

УДК 536.423.4:531.3

Коваленко В.Ф.¹, д.ф.-м.н., проф.,
Петричук М.В.¹, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Танигін Б.М.¹, к.ф.-м.н.,
Шулима С.І.^{1,*}, аспірант.

Особливості поведінки кластерів в магнітній рідині при її циклічному нагріванні та охолодженні в магнітному полі

Досліджено вплив циклічного нагрівання та охолодження на властивості кластерів в магнітній рідині, виготовленій на основі наночастинок магнетиту. Нагрівання шару магнітної рідини з такими кластерами призводить до вирівнювання концентрацій між високо- та низькоконцентрованими фазами. Температура вирівнювання концентрацій фаз була визначена при різних значеннях зовнішнього постійного магнітного поля, прикладеного паралельно до шару магнітної рідини. Було отримано температуру руйнування періодичної структури магнітних кластерів, сформованих при охолодженні однорідної фази магнітної рідини, при різних значеннях величини прикладеного зовнішнього магнітного.

Ключові слова: магнітна рідина, рідинно-крапельний кластер, голкоподібний кластер.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03022, м. Київ, пр-т. Глушкова, 4г,
*E-mail: kiw_88@mail.ru

V. F. Kovalenko¹, Dr.Sci., Prof.,
M. V. Petrychuk¹, Ph.D.,
B. M. Tanygin¹, Ph.D.,
S. I. Shulyma^{1,*}, post grad. student.

Features of the behavior clusters in the ferrofluid upon its cyclic heating and cooling in a magnetic field

The influence of the cyclic heating and cooling on properties of the clusters in a ferrofluid, which made on the basis of magnetite nanoparticles, are investigated. The heating of the ferrofluid layer with such clusters leads to equalization of the concentration between high- and lowconcentrated phases. The temperature of the equalization of the phase concentrations was determined at different values of an external constant magnetic field, which was applied parallel to the layer of the ferrofluid. The temperature of the destruction of a periodic structure of the magnetic clusters, which were formed during cooling of a homogeneous phase of the ferrofluid, was obtained at the different values of the applied external magnetic field.

Key Words: ferrofluid, liquid-droplet cluster, needle-like cluster.

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03022, Kyiv, Glushkova st., 4g,

*E-mail: kiw_88@mail.ru

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Анісімов І.О.

Вступ

Магнітні рідини (МР) – це колоїдні розчини магнітних наночастинок в рідині-носієві. В останні роки зростаючий інтерес до МР пов'язаний із перспективою використання їх для різних прикладних цілей: доставки ліків у визначене місце в організмі [2], гіпертермії [3], як агент для магнітно-резонансної томографії [4] та інше [5, 6].

За внутрішньою структурою МР можна розділити на два типи: 1) МР, що містить рідинно-крапельні кластери (РКК) [7], та 2) МР, що містить жорсткі кластери [8]. Інтерес до

дослідження МР із РКК пов'язаний із широким застосуванням аерозолів у техніці та побуті, а також необхідністю сформувати більш повні знання про МР в цілому.

Поведінка МР із РКК досить ґрунтовно досліджена в [1], проте роботи по циклічному нагріванню та охолодженню такої МР в присутності зовнішнього постійного дотичного магнітного поля нам не відомі. Відомо [9], що в процесі охолодження попередньо нагрітого шару МР утворювалася самоорганізована періодична структура РКК. Така структура з'являлася при охолодженні в магнітному полі, прикладеному

перпендикулярно до площини шару МР. Проте не досліджувалася поведінка великих РКК (ВРКК) (об'єм яких складав: $V_c = 0.06-0.13 \text{ мм}^3$) в магнітному полі, що важливо для більш детального пояснення структурних особливостей МР.

Таким чином, метою цієї роботи є дослідження впливу процесу циклічного нагрівання та охолодження на властивості і структуру ВРКК в зовнішньому постійному магнітному полі, орієнтованому паралельно до площини шару МР.

Умови експерименту

В роботі використовувалась МР типу магнетит в керосині. В якості антикоагулянта використовувалась олеїнова кислота. Об'ємна концентрація дисперсної фази МР складала 12 %.

