

# РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ. ВЛИЯНИЕ ЦЕПОЧЕЧНЫХ АГРЕГАТОВ

*А. Ю. Зубарев\**

*Уральский государственный университет им. А. М. Горького  
620083, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 9 августа 2000 г.

Предложена теоретическая модель умеренно-плотных полидисперсных магнитных жидкостей. В модели учитывается, что в типичных феррожидкостях основная часть частиц имеет диаметр магнитного ядра примерно 10 нм. Кроме того, имеется некоторое количество более крупных частиц (диаметр ядра около 16 нм). «Крупные» частицы в результате магнитодипольного взаимодействия образуют цепочечные агрегаты. «Мелкие» частицы, для которых энергия магнитодипольного взаимодействия друг с другом, а также с «крупными», меньше тепловой энергии системы, остаются в индивидуальном, неагрегированном состоянии. Оценены распределение цепочек по числу крупных частиц в них и некоторые реологические характеристики феррожидкости. Предлагаемая модель позволяет в принципиальном отношении объяснить гигантский магнитовязкий эффект, а также сильную зависимость реологических характеристик феррожидкостей от скорости сдвига, наблюдавшиеся в ряде недавних экспериментов.

PACS: 75.50.Mm, 45.20.Dd, 83.10.Ji

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости (феррожидкости, ферроколлоиды) — стабильные коллоидные суспензии однодоменных ферромагнитных частиц в несущей жидкой среде. Малый размер частиц (порядка 10 нм в диаметре) обеспечивает их интенсивное броуновское движение и седиментационную устойчивость. Для предотвращения слипания частиц под действием сил Ван-дер-Ваальса они покрываются стабилизирующими слоями, имеющими полимерную или ионно-электростатическую природу. В результате частицы взаимодействуют друг с другом посредством магнитодипольных, стерических и гидродинамических сил. Толщина полимерных слоев, как правило, порядка 2–3 нм, поэтому гидродинамический радиус частиц может заметно отличаться от радиуса магнитного ядра.

Одним из наиболее интересных и важных свойств феррожидкостей является возможность управления их гидродинамическими течениями и реологическими свойствами с помощью внешних

магнитных полей. При этом оказывается, что магнитное взаимодействие частиц способно кардинально менять гидродинамику и реологию этих систем.

В работе [1] теоретически исследованы динамические характеристики умеренно плотных феррожидкостей, частицы которых находятся в индивидуальном состоянии, но взаимодействуют друг с другом. Показано, что благодаря магнитным и гидродинамическим взаимодействиям частиц эффективная вязкость реальных магнитных жидкостей в магнитном поле может увеличиваться весьма ощутимо — на несколько десятков процентов. Отметим, что известные модели разбавленных ферроколлоидов, полностью пренебрегающие взаимодействием частиц (см., например, [2–4]), для тех же условий дают увеличение вязкости в поле всего на несколько процентов.

В недавних экспериментах [5–7] обнаружено гигантское увеличение вязкости типичных феррожидкостей в умеренных и слабых магнитных полях и очень сильная зависимость вязкости от скорости сдвига. Так, в опытах [6], проводившихся при скоростях сдвига порядка  $0.1 \text{ с}^{-1}$ , при поле внутри об-

\*E-mail: andrey.zubarev@usu.ru

разца порядка 20 кА/м увеличение вязкости достигало 16–18 раз по сравнению с ее величиной без поля. При скоростях сдвига около  $1 \text{ с}^{-1}$  относительное увеличение вязкости в том же поле было порядка 2.5 раз [5, 6], при скоростях сдвига около  $500 \text{ с}^{-1}$  — порядка пяти процентов [7]. Заметим, что эксперименты [7] неплохо согласуются с оценками [1]. Ни теории умеренно концентрированных гомогенных ферроколлоидов с взаимодействующими индивидуальными частицами (см., например, [1]), ни тем более модели [2–4] разбавленных феррожидкостей не в состоянии объяснить такие сильные зависимости эффективной вязкости от поля и скорости сдвига. Огромное — в десятки и сотни раз — расхождение результатов экспериментов [5–7] и теорий гомогенных ферроколлоидов с индивидуальными частицами свидетельствует о возникновении в реальных магнитных жидкостях качественно новой физической ситуации, не учитываемой в этих моделях.

Результаты экспериментов [5–7] можно понять, если учесть, что реальные феррожидкости всегда полидисперсны. Энергия магнитодипольного взаимодействия наиболее крупных частиц в типичных ферроколлоидах (используемых, в частности, в экспериментах [5–7]) значительно больше тепловой энергии, соответствующей комнатным температурам. При этих условиях крупные частицы могут объединяться в цепочечно-подобные агрегаты, влияние которых на реологические характеристики феррожидкостей весьма велико [8–10]. Особенно это влияние велико, если, как это и было в экспериментах [5–7], внешнее поле ориентировано вдоль градиента скорости потока.

Концентрация крупных частиц в типичных феррожидкостях, как правило, мала — около 1 процента (типичную гистограмму можно найти, например, в [7]; в данной работе она приведена на рис. 1). В то же время основная масса частиц имеет маленькие размеры. Энергия их взаимодействия друг с другом и с крупными частицами мала, они находятся в индивидуальном состоянии и слабо влияют на магнито-реологические свойства коллоида. Монодисперсные модели реальных полидисперсных магнитных жидкостей, естественно, оперируют с частицами средних размеров, т. е. с мелкими. Поэтому они не могут дать удовлетворительного описания свойств этих систем за исключением ситуаций, когда коллоиды предельно разбавлены, а потому цепочечные и другие гетероструктуры не возникают.

