере ( $H_0 = 10.1$  кА/м). Точки - эксперимент, сплошная линия - теория, пунктирная линия - моделирование. (В) - экспериментальная кривая  $\chi_e(H)$ .

контейнера. Первичные данные (Рис. 19 (В)) были недостаточно подробны, чтобы подтвердить существование положений устойчивого равновесия НС в пристеночной области. Сила  $F_m$  с высоким разрешением по координате измерялась повторно. При вычислении силы (13)  $q$  вспомогательных поверхностей мешали располагать НС близко ко дну контейнера, поэтому  $F_m$  определялась градиентом магнитной энергии  $F_m = -\nabla W$ , которая при постоянстве источников  $W_{coe}$  или потенциалов  $W_e$  поля имеет вид

$$W_e = \int_V \left( \int_0^B H(B_i) dB_i \right) dV, \quad W_{coe} = \int_V \left( \int_0^H B(H_i) dH_i \right) dV. \quad (18)$$

Если  $M(H)$  линейна, то выражения (18) совпадают, поэтому их сравнение для реальной МЖ представляло практический интерес. Другой аспект энергетического подхода состоял в определении границ пространства  $V$ , по объёму которого необходимо интегрировать (18). Ответы на поставленные вопросы были найдены сравнением предсказаний (18) с лабораторными измерениями  $F_m$  в поле  $H_0 \sim 10^4$  А/м, при котором уже проявляется нелинейность  $M(H)$ , но ещё не выполняется безындукционное приближение  $\chi_e \sim 0$ . Рекомендации корректного применения энергетического подхода состоят в том, чтобы вычислять  $F_m = -\nabla W_{coe}(z)$ , а энергию (co-energy) интегрировать по объёму НС, МЖ и окружающего воздуха, где поле меняется существенно при перемещении погруженной НС (область 3 на Рис. 18). Исследование пристеночной области Рис. 21 (А) обнаружило немонотонное поведение силы  $F(H_0, z \approx -d + R)$  при увеличении  $H_0$ . Было высказано и проверено предположение, что немонотонность является следствием нелинейности  $M(H)$ . Предположение проверялось численным моделированием

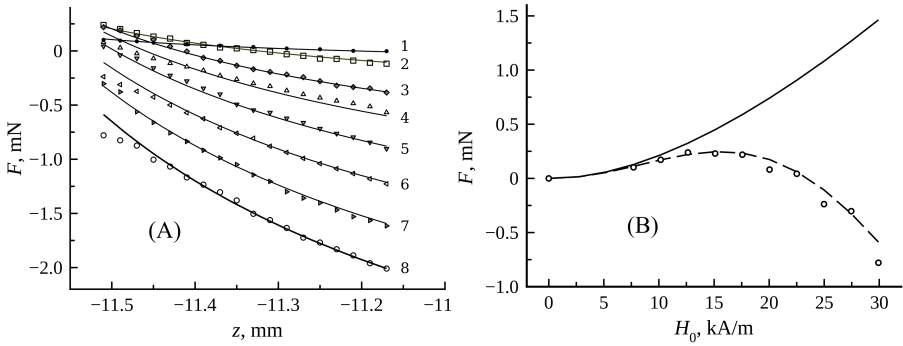


Рис. 21 — (А) Пристеночная область на Рис. 19 В. Точки - эксперимент, сплошные линии - моделирование  $F_m$  энергетическим методом. (В) Сила  $F(H_0; z = -d + R)$ . Точки - эксперимент. Штриховая и сплошная кривые - моделирование при нелинейном и линейном законе  $M(H)$ , соответственно.

с использованием «идеальной» МЖ (линейный закон  $M = \chi_0 H$ ). Результаты на Рис. 21 (В) показывают, что в при линейном  $M(H)$  сила  $F(H_0)$  положительна и монотонна. В слабых полях ( $H_0 < 10$  кА/м) кривые для реальной и «идеальной» МЖ совпадают, но дальнейшее увеличение  $H_0$  приводит к их качественному отличию. Сила  $F_m$  немонотонна: она может быть отрицательной или положительной в зависимости как от геометрии задачи, так и от нелинейности материального уравнения.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. Экспериментально обнаружено изотермическое вихревое течение магнитной жидкости (МЖ), претерпевающей магнитоуправляемый фазовый переход (МФП) вида «газ - жидкость» в окрестности источника неоднородного магнитного поля, создаваемого ферро- или диамагнитным телом. Измерена скорость капельных агрегатов (КА) в этих течениях.