МР розміщувалась в контейнері, утвореному, з одного боку, підкладкою із покритого прозорим електропровідним шаром скла, а з другого боку – покривельним склом, відстань між якими була $\sim 100 \text{ мкм}$. Нагрівання шару МР здійснювалось за рахунок пропускання електричного струму через електропровідну плівку, яка була нанесена на зовнішній поверхні підкладки. Вимірювання температури здійснювалось за допомогою термодатчика DS1820, що контактував із підкладкою.

Магнітне поле із напруженістю $\sim 1 \text{ кЕ}$, яке утворювалось за допомогою прикладання до поверхні покривельного скла постійного магніту, застосовувалось для формування в магнітній рідині ВРКК (рис.1 а).

Зовнішнє магнітне поле в площині шару МР створювалось за допомогою котушок Гельмгольца, через які пропускався постійний струм від джерела живлення. Зміною величини струму встановлювалась напруженість зовнішнього магнітного поля в межах від 0 до 1500 Е. Величина напруженості магнітного поля вимірювалася за допомогою датчика магнітного поля SS490. Неоднорідність напруженості магнітного поля в місці розташування нагрівача з МР складала менше 2%.

За допомогою CMOS камери, приєднаної до комп'ютера, можна було візуально спостерігати і фіксувати зображення результатів впливу нагрівання на розміри і властивості РКК.

Результати та їх обговорення

Нагрівання МР із ВРКК без магнітного поля.

Було показано, що в процесі нагрівання МР із ВРКК відбувається руйнування структури

ВРКК, тобто вирівнювання концентрацій між високо- та низькоконцентрованими фазами МР (рис. 1б). При $T=52-56^\circ\text{C}$ ВРКК повністю трансформуються в однорідну фазу МР, що пов'язано із перевищенням теплової енергії броунівського руху над енергією поверхневого натягу кластера.

Подальше охолодження МР призводить до утворення масиву із малих РКК, що мають близьку до сферичної форму (рис.2 а, б). При повторному нагріванні шару МР знову відбувалося вирівнювання концентрацій між висококонцентрованою і низькоконцентрованою фазами МР (як і при першому нагріванні) (рис.3). Охолодження однорідної фази МР призводить до утворення аналогічної сукупності РКК, що й при першому охолодженні (рис.2).

ВРКК в магнітному полі.

В зовнішньому магнітному полі ВРКК трансформувалася в сукупність (не обов'язково окремих) витягнутих вздовж напрямку магнітного поля голкоподібних кластерів (ГК) (рис.4). Довжина кластерів зростала із збільшенням напруженості магнітного поля (рис.5). При значеннях напруженості зовнішнього магнітного поля $H < 100 \text{ Е}$ ГК повністю не розділялися, а були з'єднані між собою у перпендикулярному до зовнішнього магнітного поля напрямку перемичкою із магнітних кластерів (рис.4 а). При значеннях напруженості магнітного поля $H > 100 \text{ Е}$ із ВРКК утворювалися розділені ГК (рис.4 в). Це пов'язуємо з тим, що при $H < 100 \text{ Е}$ енергія поверхневого натягу деформованого ВРКК залишалася більшою, ніж магнітостатична енергія системи розділених кластерів.

Нагрівання ВРКК в магнітному полі.

В даній роботі нами було виконано 5 циклів вимірювань при кожному значенні величини магнітного поля. Кожен цикл являв собою два послідовних процеси нагрівання-охолодження. З ростом температури в шарі МР в зовнішньому магнітному полі ГК (як з'єднані між собою, так і розділені) починали витягуватися вздовж напрямку магнітного поля. З'єднані кластери повністю розділялися при значенні поля $H = 50 \text{ Е}$ вже при температурі $T = 30-36^\circ\text{C}$ (рис.5).