В работах [9, 10] предложены статистические модели монодисперсных феррожидкостей с цепочечными агрегатами и оценены реологические характери-

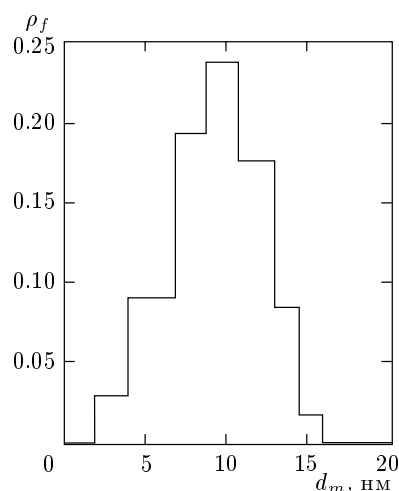


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по диаметрам  $d_m$  их магнитных ядер для феррожидкости, используемой в экспериментах [5–7, 14];  $\rho_f$  — объемная концентрация данной фракции частиц

стики этих систем. Там же можно найти ссылки на работы, в которых развиты другие, чем в [9, 10], модели ферроколлоидов с цепочками. В предлагаемой ниже работе подход [9, 10] распространяется на полидисперсные среды. Показано, что сильные полевые зависимости реологических свойств ферроколлоидов определяются малочисленными крупными частицами, объединяющимися в цепочечные кластеры. При увеличении скорости сдвига цепочки разрушаются, и это приводит к быстрому уменьшению эффективной вязкости.

## 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕПОЧЕК ПО РАЗМЕРАМ

Как уже отмечалось, модели феррожидкостей с индивидуальными частицами не в состоянии объяснить сильных магнитовязких эффектов, наблюдавшихся в [5–7]. Анализ реологических свойств суспензий показывает, что сильное увеличение эффективной вязкости под действием ориентирующего поля возможно, если суспензия содержит несферические, достаточно сильно вытянутые включения (частицы, агрегаты и т. д.) [9–11]. В стандартных феррожидкостях такими включениями могут быть только цепочечные или объемные (каплеподобные) агрегаты. Последние приобретают вытянутую форму под действием внешнего магнитного поля. Появление каплеподобных агрегатов в изучаемых полидисперсных ферроколлоидах с гистограммой, построенной в [7]

и приведенной на рис. 1, представляется маловероятным. Причина этого в следующем. Несложные оценки показывают, что для типичных магнетитовых частиц, характеристики которых можно найти в [5,7], средний диаметр 10 нм магнитного ядра настолько мал, что их магнитодипольное взаимодействие гораздо меньше тепловой энергии системы. Поэтому образовывать агрегаты, линейные или объемные, могут только наиболее крупные частицы. В то же время объемная доля мелких частиц велика, а потому велико и порождаемое ими осмотическое давление. При возникновении объемного агрегата из крупных частиц (концентрация которых в ферроколлоиде очень мала) мелкие частицы под действием осмотического давления устремляются внутрь такого агрегата. В результате мелкие частицы, практически нейтральные в смысле магнитодипольного взаимодействия, занимают часть объема агрегата. Концентрация крупных магнитовзаимодействующих частиц в агрегате уменьшается, что приводит к его разрушению. Поэтому значительно более вероятным представляется образование линейных (цепочечных) структур. Необходимо подчеркнуть, что мы ни в коем случае не отрицаем принципиальной возможности существования объемных агрегатов в полидисперсных ферроколлоидах. Этот вопрос нуждается в отдельном изучении. Вместе с тем, в рамках одной модели вряд ли возможно проанализировать эффекты, вызываемые всеми мыслимыми внутренними гетероструктурами. Поэтому здесь мы концентрируем внимание на цепочечных кластерах, представляющихся наиболее вероятными. Заметим, что влияние капельных агрегатов на реологические свойства монодисперсных метастабильных ферроколлоидов, в которых идет процесс расслоения на плотную и разбавленную фазы, оценено в [12].

Хорошо известные трудности статистической физики плотных систем не позволяют построить строгую теорию феррожидкостей даже с одним, линейным, типом гетероагрегатов. Для того чтобы получить конструктивные результаты, мы будем использовать следующие сильные приближения.

Во-первых, вместо реальных полидисперсных систем с более или менее гладкой функцией распределения по размерам частиц будем рассматривать модельную бидисперсную среду, состоящую из «мелких» и «крупных» частиц. Положим, что размер мелких частиц практически совпадает со средним размером частиц в ферроколлоиде — примерно 9–10 нм. Размер крупных частиц и их объемная концентрация, предполагаемая малой, будут оценены позже.

Во-вторых, как и в моделях [9, 10], полагаем, что цепочки, образуемые крупными частицами, представляют собой прямые и жесткие агрегаты. Границы применимости такого приближения оценены в [9, 10].

В-третьих, считаем, что цепочки состоят только из крупных частиц; все мелкие находятся в неагрегированном индивидуальном состоянии. Внутри одной цепочки будем учитывать энергию магнитодипольного взаимодействия только непосредственно соседних частиц. Взаимодействием между различными цепочками (включая мономеры) пренебрегаем. В реальных ситуациях взаимодействие между цепочками может быть существенным и даже вызывать их конденсацию. Однако представляется разумным сейчас ограничиться приближением «идеального газа цепочек». Проблема межцепочечного взаимодействия требует отдельного изучения.

В-четвертых, как и в [9, 10], ограничимся изучением систем, в которых энергия магнитодипольного взаимодействия ближайших частиц в цепочке больше, чем энергия их взаимодействия с внешним полем. Это допущение выполняется для условий экспериментов [5–7].

В нашей модели мы «формируем» бидисперсную магнитную жидкость следующим образом. На первом этапе принимаем во внимание только мелкие частицы. Затем представляем ферроколлоид с мелкими частицами как гомогенную феррожидкость, реологические свойства которой могут быть оценены, например, по теории [1], если магнитный момент мелких частиц жестко связан с их телом, или по теории «нейтральных» суспензий, если эти частицы суперпарамагнитны. Далее, в модельную «базисную» феррожидкость помещаем крупные частицы и рассматриваем формирование из них цепочек. Несложные оценки показывают, что энергия взаимодействия мелких и наиболее крупных частиц исследуемой феррожидкости (см. гистограмму на рис. 1 и данные о свойствах частиц в [5, 7]) невелика по сравнению с характерной тепловой энергией системы. Поэтому можно пренебречь взаимодействием крупной частицы с окружающей ее базовой слабо парамагнитной средой и описывать формирование цепочек так же как в магнитонейтральной среде.