2. Предложена одножидкостная модель и система уравнений, численное решение которой правильно предсказывает пространственный масштаб и структуру вихревых изотермических течений МЖ с КА.

3. Экспериментально обнаружена и исследована изотермическая концентрационная конвекция в МЖ, возникающая после выключения внешнего поля. Экспериментально установлена степенная зависимость числа  $Re$  от концентрационного числа  $Ra$ .

4. Численно исследована концентрационная конвекция МЖ в рамках двухжидкостной модели несмешивающихся несжимаемых жидкостей с межфазным поверхностным натяжением. Доказана зависимость интенсивности конвекции от степени концентрационного расслоения МЖ. Протестированы известные модели МФП сравнением расчётных и экспериментальных кривых  $Re(Ra)$ .



5. Создана оригинальная экспериментальная установка для исследования МФП МЖ, в которой использован модифицированный шпирен-метод фоторегистрации света, рассеянного на КА.

6. Экспериментально доказано, что в полидисперсных МЖ при фиксированной  $T$  МФП происходит в широком диапазоне магнитного поля, ограниченном точками на кривых, аналогичных кривым вазопоруса и ликвидуса для многокомпонентных жидкостей.

7. Показана недостаточность параметров  $\lambda$  и  $\xi$  для описания температурной зависимости МФП МЖ. Предложен модифицированный параметр Ланжевена для КА, определяемый через температурозависимые средний магнитный момент и ширину распределения частиц по размерам в конденсированной фазе, с использованием которого построена универсальная кривая «ликвидуса» для всех исследованных МЖ.

8. Выполнена численная оценка энергии ковалентной и водородной Н-связей, образующихся между молекулами жирных кислот и магнетитом.

9. Экспериментально показано, что в МЖ вида «магнетит - олеиновая кислота - жидкие углеводороды» присутствует заметная ( $\sim 1\%$ ) доля молекул ПАВ, присоединённых к частицам посредством Н-связи. Это косвенно подтверждает гипотезу о существовании дефектов защитных оболочек ПАВ, объясняет природу наноразмерных квазисферических агрегатов и обратимость их агрегирования.

10. Экспериментально подтверждено, что предложенный проф. Бибиком прогрев МЖ с частицами «магнетит - олеиновая кислота» до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  на финальной стадии химического синтеза существенно повышает её коллоидную стабильность благодаря замене Н-связей на ковалентные.

11. С использованием механического центрифугирования и магнитной сепарации синтезирован образец МЖ, демонстрирующий обратимый температурно-управляемый ФП вида «газ - жидкость» в нулевом магнитном поле и диапазоне температур ( $23\dots 36$ )  $^\circ\text{C}$ .

12. Методом регуляризованного числового обращения экспериментальных кривых  $M(H)$  и  $\chi_0(\nu, T)$  определено распределение магнитных моментов и времён релаксации намагниченности МЖ. Продемонстрирована возможность описания магнитного отклика любой МЖ с произвольной функцией распределения и эволюционирующей микроструктурой.

13. Экспериментально обнаружена аномальная (по отношению к однокомпонентным жидкостям) зависимость поверхностного натяжения  $\sigma(T)$  КА. В диапазоне температур ( $10\dots 80$ )  $^\circ\text{C}$   $\sigma(T)$  измерено независимо методом вытягивания КА в магнитном поле и анализом капиллярной неустойчивости Плато-Рэлея КА в нулевом поле.

14. Предложено физическое объяснение аномальной  $\sigma(T)$  КА на модели жидкости Штокмайера. Показано, что зависимость  $\sigma(T)$  определяется конкуренцией процессов нагрева и намагничивания МЖ, и может быть убывающей, возрастающей или немонотонной.

15. Численно, аналитически и экспериментально изучена магнитная пондеромоторная сила  $F_m$ , действующая на немагнитную сферу (НС) в цилиндрическом контейнере с МЖ, намагниченной однородным полем.

16. Аналитическое и численное исследование 5 известных выражений для  $F_m$  в градиентном поле показало, что наиболее корректными являются формулы Х. А. Пола и В. А. Налётовой. Сформулированы рекомендации корректного применения энергетического метода к вычислению  $F_m$ .

17. Аналитическое исследование  $F_m$  выполнено в индукционном приближении, в предположении линейности  $M(H)$ . Численное решение магнитостатической задачи и расчёт  $F_m$  по формуле Розенцвейга выполнено в программе FEMM для случая нелинейного  $M(H)$ .