Підвищення температури призводить до збільшення інтенсивності теплових коливань, і при температурі $T = 30-36^\circ\text{C}$ перемички (структури, що з'єднують ГК в перпендикулярному до магнітного поля

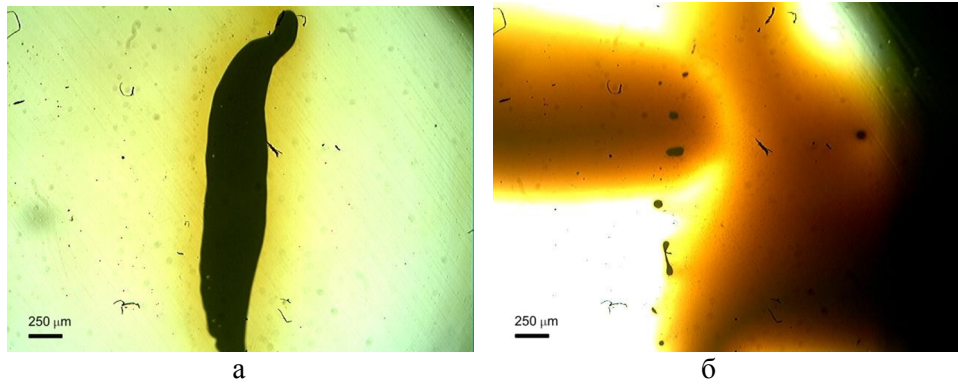


Рис.1. Трансформація ВРКК при нагріванні МР: а) $T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$ (до нагрівання); б) $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (повне руйнування початкової структури)

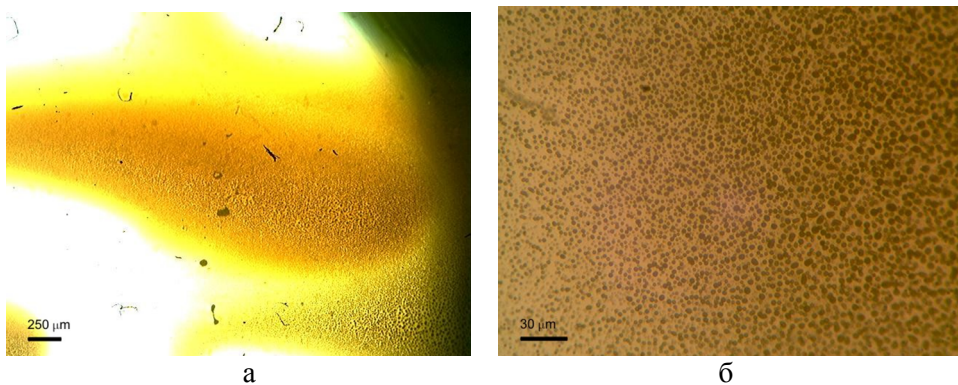


Рис.2. Масив РКК при фіксованій температурі $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (на фотографіях а, б – різні масштаби)

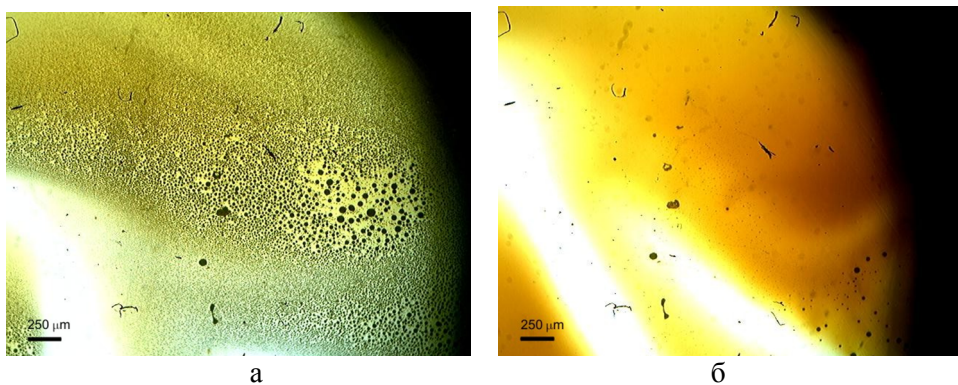


Рис.3. Трансформація масиву РКК при повторному нагріванні МР: а) $T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$ (до повторного нагрівання); б) $T=56\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вирівнювання концентрацій при повторному нагріванні)