Ясно, что из-за сделанной серии достаточно сильных приближений развиваемая модель позволяет получать, скорее, оценки по порядку величины, чем количественно точные результаты. Однако, забегая вперед, заметим, что расчеты по предлагаемой модели совпадают с экспериментальными результатами [5–7] с точностью до нескольких десятков про-

центров. Учитывая, что другие существующие теории дают расхождение с этими экспериментами на один-два десятичных порядка, можно сказать, что такое совпадение свидетельствует о качественной адекватности модели.

Используя подход [9, 10], оценим теперь равновесную функцию распределения  $g_n$  цепочек по числу  $n$  частиц в них (число  $n$ -частичных цепочек в единице объема магнитной жидкости). Свободная энергия  $F$  единицы объема ферроколлоида с цепочками в рамках сделанных приближений может быть записана [9, 10] в виде

$$F = T \sum_{n=1}^{\infty} \left( g_n \ln \frac{g_n v_l}{e} + g_n f_n \right), \quad (1)$$

$$v_l = \frac{4\pi}{3} a_l^3, \quad e = 2.7 \dots$$

Здесь  $T$  — абсолютная температура в энергетических единицах,  $a_l$  — гидродинамический радиус «большой» частицы (радиус ее магнитного ядра плюс толщина стабилизирующей оболочки). Первое слагаемое в скобках (1) представляет собой энтропию идеального газа  $n$ -частичных цепочек, определяемую их трансляционным движением,  $f_n$  — безразмерная «внутренняя» свободная энергия  $n$ -частичной цепочки, определяемая взаимодействием частиц друг с другом, их взаимодействием с магнитным полем и тепловым вращательным движением цепочки. Напомним, что цепочка моделируется прямым стержнеобразным агрегатом, а не гибкой полимероподобной цепью; это приближение оправдано, если средняя длина цепи меньше ее персистентной длины. Соответствующие оценки применимости выбранного приближения сделаны в [9, 10]. Там же показано, что в рамках используемых приближений можно принять следующее соотношение:

$$f_n = -[\varepsilon(n-1) - f_{nH}(\kappa)], \quad (2)$$

где

$$\kappa = \frac{m_l \mathbf{H}}{T}, \quad \varepsilon = \frac{m_l^2}{4a_l^3 T}. \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{H}$  — макроскопическое магнитное поле внутри исследуемого объема образца,  $m_l$  — абсолютное значение магнитного момента большой частицы,  $f_{nH}$  — свободная энергия взаимодействия цепочки с магнитным полем. Последняя величина может быть записана в виде

$$f_{nH} = \int \phi_n \ln \frac{\phi_n}{2.72 \dots} d\mathbf{e} - \int (\mathbf{e}\kappa) \phi_n d\mathbf{e}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{e}$  — единичный вектор, направленный вдоль магнитного момента частицы, следовательно, вдоль оси содержащей ее цепочки,  $\phi_n(\mathbf{e})$  — нормализованная на единицу ориентационная функция распределения для  $n$ -частичной цепочки.

Для равновесного состояния системы справедливо следующее соотношение [9, 10]:

$$\begin{aligned} \phi_n &= \phi_n^0 = \frac{1}{4\pi} \frac{\kappa n}{\text{sh } \kappa n} \exp(\mathbf{e} \cdot \kappa n), \\ f_{nH}^0 &= -\ln \left( \frac{\text{sh } \kappa n}{\kappa n} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

(ноль сверху отмечает величину, соответствующую равновесному состоянию).

Для неравновесных систем, например находящихся в состоянии стационарного сдвигового течения, одним из возможных способов определения устойчивой внутренней структуры является поиск минимума свободной энергии с учетом сил, вызывающих отклонения ориентаций цепочек от равновесного направления вдоль магнитного поля.

Минимизацию свободной энергии (1) проводим с учетом очевидного условия нормировки

$$\sum_{n=1}^{\infty} n g_n = \frac{\varphi}{v_l}, \quad (6)$$

где  $\varphi$  — объемная концентрация больших частиц, подлежащая определению. Минимизируя (1) и учитывая (6), получим

$$g_n = \frac{x^n}{v_l} \exp(-f_{nH}) \exp(-\varepsilon). \quad (7)$$

Чтобы определить параметр  $x$ , соотношение (7) нужно подставить в (6). Вообще говоря, это приводит к трансцендентному уравнению, которое без труда может быть решено численно. Однако для равновесной системы  $x$  можно определить аналитически. Действительно, используя второе соотношение (5) в (7), подставляя (7) в (6), после ряда преобразований, приведенных в [9], получаем

$$g_n^0 = \frac{(x^0)^n}{v_l} \frac{\text{sh } \kappa n}{\kappa n} \exp(-\varepsilon), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} x^0 &= \frac{2y \text{ch } \kappa - \text{sh } \kappa - \sqrt{(2y \text{ch } \kappa - \text{sh } \kappa)^2 - 4y^2}}{2y}, \\ y &= \kappa \varphi \exp \varepsilon. \end{aligned}$$

Среднее число частиц в цепочке как для равновесных, так и для неравновесных состояний можно

определить как отношение полного числа частиц в единице объема коллоида к полному числу цепочек, что дает

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_n n g_n}{\sum_n g_n} = \frac{\varphi}{v_l \sum_n g_n}. \quad (9)$$

### 3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРРОКОЛЛОИДА ПРИ ИСЧЕЗАЮЩЕЙ МАЛОЙ СКОРОСТИ СДВИГА

Рассмотрим магнитную жидкость, находящуюся в состоянии сдвигового течения. В этом разделе предположим, что скорость сдвига достаточно мала и можно пренебречь деформацией цепочек в потоке, а также отклонением функции распределения  $g_n$  от равновесной  $g_n^0$ . В работе [9] показано, что пренебречь деформацией цепочек можно, если градиент скорости  $\nu$  удовлетворяет следующему сильному неравенству:

$$\nu \ll \frac{T\varepsilon}{\eta^0 d_l^3 \langle n \rangle},$$

где  $d_l = 2a_l$ , а  $\eta^0$  — вязкость «базовой» жидкости. В нашей модели этой средой является эффективная магнитная жидкость, состоящая из мелких частиц. Простые оценки показывают, что приведенное сильное неравенство справедливо для большинства реальных ситуаций.

