03;12

К вопросу о формировании динамических структур в виде вращающихся колец и вихрей в тонком слое магнитодиэлектрического коллоида при воздействии постоянного электрического поля

© М.И. Данилов, С.С. Ястребов

Северо-Кавказский государственный технический университет 355029 Ставрополь, Россия e-mail: yass@ncstu.ru

(Поступило в Редакцию 21 февраля 2011 г. В окончательной редакции 5 июля 2011 г.)

Проведен анализ экспериментальных данных об электрических и оптических свойствах тонкого слоя магнитодиэлектрического коллоида, полученных в работе В.М. Кожевникова и др. (ЖТФ. 2006. Т. 79. Вып. 7. С. 129); на основе трехслойной модели слоя определены возможные структура и свойства приэлектродных слоев, представлены механизмы образования динамических структур и изменения электрических свойств слоя магнитодиэлектрического коллоида в зависимости от времени и величины воздействующего постоянного электрического поля.

Исследованию дисперсных систем в последнее время посвящено большое количество работ [1–3], в которых были обнаружены интересные явления по коллективному поведению частиц в дисперсных средах. Однако исследования подобных систем с наноразмерными частицами составляют актуальную задачу, так как поведение сложных многокомпонентных дисперсных сред при сильных внешних воздействиях и связь их макроскопических свойств с коллективным поведением частиц до сих пор остаются малоизученными. Одним из первых примеров таких систем является магнитодиэлектрический наноколлоид (МДНК) [3–6].

Проведенные исследования показали, что в тонком слое МДНК при воздействии электрического поля могут формироваться динамические структуры в виде вращающихся колец и вихрей [7]. Установлено, что в слое МДНК указанные эффекты проявляются при повторных воздействиях электрического поля, кроме того, при этом изменяются электрические свойства слоя. Представленные результаты свидетельствуют о том, что на возникновение структур в виде вращающихся колец и вихрей в слое МДНК оказывают влияние не только толщина слоя МДНК (так как эти процессы наблюдаются в тонком слое $d = 20 \,\mu$ m) и величина воздействующего на него электрического поля, но также и изменение электрического поля, но также и изменение электрических свойств слоя МДНК, происходящие при воздействии на него электрического поля.

Целью настоящей работы является выявление причин изменения электрических свойств слоя МДНК, а также установление механизмов образования в нем вращающихся колец и вихрей.

В настоящей работе проводились исследования влияния длительности воздействий электрического поля на электропроводность слоя МДНК и формирование в нем динамических структур. В экспериментах использовалась ячейка, конструкция которой представлена на рис. 1, слой МДНК толщиной $d = 20 \,\mu$ т представляет собой магнитную жидкость типа магнетит в керосине с объемной концентрацией твердой фазы $\varphi = 4\%$, стабилизированную поверхностно-активным веществом (ПАВ) — олеиновой кислотой. На электроды ячейки площадью $S = 12 \cdot 10^{-4} \, \text{m}^2$ подавалось постоянное напряжение в диапазоне $U_p = 0-12 \, \text{V}$. Одновременно проводились оптические наблюдения слоя МДНК в проходящем и отраженном свете.

Проводимые исследования показали, что токи, текущие через ячейку МДНК при первых воздействиях электрического поля (рис. 2, кривая 1), отличаются от последующих (рис. 2, кривая 2). Отметим, что при первых воздействиях динамических структур в виде вращающихся колец и вихрей не наблюдалось.



Рис. 1. Кострукция экспериментальной ячейки: 1 — стеклянные пластины, 2 — прокладка из фторопласта, 3 — слой магнитодиэлектрического коллоида, 4 — прозрачные электроды из In₂O₅SnO₂.



Рис. 2. ВАХ-ячейки при: *1* — первичных воздействиях; *2* — повторных воздействиях, соответствующих формированию в слое МДНК-структур в виде вращающихся колец и вихрей. Вставка: *1* — электроды, *2* — приэлектродные слои, *3* — объем МДНК.

После нескольких воздействий с перерывом между ними 10–12 h, ВАХ-ячейки с МДНК соответствуют области значений токов и напряжений, представленных на рис. 2, кривая 2. Указанные изменения в электрических свойствах приводят к тому, что в слое МДНК в определенных диапазонах постоянного напряжения на электродах ячейки начинают формироваться динамические структуры в виде вращающихся колец ($U_p = 11-12$ V) и вихрей ($U_p = 24-25$ V).