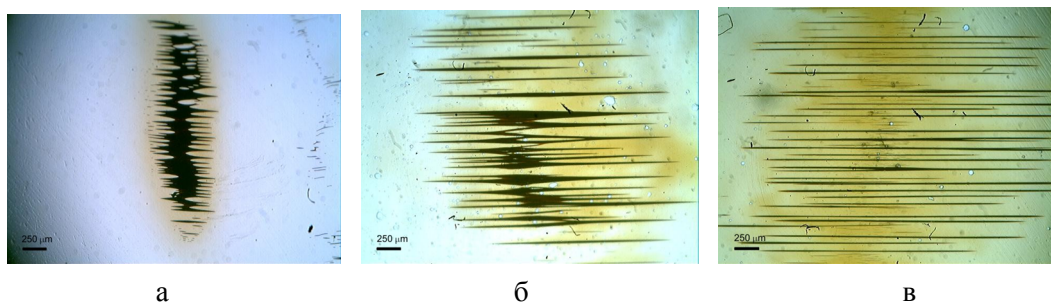


Рис.4. Трансформація ВРКК в магнітному полі при $T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) $H=30\text{ E}$; б) $H=100\text{ E}$; в) $H=1300\text{ E}$

напрямку) руйнуються. (Для МР із іншою концентрацією дисперсної фази ця температура може відрізнятись). Структура ГК при цьому залишається незмінною. Подальше нагрівання МР призводить до руйнування структури ГК і утворення однорідної фази МР, аналогічної тій, що зображена на рис.1 б. Температура руйнування структури ГК слабо залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля (рис.6) і складає величину в діапазоні $T=52-54^{\circ}\text{C}$. Нахил лінеаризованої кривої (рис.6) складає величину $\sim 1.1 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}/\text{E}$.

При охолодженні однорідної фази МР в магнітному полі знову утворюється квазіперіодична структура із РКК. На відміну від випадку, коли магнітне поле відсутнє, структура являє собою не сфероподібні (рис.2), а ГК

(рис.7). При повторному нагріванні МР в магнітному полі відбувалося руйнування ГК, проте температура руйнування структури, на відміну від першого нагрівання, зменшувалася із ростом магнітного поля (рис.8). Нахил лінеаризованої кривої (рис.8) складає величину $\sim 3.4 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}/\text{E}$.

Обговорення результатів.

Для пояснення того факту, що при повторному нагріванні, на відміну від первинного нагрівання, збільшення напруженості магнітного поля призводить до зменшення температури руйнування структури, ми пропонуємо наступну модель, пов'язану із зміною внутрішнього порядку наночастинок у ВРКК.

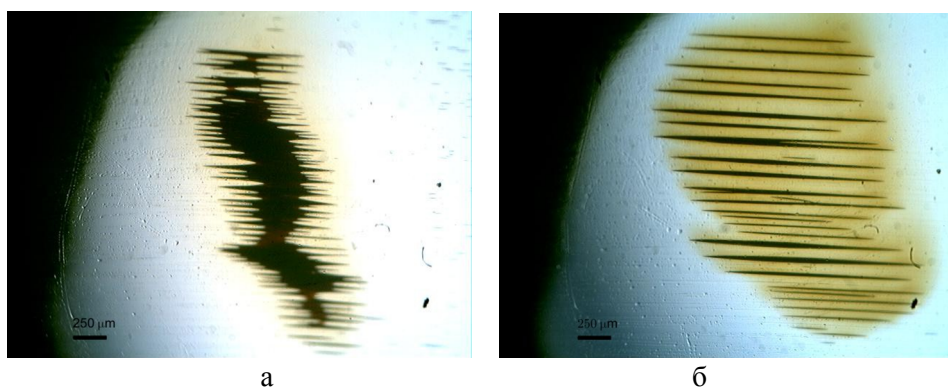


Рис.5. Утворення періодичної структури ГК при $H=50$ E: нагрівання шару МР від кімнатної температури $T=26^{\circ}\text{C}$ (а) до температури $T=35^{\circ}\text{C}$ (б)