Со времен появления классической работы Эйнштейна хорошо известно, что реологические свойства суспензий определяются возмущениями, вносимыми частицами в гидродинамический поток. Строго рассчитать такое возмущение от цепочки частиц, даже представляя ее прямым агрегатом, практически невозможно. Чтобы получить конструктивные оценки, так же, как в [9, 10], моделируем  $n$ -частичную цепочку эллипсоидом вращения с малой полуосью  $a_l$  и большой полуосью  $a_l n$ . Принципиально важно, что объем такого сфероида равен суммарному объему составляющих его частиц.

Используя известные результаты статистической гидромеханики разбавленных суспензий твердых сфероидов (см., например, [11]), выражения для декартовых компонент среднего тензора напряжений  $\sigma$  можно записать в следующем виде:

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^s + \sigma_{ik}^a,$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ik}^s = 2\eta^0 \gamma_{ik} + \eta^0 \left\langle \left\langle \left[ (2\alpha_n \gamma_{ik} - \rho_n \langle e_j e_s \rangle_n \delta_{ik} \gamma_{js}) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + (\zeta_n + \beta_n \lambda_n) (\langle e_i e_j \rangle_n \gamma_{jk} + \langle e_k e_j \rangle_n \gamma_{ji}) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \beta_n (\omega_{ij} \langle e_j e_k \rangle_n + \omega_{kj} \langle e_j e_i \rangle_n) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + (\chi_n - 2\lambda_n \beta_n) \langle e_i e_k e_j e_s \rangle_n \gamma_{js} - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \beta_n \frac{d}{dt} \langle e_i e_k \rangle_n \right] \right\rangle \right\rangle, \quad (10) \end{aligned}$$

$$\sigma_{ik}^a = \frac{\kappa T}{2v_l} \langle \langle \langle e_i \rangle h_k - \langle e_k \rangle h_i \rangle \rangle, \quad h_i = \frac{H_i}{H},$$

$$\gamma_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right), \quad \omega_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right).$$

Здесь и ниже

$$\langle \langle \dots \rangle \rangle = \sum_n \dots n v_l g_n,$$

$$\langle \dots \rangle = \int \dots \mathbf{e} \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{e}, \quad \langle \dots \rangle^0 = \int \dots \mathbf{e} \phi_n^0(\mathbf{e}) d\mathbf{e},$$

$$i, \dots, k = x, y, z.$$

Вектор  $\mathbf{u}$  — средняя скорость течения суспензии, параметры  $\alpha_n \dots \zeta_n$  приведены в работе [13], тензоры  $\sigma^s$  и  $\sigma^a$  — симметричная и антисимметричная части полного тензора напряжений  $\sigma^{(1)}$ .

Чтобы вычислить фигурирующие в (10) моменты, нужно определить неравновесную ориентационную функцию  $\phi_n$ . Она может быть найдена как решение соответствующего уравнения Фоккера–Планка для сфероидальной частицы (см., например, [11, 13]):

$$\frac{\partial \phi_n}{\partial t} = -\mathbf{I} \left( \phi_n \frac{d\mathbf{e}}{dt} \right) + D_n \mathbf{I}^2 \phi_n, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{e}}{dt} = -\frac{D_n}{T} \mathbf{I} \mathbf{U} + \boldsymbol{\omega} \mathbf{e} + \lambda_n (\boldsymbol{\gamma} \mathbf{e} - (\mathbf{e} \boldsymbol{\gamma} \mathbf{e}) \mathbf{e}), \\ \mathbf{I} = \mathbf{e} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}}, \quad \mathbf{U} = -m_l (\mathbf{e} \cdot \mathbf{H}) = -T (\mathbf{e} \boldsymbol{\kappa}), \end{aligned} \quad (12)$$

$$v_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j},$$

$$D_n = \frac{D}{n \delta_n}, \quad D = \frac{T}{6 \eta^0 v_l}.$$

1) Антисимметричная часть тензора напряжений в анизотропных средах, находящихся во внешнем ориентирующем поле, возникает из-за того, что скорость вращения частиц (молекул) вследствие блокирующего влияния поля отличается от скорости вращения жидкости (или ее элемента) как целого. Это приводит к дополнительной, по сравнению с изотропной средой, диссипации энергии и к появлению новой реологической характеристики, обычно называемой вращательной вязкостью.

Здесь  $D$  — коэффициент вращательной диффузии одиночной большой частицы в «базовой» жидкости,  $D_n$  — коэффициент вращательной диффузии сфероида, моделирующего  $n$ -частичную цепочку, параметр  $\delta_n$  можно найти в [13],  $U$  — потенциальная энергия эллипсоида в магнитном поле,  $\nu$  — тензор градиента средней скорости течения, тензоры  $\omega$  и  $\gamma$  определены в (10).

Точное решение уравнения (11) неизвестно. Чтобы найти приближенное решение, используем идеи [2, 9] и представим функцию распределения  $\phi_n$  в виде пробной функции:

$$\begin{aligned} \phi_n &= \frac{1}{Z} \exp(((\kappa n + \mathbf{a}) \cdot \mathbf{e}) + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{e})), \\ Z &= \int \exp(((\kappa n + \mathbf{a}) \cdot \mathbf{e}) + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{e})) d\mathbf{e}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  — неизвестные пока вектор и тензор второго ранга.