18. Показано, что у НС есть 1 неустойчивое положение равновесия в центре цилиндрического контейнера и, в некоторых случаях, 2 устойчивых положения равновесия вблизи торцов. Последняя ситуация возникает при линейном законе  $M(H)$  и слабых размагничивающих полях.

### Список цитируемых работ:

A1. Pshenichnikov, A. F. Cluster structure and the first-order phase transition in dipolar systems / A. F. Pshenichnikov, V. V. Mekhonoshin // The European Physical Journal E. - 2001. - Vol. 6 - p. 399-407.

A2. Buyevich, Y. A. Equilibrium properties of ferrocolloids / Y. A. Buyevich, A. O. Ivanov // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. - 1992. - Vol. 190, № 3/4. - p. 276-294.

A3. Zubarev, A. Y. Kinetics of a magnetic fluid phase separation induced by an external magnetic field / A. Y. Zubarev, A. O. Ivanov // Physical Review E. - 1997. - Vol. 55, № 6. - p. 7192-7202.

A4. Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: a critical comparison between experiment, theory, and computer simulation / A. O. Ivanov [et al.] // Physical Review E. - 2007. - Vol. 75, № 6. - p. 061405-12.

A5. Iskakova, L. Y. Condensation phase transitions in ferrofluids / L. Y. Iskakova, G. A. Smelchakova, A. Y. Zubarev // Physical Review E. - 2009. - Vol. 79, no. 1. - P. 399-407.

A6. Барьяхтар, Ф. Г. Динамика доменной структуры магнитных жидкостей / Ф. Г. Барьяхтар, П. К. Хиженков, В. Л. Дорман // Физические свойства магнитных жидкостей: Сб. статей. - Свердловск: УрО АН СССР, 1983. - с. 50-57.

A7. Taketomi, S. Experimental and theoretical investigations on agglomeration of magnetic colloid particles in magnetic fluids / S. Taketomi, H. Takahashi, N. Inaba, H. Miyajima // Journal of the Physical Society of Japan. - 1991. - Vol. 60, № 5. - p. 1689-1707.

A8. Чеканов, В.В. Возникновение агрегатов как фазовый переход в магнитных коллоидах / В.В. Чеканов // Физические свойства магнитных жидкостей: Сб. статей. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. - с. 42-49.

A9. Pshenichnikov, A. F. The effect of temperature on the separation of polydisperse magnetic fluids / A. F. Pshenichnikov, I. Y. Shurubor // *Magneto hydrodynamics*. - 1988. - Vol. 24, № 4. - p. 417-420.

A10. Yerin, C. V. Particles size distribution in diluted magnetic fluids / C. V. Yerin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2017. - Vol. 431. - p. 27-29.

A11. Бибик, Е. Е. Приготовление феррожидкости / Е. Е. Бибик // *Коллоидный журнал*. - 1973. - т. 35, № 6. - с. 1141-1142.

A12. Tomotika, S. On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid / S. Tomotika, G. I. Taylor // *Proceedings of the Royal Society A*. - 1935. - Vol. 150, № 870. - p. 322-337.

A13. Stevens, M. J. Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field / M. J. Stevens, G. S. Grest // *Physical Review E*. - 1995. - Vol. 51, № 6. - p. 5976.

A14. Иванов, А. О. Фазовое расслоение магнитных жидкостей : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.14 / А. О. Иванов. - Екатеринбург, 1998. - 295 с.

A15. Pshenichnikov, A. F. Magnetic field in the vicinity of a single magnetic / A. F. Pshenichnikov // *Magneto hydrodynamics*. - 1993. - Vol. 29, № 1. - p. 33-36.

A16. Pohl, H. A. Some effects of nonuniform fields on dielectrics / H. A. Pohl // *Journal of Applied Physics*. - 1958. - Vol. 29, № 8. - p. 1182-1188.