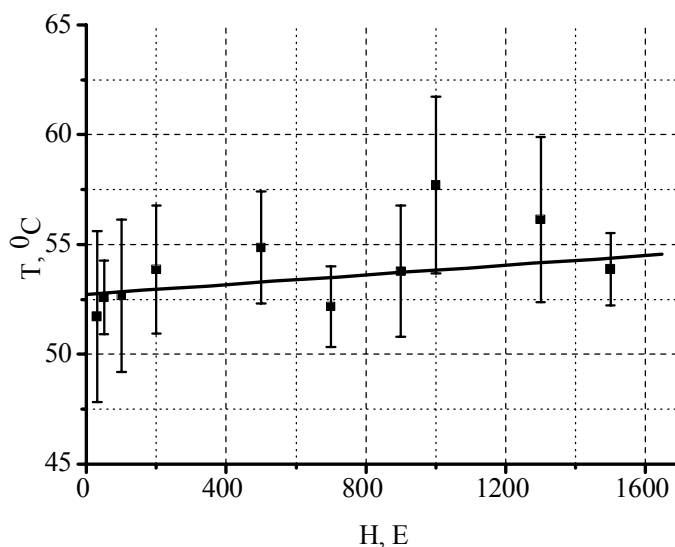


Рис.6. Залежність температури руйнування структури ГК в МР від величини напруженості магнітного поля

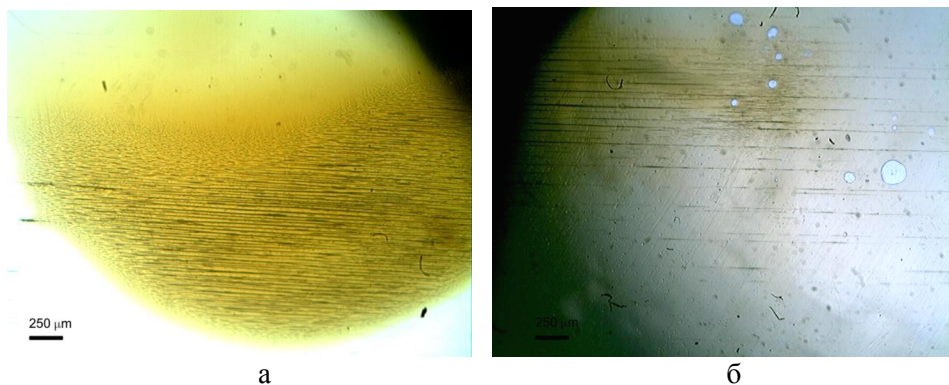


Рис.7. Структура ГК (при $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$), утворена при охолодженні однорідної фази МР в магнітному полі: а) $H=50\text{ E}$; б) $H=1300\text{ E}$

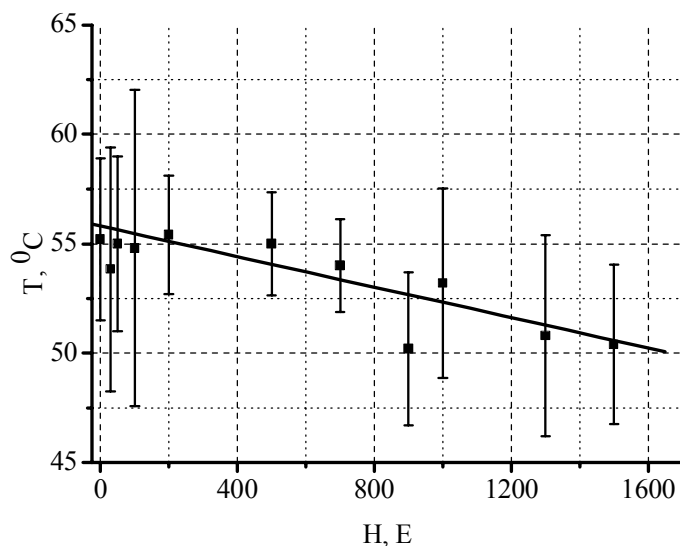


Рис.8. Залежність температури руйнування структури кластерів від величини напруженості магнітного поля при повторному нагріванні в магнітному полі

Спочатку наночастинки в ВРКК утворювали клубок із ниток первинних кластерів, досить жорсткий, щоб не руйнуватися під дією магнітного поля. Цей випадок аналогічний до властивості самого первинного кластера, який залишається з вихровою структурою в слабких магнітних полях [10]. Після первинного охолодження МР в магнітному полі клубок із ниток кластерів перетворюється в систему слабо взаємодіючих паралельних ниток кластерів, яка стає чутливішою до впливу зовнішнього магнітного поля і температури.