В этом разделе работы мы исследуем течения с очень слабым градиентом скорости. Это означает, что отклонения функции  $\phi_n$  от равновесной  $\phi_n^0$  малы. Следовательно, параметры  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  также малы. В линейном приближении по этим параметрам соотношение (13) может быть переписано в виде

$$\phi_n = \phi_n^0 (1 + a_i (e_i - \langle e_i \rangle_n^0) + b_{ik} (e_i e_k - \langle e_i e_k \rangle_n^0)). \quad (14)$$

В соответствии с идеями [2, 9] будем определять  $a_i$  и  $b_{ij}$  из уравнений для первого и второго моментов ориентационной функции распределения. Умножая уравнение (13) на  $e_k$ , а также на  $e_i e_k - (1/3)\delta_{ik}$ , после интегрирования по  $\mathbf{e}$  получаем (см., например, [11])

$$\begin{aligned} \frac{d\langle e_k \rangle_n}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{1n}} \langle e_k \rangle_n + \\ &+ \lambda_n (\langle e_j \rangle_n \gamma_{jk} - \langle e_k e_j e_s \rangle_n \gamma_{js}) + \\ &+ \omega_{kj} \langle e_j \rangle_n + D_n \kappa n (h_k - \langle e_k e_j \rangle_n h_j) \end{aligned} \quad (15)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{d\langle e_i e_k \rangle_n}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{2n}} \left( \langle e_i e_k \rangle_n - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) + \\ &+ \lambda_n (\langle e_i e_s \rangle_n \gamma_{sk} + \langle e_k e_s \rangle_n \gamma_{si}) + \\ &+ \omega_{ij} \langle e_j e_k \rangle_n + \omega_{kj} \langle e_j e_i \rangle_n - 2\lambda_n \langle e_i e_k e_s e_j \rangle_n \gamma_{sj} + \\ &+ D_n \kappa n (\langle e_k \rangle_n h_i - 2\langle e_j e_i e_k \rangle_n h_j + \langle e_i \rangle_n h_k), \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$\tau_{1n} = \frac{1}{2D_n}, \quad \tau_{2n} = \frac{1}{6D_n}.$$

Подставляя (14) в (15) и (16), в линейном приближении по  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\gamma$  и  $\omega$  приходим к системе дифференциальных уравнений для функций  $a_i(t)$  и  $b_{ik}(t)$ , соответствующих данному  $n$ . Решив эту систему, мы можем использовать функцию (14) для определения неравновесных моментов, фигурирующих в (10). Отметим, что линейное приближение по  $\gamma_{ij}$ ,  $\omega_{ij}$  соответствует линейному приближению по  $a_i$ ,  $b_{ij}$ . В рамках этого приближения моменты  $\langle \dots \rangle_n$ , умножаемые на  $\omega_{ij}$  или  $\gamma_{ij}$ , в соотношениях (10), (15), (16) должны быть заменены на их равновесные значения  $\langle \dots \rangle_n^0$ .

В общем случае задача о вычислении  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  принципиально несложная, но громоздкая. Для определенности рассмотрим осциллирующее течение феррожидкости, когда постоянное магнитное поле направлено вдоль градиента скорости. Пусть в декартовой системе координат  $x, y, z$  скорость  $\mathbf{u} = (\nu z, 0, 0)$  и поле  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ .

Используя в (10), (15) и (16) преобразования Фурье по времени и сохраняя для фурье-образов величин те же обозначения, что и для их оригиналов, приходим к следующей системе уравнений для  $a_x$  и  $b_{xz}$ :

$$\begin{aligned} &\left[ \left( i\Omega + \frac{1}{\tau_{1n}} \right) \langle e_x^2 \rangle_n^0 + D_n \kappa n \langle e_x^2 e_z \rangle_n^0 \right] a_x + \\ &+ \left[ \left( i\Omega + \frac{1}{\tau_{1n}} \right) \langle e_x^2 e_z \rangle_n^0 + D_n \kappa n \langle e_x^2 e_z^2 \rangle_n^0 \right] 2b_{xz} = \\ &= [\lambda_n (\langle e_z^2 \rangle_n^0 - 2\langle e_x^2 e_z \rangle_n^0) + \langle e_z \rangle_n^0] \frac{\nu}{2}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} &\left[ \left( i\Omega + \frac{1}{\tau_{2n}} \right) \langle e_x^2 e_z \rangle_n^0 + \right. \\ &+ D_n \kappa n (2\langle e_x^2 e_z^2 \rangle_n^0 - \langle e_x^2 \rangle_n^0) \left. \right] a_x + \\ &+ \left[ \left( i\Omega + \frac{1}{\tau_{2n}} \right) \langle e_x^2 e_z^2 \rangle_n^0 + \right. \\ &+ D_n \kappa n (2\langle e_x^2 e_z^3 \rangle_n^0 - \langle e_x^2 e_z \rangle_n^0) \left. \right] 2b_{xz} = \\ &= [\lambda_n (\langle e_x^2 \rangle_n^0 - 4\langle e_x^2 e_z^2 \rangle_n^0 + \langle e_z^2 \rangle_n^0) \times \\ &\quad \times (\langle e_z^2 \rangle_n^0 - \langle e_x^2 \rangle_n^0)] \frac{\nu}{2}, \end{aligned} \quad (18)$$

а также к следующему выражению для гидродинамического напряжения:

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} &= \eta \Omega \nu, \\ \eta \Omega &= \eta^0 \left[ 1 + \left\langle \left\langle \alpha_n + \right. \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{1}{2} ((\zeta_n + \beta_n \lambda_n) (\langle e_x^2 \rangle_n^0 + \langle e_z^2 \rangle_n^0) + \right. \right. \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned}
 & +\beta_n (\langle e_z^2 \rangle_n^0 - \langle e_x^2 \rangle_n^0) + 2 (\chi_n - 2\lambda_n \beta_n) \langle e_x^2 e_z^2 \rangle_n^0 + \\
 & + \frac{1}{2\nu_l} \frac{T\kappa}{\eta^0} (A_1 \langle e_x^2 \rangle_n^0 + B_1 \langle e_x^2 e_z^2 \rangle_n^0) - \\
 & - i\Omega \beta_n (A_1 \langle e_x^2 e_z^2 \rangle_n^0 + B_1 \langle e_x^2 e_z^2 \rangle_n^0) \Bigg] ,
 \end{aligned}$$

$$A_1 = \frac{a_x}{2\nu}, \quad B_1 = 2 \frac{b_{xz}}{2\nu}.$$

Здесь  $\Omega$  — фурье-частота,  $\eta_\Omega$  — комплексная эффективная вязкость феррожидкости. Поскольку характерное время гидродинамической релаксации «базовой» магнитной жидкости только с маленькими частицами много меньше, чем это же время для «полной» жидкости с крупными частицами и с цепочками, здесь без больших ошибок может быть использована стационарная  $\eta^0$ , а не комплексная эффективная вязкость «базовой» эффективной среды. Оценку  $\eta^0$  для умеренно-концентрированных ферроколлоидов с магнитотвердыми частицами можно найти, например, в [1].