При анализе экспериментальных данных имеется несколько несоответствий.

1. Рассчитанное из ВАХ при $U_p = 10$ V сопротивление ячейки при первичных воздействиях составляет $R_{p1} = 833 \text{ k}\Omega$, при повторных воздействиях сопротивление снижалось до $R_{p2} = 211 \text{ k}\Omega$.

В работах [8–11] экспериментально установлено, что удельная электропроводность магнитной жидкости σ_{vol} такого же типа, как и использовалась в наших экспериментах, имеет экстремальную зависимость от объемной концентрации дисперсной фазы, максимум которой $3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$ наблюдается при $\varphi = 14\%$, минимальные значения $0.5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$ — при $\varphi = 1$ и 30%. Измерения проводились на стандартной ячейке по стандартной магнитной жидкости с $\varphi = 4\%$, определенная по такой же методике, составляла $\sigma_{vol} = 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}$ и в основном обусловлена примесными ионами, находящимися в дисперсионной среде [10].

Таким образом, если заполнить экспериментальную ячейку МДНК, то ее сопротивление на постоянном токе должно было бы составлять $R_p = 16.67 \text{ k}\Omega$.

2. В то же время экспериментально установлено, что при протекании постоянного тока в ячейке, заполненной МДНК, накапливается заряд, величина которого зависит от постоянного напряжения на электродах ячейки и при $U_p = 10$ V составляет порядка $q_1 = 10^{-5}$ C (первичное воздействие) [12] и $q_2 = 40 \cdot 10^{-5}$ C (повторные воздействия). В то же время заряд, накапливаемый на геометрической емкости экспериментальной ячейки, составляет $q = 1.3 \cdot 10^{-8}$ C, приняв $\varepsilon_{vol} = 2.5$ — диэлектрическая проницаемость МДНК с объемной концентрацией 4% [13].

С целью объяснения полученных результатов и указанных несоответствий принята модель слоя МДНК (вставка на рис. 2), представляющая собой трехслойную систему с различными постоянными времени $\tau = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma}$. При этом приняты следующие допущения: постоянный ток распределен равномерно по всей площади слоя МДНК; приэлектродный слой имеет резкую границу с объемом МДНК, т.е. τ изменяется скачком. В этой модели принято наличие двух приэлектродных слоев толщиной d_{nbl} каждый с параметрами $\tau_{nbl} = \frac{\varepsilon_{nbl}\varepsilon_0}{\sigma_{nbl}}$ и объема слоя — $\tau_{vol} = \frac{\varepsilon_{vol}\varepsilon_0}{\sigma_{vol}}$, $d_{vol} = d - 2d_{nbl}$.

Используя указанные представления, составим выражение для сопротивления экспериментальной ячейки на постоянном токе

$$R = 2 \frac{d_{nbl}}{S\sigma_{nbl}} + \frac{(d - 2d_{nbl})}{S\sigma_{vol}}.$$
 (1)

Заряд, накапливаемый на границе раздела слоев, с учетом того, что τ меняется скачком, при известной плотности тока определяется выражением [14]

$$q = 2Sj_n(\tau_{nbl} - \tau_{vol}), \qquad (2)$$

где j_n — нормальная составляющая плотности тока через границу раздела слоев.

Решая совместно уравнения (1) и (2) относительно σ_{nbl} и σ_{vol} , получим

$$\sigma_{\rm vol}(d_{nbl}) = -\frac{Sdj_n\varepsilon_{nbl}\varepsilon_0 - 2Sd_{nbl}j_n\varepsilon_{nbl}\varepsilon_0(\varepsilon_{nbl} - \varepsilon_{\rm vol})}{d_{nbl}q - RS^2j_n\varepsilon_{nbl}\varepsilon_0},$$
(3)

$$\sigma_{nbl}(d_{nbl}) = \frac{2Sdj_n\varepsilon_{nbl}\varepsilon_0 - 4Sd_{nbl}j_n\varepsilon_0(\varepsilon_{nbl} - \varepsilon_{vol})}{2RS^2j_n\varepsilon_{vol}\varepsilon_0 + dq - 2d_{nbl}q}.$$
 (4)