Із збільшенням величини магнітного поля ГК мають тенденцію до розділення вздовж напрямку поля, що сприяє зниженню температури

вирівнювання між високо- і низькоконцентрованою фазами МР.

Висновки

В даній роботі було досліджено особливості поведінки великих рідинно-крапельних кластерів при їх циклічному нагріванні та охолодженні у магнітному полі і зроблено наступні висновки:

1. При нагріванні магнітної рідини із великими рідинно-крапельними або голкоподібними кластерами відбувається руйнування структури таких кластерів, що, вочевидь, пов'язано із перевищенням теплової енергії броунівського руху над енергією поверхневого натягу кластера при підвищенні температури.

2. Структура рідинно-крапельних кластерів, що існує до нагрівання, повністю руйнується при $T=52-56^{\circ}\text{C}$ незалежно від величини прикладеного магнітного поля, утворюючи однорідну фазу магнітної рідини без рідинно-крапельних кластерів.

3. Охолодження однорідної магнітної рідини в магнітному полі/без магнітного поля призводить до утворення структури голкоподібних/сферичних рідинно-крапельних кластерів. Такі структури новоутворених кластерів зумовлені мінімізацією повної енергії системи.

4. При повторному нагріванні магнітної рідини в магнітному полі відбувається руйнування системи голкоподібних кластерів. Температура, при якій відбувалось руйнування такої структури, зменшується із ростом напруженості магнітного поля. Така поведінка, на нашу думку, пов'язана із зміною внутрішнього порядку наночастинок в рідинно-крапельних кластерах.

Список використаних джерел

1. *Blum Ye.Ya., Mayorov M.M., Tsebers A.O.* Magnitnye zhudkosti. – Riga: Zinatne, 1986. – 386 p. (in Russian).
2. *Lübbe A.S., Bergemann C., Hunt W., Fricke T., Reiss H., Brock J.W., Huhn D.* Preclinical experiences with magnetic drug targeting: tolerance and efficacy // *Cancer Res.* – 1996. – **56**. – P.4694-4701.
3. *Jordan A., Scholz R., Wust P., Fähling H., Felix R.* Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – **201**. – P.413-419.
4. *Kim D.K., Zhang Y., Kehr J., Klason T., Bjelke B., Muhammed M.* Characterization and MRI study of surfactant-coated superparamagnetic nanoparticles administered into the rat brain // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – **225**. – P.256-261.
5. *Shimada K., Shuchi S., Kanno H., Wu Y., Kamiyama S.* Magnetic cluster and its applications // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – **289**. – P.9-12.
6. *Yellen B.B., Friedman G., Barbee K.A.* Programmable self-aligning ferrofluid mask for lithographic applications // *IEEE Trans. on Magn.* – 2004. – **40**, №4. – P. 2994-2996.
7. *Bacri J.C., Salin D., Massart R.* Study of the deformation of ferrofluid droplets in a magnetic field // *J. Physique-Lett.* – 1982. – **43**, №6. – P.179-184.
8. *Antonyuk O.A., Kovalenko V.F., Moldovan B.N., Petrychuk M.V.* Periodicheskaia struktura igolchatykh magnitnykh klasterov v magnitnoy zhudkosti // *ZhTF.* – 2005. – **75**, №6. – P.93-97. (in Russian).
9. *Ke Y.H., Yang S.Y., Horng H.E., Hong Chin-Yin, Yang H.C.* Evolution of the initially ordered structure in a magnetic fluid film during a thermal cycle // *Eur. Phys. Journal B.* – 2004 – **41**. – P.319-324.
10. *Tanygin B.M., Kovalenko V.F., Petrychuk M.V., Dzyan S.A.* Molecular dynamics study of the primary ferrofluid aggregate formation // *JMMM.* – 2012. – **324**, №23. – P.4006-4010.

Надійшла до редколегії: 19.09.2013