Для дальнейшего удобно ввести диаметры  $d_{ml}$  и  $d_{ms}$  магнитных ядер «больших» и «мелких» частиц соответственно. Магнитные моменты  $m_l$  и  $m_s$  этих частиц связаны с диаметрами ядер очевидными соотношениями

$$m_{l,s} = M_p \frac{\pi}{6} d_{ml,s}^3,$$

где  $M_p$  — намагниченность насыщения материала частиц.

Связь между гидродинамическим радиусом  $a_{l,s}$  частиц и диаметром ядра  $d_{ml,s}$  очевидна:

$$2a_{l,s} = d_{ml,s} + 2s,$$

где  $s$  — толщина стабилизационного слоя. Типичные значения для реальных феррожидкостей  $s = 2-3$  нм.

На рис. 2 приведены результаты экспериментов [6] с феррожидкостью, данные которой иллюстрируются гистограммой на рис. 1; ее физические характеристики даны в [5, 7]. Эксперименты проводились для сдвигового течения с различными малыми градиентами скорости. Там же приведены результаты расчетов по предлагаемой модели стационарного ( $\Omega = 0$ ) магнитовязкого эффекта, характеризующегося параметром

$$S = \frac{\eta(\kappa) - \eta(0)}{\eta(0)},$$

где  $\eta$  — стационарное значение эффективной вязкости  $\eta_\Omega$ . Диаметр  $d_{ml}$  и объемная гидродинамиче-

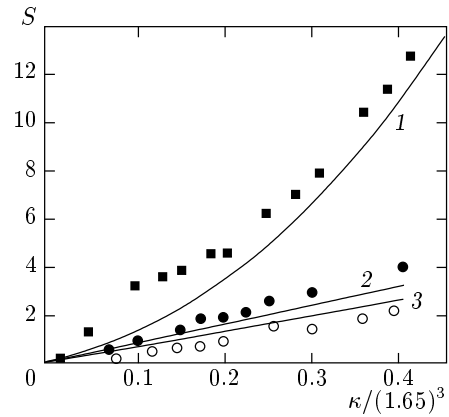


Рис. 2. Зависимость параметра  $S$  магнитовязкого эффекта от безразмерного магнитного поля  $\kappa = m_l H / T$ . Квадраты соответствуют экспериментам [6] при  $\nu = 0.1 \text{ с}^{-1}$ , сплошная кривая 1 — расчетам при  $\nu \rightarrow 0$ ; темные кружки и линия 2 — измерениям [6] и расчетам для  $\nu = 0.5 \text{ с}^{-1}$ , белые кружки и линия 3 —  $\nu = 0.9 \text{ с}^{-1}$

ская доля  $\varphi$  «крупных» частиц были подобраны исходя из наилучшего совпадения расчетов для исчезающе малого  $\nu / D$  и экспериментов при минимальной для данной серии экспериментов скорости сдвига  $\nu = 0.1 \text{ с}^{-1}$ . В результате получено  $d_{ml} \approx 1.65$  нм,  $\varphi \approx 0.017$ . Эти значения находятся в хорошем согласии с независимыми оценками [14], из которых следует (в наших обозначениях)  $d_{ml} \approx 1.6$  нм и  $\varphi \approx 1.56\%$  при  $s = 2$  нм и  $\varphi \approx 2.07\%$  при  $s = 3$  нм. Следует заметить, что результаты расчетов оказываются очень чувствительными к выбираемой величине диаметра  $d_{ml}$ . Это объясняется тем, что соотношения (8), (9) приводят к экспоненциальной зависимости среднего числа  $\langle n \rangle$  частиц в цепочке от величины  $\varepsilon$ , определенной в (3) (подробнее см. в [9]). В свою очередь  $\varepsilon$  пропорциональна  $d_{ml}^3$ . Поэтому характерная длина цепочек, а значит, и эффективная вязкость ферроколлоида сильно зависят от диаметра магнитного ядра «крупных» частиц.

При расчетах мы приняли, что в соответствии с данными [5, 7] полная гидродинамическая концентрация частиц в ферроколлоиде примерно 0.27. Следовательно, объемная доля «мелких» частиц  $\rho = 0.27 - 0.017$ . Диаметр магнитного ядра маленьких частиц может быть оценен из очевидного соотношения

$$d_{ml}\varphi + d_{ms}\rho = \langle d \rangle \approx 9-10 \text{ нм}.$$

В результате  $d_{ms} \approx 8.5$  нм. Известно, что если диаметр магнитного ядра частицы больше некоторо-

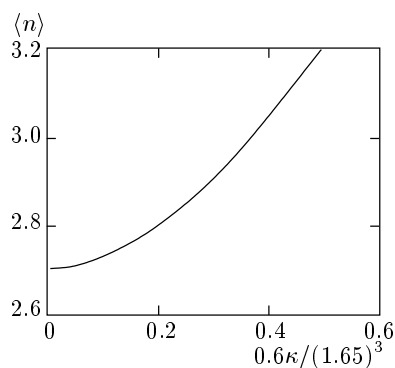


Рис. 3. Среднее значение числа крупных частиц в цепочке  $\langle n \rangle$  как функция безразмерного поля  $\kappa$

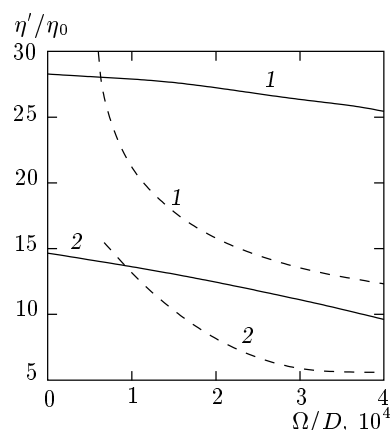


Рис. 4. Отношение реальной части комплексной вязкости к вязкости жидкости-растворителя как функция частоты  $\Omega$  осцилляций течения. Сплошные линии — расчет, штриховые — измерения [6]. Цифры у кривых: 1 —  $\kappa = 1.73$ , 2 —  $\kappa = 1.15$

го критического значения  $d_c$ , то магнитный момент жестко связан с телом частицы. Влияние магнитного поля на вязкость таких феррожидкостей может быть существенным. Если же диаметр ядра меньше  $d_c$ , то частица суперпарамагнитна, т. е. ее магнитный момент может свободно вращаться относительно ее тела. Вязкость таких феррожидкостей практически не зависит от поля. Для частиц магнетита, используемых в экспериментах [5–7, 14],  $d_c \approx 12$ –14 нм. Поэтому «базовая» феррожидкость, состоящая из мелких частиц, не обладает магнитовязкими свойствами. Ее эффективная вязкость может быть оценена, например, по теории Бэтчелора [15].