### Основные публикации по теме диссертации

1. **Ivanov, A. S.** Vortex flows induced by drop-like aggregate drift in magnetic fluids / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // **Physics of Fluids**. - 2014. - Vol. 26, № 1. - P. 012002-9. (Q1)

2. **Ivanov, A. S.** Isothermal vortex flows in the vicinity of ferro- and diamagnetic condensation cores in magnetic fluids undergoing first-order phase transition / A. S. Ivanov, P. V. Melenev // **Physics of Fluids**. - 2014. - Vol. 26, № 11. - P. 112001-15. (Q1)

3. **Ivanov, A. S.** On natural solutal convection in magnetic fluids / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // **Physics of Fluids**. - 2015. - Vol. 27, № 9. - P. 092001-8. (Q1)

4. **Ivanov, A. S.** Natural solutal convection in magnetic fluids: first-order phase transition aspect / A. S. Ivanov // **Physics of Fluids**. - 2016. - Vol. 28, № 10. - P. 102002-10. (Q1)

5. **Ivanov, A. S.** Temperature dependence of the magneto-controllable first-order phase transition in dilute magnetic fluids / A. S. Ivanov // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. - 2017. - Vol. 441, № 10. - P. 620-627. (Q2)

6. **Ivanov, A. S.** Anomalous interfacial tension temperature dependence of condensed phase drops in magnetic fluids / A. S. Ivanov // **Physics of Fluids**. - 2018. - Vol. 30, № 5. - P. 052001-9. (Q1)

7. **Ivanov, A. S.** Several aspects of surface tension temperature dependence of drop-like aggregates in magnetic fluids / A. S. Ivanov // **Magnetohydrodynamics**. - 2018. - Vol. 54, № 1/2. - P. 33-37.

8. **Ivanov, A. S.** Plateau-Rayleigh instability of ferrofluid drop-like aggregates in zero magnetic field / A. S. Ivanov // **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. XXI-th Winter School on Continuous Media Mechanics. - 2019. - Vol. 581. - P. 012019-6.

9. **Ivanov, A. S.** Experimental verification of anomalous tension temperature dependence at the interface between coexisting liquid-gas phases in magnetic and Stockmayer fluids / A. S. Ivanov // **Physics of Fluids**. - 2019. - Vol. 31, № 5. - P. 052001-7. (Q1)

10. **Ivanov, A. S.** Floating of solid non-magnetic bodies in magnetic fluids: Comprehensive analysis in the framework of inductive approach / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov, C. A. Khokhryakova // **Physics of Fluids**. - 2020. - Vol. 32, № 11. - P. 112007-11. (Q1)

11. **Ivanov, A. S.** Energy approach to calculation of forces acting on solid bodies in ferrofluids / A. S. Ivanov, C. A. Khokhryakova // **AIP Conference Proceedings**. - 2021. - Vol. 2371, № 1. - P. 050004-6.

12. **Ivanov, A. S.** Non-magnetic solid body in ferrofluid containers: wall effects / A. S. Ivanov, C. A. Khokhryakova // **Journal of Physics: Conference Series**. - 2021. - Vol. 1945, № 1. - P. 012011-6.

13. **Ivanov, A. S.** Floating of dia-, para-, and superparamagnetic bodies in magnetic fluids: Analysis of wall effects in the framework of inductive approach / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov, C. A. Khokhryakova, S. A. Somov, M. A. Koskov // **Physics of Fluids**. - 2021. - Vol. 33. - № 11. - P. 112001-10. (Q1)

14. **Ivanov, A. S.** Distribution functions of magnetic moments and relaxation times for magnetic fluids exhibiting controllable microstructure evolution / A. S. Ivanov, A. Yu. Solovyova, V. S. Zverev, E. A. Elfimova // **Journal of Molecular Liquids**. - 2022. - Vol. 367. - P. 120550-11. (Q1)

15. **Иванов, А. С.** О причинах обратимого агрегирования магнетитовых феррожидкостей при их разбавлении чистым носителем в нулевом магнитном поле / А. С. Иванов // **Коллоидный журнал**. - 2022. - Т. 84. - № 6. - С. 732-739.

16. **Ivanov, A. S.** Magnetostatic buoyancy force acting on a non-magnetic sphere immersed in a ferrofluid magnetized by a gradient field / A. S. Ivanov, A. F. Pshenichnikov // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. - 2023. - Vol. 565. - P. 170294-8. (Q2)

17. **Иванов, А. С.** Энергетический подход к вычислению магнитных сил, действующих на твёрдые тела в феррожидкости / А. С. Иванов // **Вычислительная механика сплошных сред**. - 2020. - т. 13, № 3. - с. 311-319.

*Иванов Алексей Сергеевич*

Гидродинамика капельных агрегатов и немагнитных тел, погруженных в  
магнитную жидкость

Автореф. дис. на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук

Подписано в печать \_\_\_\_\_.\_\_\_\_\_.\_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_\_

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография \_\_\_\_\_