На рис. 3 приведены результаты расчетов среднего числа частиц в цепочке, иллюстрирующие внутреннюю структуру ферроколлоида при исчезающе малом градиенте скорости  $\nu$ .

На рис. 4 показаны результаты [6] измерений реальной части  $\eta'_\Omega$  комплексной вязкости все той же, что и ранее, феррожидкости. Там же приведены ее расчеты из соотношения (19). По порядку величины экспериментальные и теоретические результаты близки. Более быстрое падение экспериментальных значений  $\eta'_\Omega$  при увеличении частоты  $\Omega$  объясняется особенностями опытов [6]: они были организованы так, что амплитуда осциллирующего градиента скорости была пропорциональна частоте  $\Omega$ . Как показано в следующем разделе, разрушение цепочек гидродинамическим потоком приводит к быстрому уменьшению вязкости при увеличении градиента скорости течения, что и сказалось на результатах [6].

#### 4. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОКОЛЛОИДА ПРИ КОНЕЧНЫХ ГРАДИЕНТАХ СКОРОСТИ

Ограничимся сейчас анализом стационарных течений. Схема вычислений эффективной вязкости в рамках развиваемой модели следующая.

1. Подставляя соотношения (13) в (15) и (16) и вычисляя соответствующие моменты, приходим к системе трансцендентных уравнений относительно  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Эта система может быть решена численно.

2. Используя полученные решения в соотношении (13), вычисляем моменты функции распределения, фигурирующие в (10), а также безразмерную свободную энергию (4). Используя ее в (6), (7), определяем неравновесную функцию распределения  $g_n$ . Расчеты показывают, что для конечных  $\nu$  функция  $g_n$ , соответствующая большим  $n$ , меньше равновесной  $g_n^0$ ; для малых  $n$  неравновесная функция  $g_n$  больше  $g_n^0$ . Объясняется это тем, что длинные цепочки сильнее отклоняются потоком от направления вдоль поля. Это приводит к росту их свободной энергии  $f_{nm}$  и, как следствие, к уменьшению  $g_n$ . Разрушение длинных цепочек обеспечивает увеличение числа коротких.

3. В работе [5] была получена порядковая оценка для критического числа  $n_c$  частиц в цепочке, такого, что если  $n > n_c$ , цепочка разрушается гидродинамическим потоком. Поэтому суммирование в соотношениях (1), (6), (10) следует обрывать на значениях  $n = n_c$ . В принятых здесь обозначениях оценка [5] выглядит как

$$n_c \sim \frac{1}{3} \sqrt{\varepsilon \frac{D}{\nu}}.$$

На рис. 2 и 5 показаны результаты сравнений экспериментов [5, 6], выполненных для разных конеч-



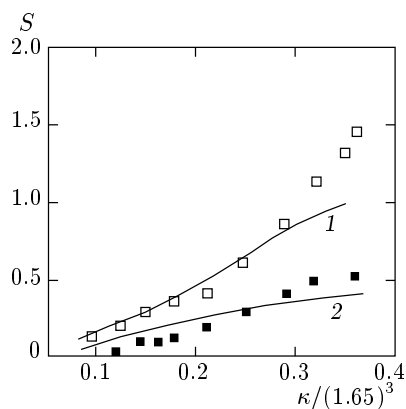


Рис. 5. То же, что и на рис. 2, но для других значений градиента скорости  $\nu$ . Сплошные линии — расчет, точки — эксперименты [5]. Цифры у кривых и точек: 1 —  $\nu = 1.05 \text{ с}^{-1}$ , 2 —  $\nu = 5.23 \text{ с}^{-1}$

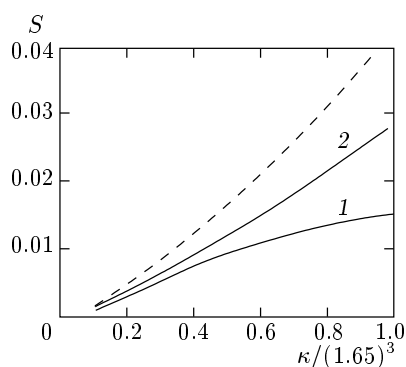


Рис. 6. Эффективная вязкость ферроколлоида при больших скоростях сдвига, когда все цепочки разрушены. Сплошные линии — расчет (1 — предлагаемая бидисперсная модель, 2 — вычисления [7] по модели индивидуальных не взаимодействующих частиц с учетом гистограммы на рис. 1); штриховая линия — эксперимент [7] при  $\nu = 500 \text{ с}^{-1}$

ных  $\nu$ , а также расчеты по предлагаемой модели. Видно, что теоретические и экспериментальные результаты неплохо соответствуют друг другу.

На рис. 6 приведены результаты экспериментов работы [7], выполненные при  $\nu = 500 \text{ с}^{-1}$ . Оценки показывают, что практически все цепочечные агрегаты при таких скоростях сдвига разрушены и среднее число  $\langle n \rangle$  частиц в цепочке практически равно единице. На этом же рисунке показаны результаты расчетов эффективной вязкости все той же модельной бидисперсной феррожидкости в предположении того, что цепочки разрушены и крупные частицы находятся в индивидуальном состоянии. Вклад мелких суперпарамагнитных частиц в магни-

товязкий эффект снова не учитывался. Видно приемлемое (по порядку величины) согласие расчетов и экспериментов. То обстоятельство, что экспериментальные результаты оказываются выше расчетных, связано, прежде всего, с простотой используемой бидисперсной модели. Частицы, диаметр ядра которых лишь немного превышает  $d_c \sim 12\text{--}14 \text{ нм}$ , слишком малы, чтобы образовывать цепочки. Поэтому при малых скоростях сдвига, когда эффективная вязкость формируется в основном кластерами, они практически не дают вклада в реологические характеристики феррожидкости и не влияют на результаты фитирования параметров бидисперсной среды. Следовательно, они «выпадают» из бидисперсной модели. При больших же скоростях сдвига, когда цепочки разрушены, эти частицы за счет относительно большой концентрации, начинают играть существенную роль. Это объяснение подтверждается тем, что расчеты [7], выполненные в рамках модели индивидуальных частиц, но с учетом гистограммы рис. 1, лучше соответствуют экспериментам [7], чем развиваемая бидисперсная модель (см. рис. 6). То, что эксперименты [7] выше расчетов этой же работы, может быть объяснено следующим образом. Во-первых, в вычислениях [7] взаимодействие индивидуальных частиц не учитывалось. Чтобы оценить это взаимодействие, нужно построить теорию реологических свойств полидисперсных неразбавленных ферроколлоидов с индивидуальными взаимодействующими частицами. Во-вторых, различие между экспериментами и расчетами [7] может быть связано с присутствием в феррожидкости неразрушаемых агрегатов (димеров), сцепленных силами Ван-дер-Ваальса из-за дефектов в поверхностных стабилизирующих слоях. Вклад в эффективную вязкость феррожидкости от димера, ориентированного вдоль градиента скорости потока, больше, чем вклад от сферической частицы такого же объема. Существование в ферроколлоидах жестких димеров и их влияние на реологию этих систем, обсуждалось, например, в [5, 14, 16].

### 5. ВЫВОДЫ

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы. Полидисперсность современных магнитных жидкостей является их неотъемлемым свойством. Реологические характеристики типичных феррожидкостей при малых градиентах скорости определяются наиболее крупными частицами, несмотря на то что их концентрация, как правило,

намного меньше концентрации мелких частиц. Роль крупных частиц в формировании макроскопических динамических свойств феррожидкостей заключается в том, что они в результате магнитодипольного взаимодействия образуют внутренние гетерогенные структуры. В зависимости от типа жидкости, концентрации частиц и т. д. эти структуры могут быть линейно-цепочечными или объемными (каплеподобными) агрегатами. Агрегаты ориентируются вдоль силовых линий магнитного поля, что приводит к сильному магнитовязкому эффекту, величина которого на один-два порядка превышает аналогичный эффект в системах индивидуальных частиц. Поэтому стандартные теории магнитных жидкостей, основанные на монодисперсных моделях, ориентированных на средние (мелкие) частицы, и не принимающие во внимание агрегационные эффекты, могут быть абсолютно неадекватны экспериментальным ситуациям. При увеличении градиента скорости течения ферроколлоида агрегаты разрушаются, что приводит к быстрому уменьшению его эффективной вязкости. При полном разрушении цепочек модели индивидуальных частиц могут давать вполне приемлемые результаты.

Предположение о возникновении цепочечных кластеров позволило объяснить эксперименты [5–7, 14], проводимые с определенным типом феррожидкостей. Не исключено, что на свойства других типов будут оказывать влияние каплеподобные и другие внутренние гетероструктуры. Можно ожидать, что решающая роль немногочисленных крупных частиц, обычно не принимаемых во внимание, должна быть присуща и другим полярным дисперсиям — магнито- и электрореологическим суспензиям или подобным им композициям.

Нужно отметить, что модель невзаимодействующих цепочек, когда их влияние на реологические характеристики коллоида столь велико, конечно, является весьма приближенной. Учет гидродинамического взаимодействия цепочек приведет к дополнительному увеличению вязкости в теоретических результатах и к некоторой перенормировке характеристик бидисперсной модели. Однако теория гидродинамических свойств суспензий несферических гидродинамически взаимодействующих частиц (здесь — цепочек) не развита. Вместе с тем использованная простая линейная по концентрации цепочек модель все же предсказывает сильный рост вязкости в поле и приводит к результатам, близким к экспериментальным, как для реологических характеристик среды, так и для размера и концентрации «крупных» частиц.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-01-00031 и 00-02-17731), Министерства образования Российской Федерации (грант № E00-3.2-210) и CRDF (проект RUS 005).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ю. Зубарев, А. В. Юшков, ЖЭТФ **114**, 892 (1998).
2. M. A. Martsenyuk, Y. A. Raikher, and M. I. Shliomis, Sov. Phys. JETP **38**, 413 (1974).
3. M. C. Miguel and J. M. Rubi, Physica A **231**, 288 (1996).
4. J. P. Shen and M. Doi, J. Phys. Soc. Jap. **59**, 111 (1990).
5. S. Odenbach and H. Stork, J. Magn. Magn. Materials **183**, 188 (1998).
6. S. Odenbach and J. Fletcher, ZARM, Bremen University, частное сообщение.
7. S. Odenbach and H. Gilly, J. Magn. Magn. Materials **152**, 123 (1996).
8. S. Kamiyama and A. Satoh, J. Coll. Interface Sci. **127**, 173 (1989).
9. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Исакова, ЖЭТФ **107**, 1534 (1995).
10. A. Yu. Zubarev and L. Yu. Iskakova, Phys. Rev. E **61**, 5415 (2000).
11. В. Н. Покровский, *Статистическая механика разбавленных суспензий*, Наука, Москва (1978).
12. А. О. Иванов and А. Ю. Зубарев, Physica A **251**, 348 (1998).
13. M. Doi and S. F. Edwards, J. Chem. Soc. Faraday II **74**, 560 (1978).
14. O. Ambacher, S. Odenbach, and K. Stierstadt, Z. Phys. B **86**, 29 (1992); S. Odenbach and K. Ray, submitted to Physics of Fluids.
15. G. K. Batchelor and J. T. Green, J. Fluid Mech. **56**, 375 (1972).
16. K. O'Grady, H. K. Stewardson, R. W. Chantrell, D. Fletcher, D. Unwin, and M. R. Padur, IEEE Trans. Magn. **22**, 1134 (1986).