Используя экспериментальные данные R_{p1} , R_{p2} , q_1 , q_2 , j_{n1} , j_{n2} , а также приняв $\varepsilon_{vol} = 2.5$, ε_{nbl} можно взять от 2 до 15, при этом 2 — диэлектрическая проницаемость керосина, 15 — диэлектрическая проницаемость магнетита. Однако для накопления в ячейке заряда $q = 10^{-5}$ С необходима большая разность ($\tau_{nbl} - \tau_{vol}$), которая может быть достигнута лишь за счет большого различия в электропроводностях приэлектродного слоя и объема МДНК. Это может быть достигнуто образованием приэлектродного слоя низкой электропроводности, вероятно, состоящим из ПАВ (олеиновой кислоты), электрические параметры которой $\varepsilon_{acid} = 2.4$, $\sigma_{acid} = 0.5 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} m^{-1}$ [15]. По этой причине было принято $\varepsilon_{nbl} = 2.4$.

С учетом вышесказанного, используя выражения (3) и (4), были построены зависимости $\sigma_{vol}(d_{nbl})$ и $\sigma_{nbl}(d_{nbl})$ для двух случаев: первичных и повторных воздействий (рис. 3).

Задаваясь на основании экспериментальных данных значением электропроводности МДНК $\sigma_{\rm vol} =$ = $10^{-6} \,\Omega^{-1} {\rm m}^{-1}$, определим из графика зависимости $\sigma_{\rm vol}(d_{nbl})$ (рис. 3, *a*, кривая *I*) величину $d_{nbl} \approx 25.3$ nm, тогда $\sigma_{nbl}(d_{nbl}) = 0.516 \cdot 10^{-10} \,\Omega^{-1} {\rm m}^{-1}$ (рис. 3, *b*, кривая *I*) при первичных воздействиях. При повторных воздействиях $d_{nbl} \approx 6.0$ nm, тогда $\sigma_{nbl}(d_{nbl}) =$ = $0.516 \cdot 10^{-10} \,\Omega^{-1} {\rm m}^{-1}$ (рис. 3, *a*, кривая *2*).

Согласно модели, толщина приэлектродного слоя при первичных воздействиях составляет несколько десятков нанометров, его электропроводность имеет такую же величину, как у олеиновой кислоты. Используя уравнение (1), а также полученные данные об электропровод-



Рис. 3. Зависимости: $a - \sigma_{vol}(d_{nbl})$, $b - \sigma_{nbl}(d_{nbl})$ для: I — первичных воздействий $(R_{p1} = 833 \text{ k}\Omega, q_1 = 10^{-5} \text{ C}, j_{n1} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2)$; 2 — повторных воздействий $(R_{p2} = 211 \text{ k}\Omega, q_2 = 40 \cdot 10^{-5} \text{ C}, j_{n2} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2)$.



Рис. 4. Зависимости: I — ВАХ-ячейки, заполненной слоем МДНК, при первичных воздействиях электрического поля; 2, 3 — толщины приэлектродного слоя d_{nbl} от U_p при первичных и повторных воздействиях соответственно.

ности приэлектродного слоя $\sigma_{nbl} = 0.5 \cdot 10^{-10} \,\Omega^{-1} \mathrm{m}^{-1}$, его толщине $d_{nbl} \approx 25 \,\mathrm{nm}$ и электропроводности объема МДНК $\sigma_{vol} = 10^{-6} \,\Omega^{-1} \mathrm{m}^{-1}$, рассчитанные теоретические значения сопротивления ячейки на постоянном токе со слоем МДНК для разной его толщины $(d = 20 - 220 \,\mu\mathrm{m})$ при $U_p = 10 \,\mathrm{V}$, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [16].

На основании уравнения (1) данных об электропроводности приэлектродного слоя и объема МДНК, а также ВАХ ячейки с МДНК (рис. 4, кривая 1) была рассчитана толщина приэлектродного слоя, которая при первичных однократных воздействиях постоянного напряжения ($U_p = 0 - 120 \text{ V}$) уменьшается от 34 до 10 nm (рис. 4, кривая 2). При повторных воздействиях $(U_p = 0 - 30 \text{ V}) d_{nbl}$ изменяется от 8 до 5 nm. Толщина $d_{nbl} \approx 34\,\mathrm{nm}$ при первичных и $d_{nbl} \approx 8\,\mathrm{nm}$ при повторных воздействиях определена при $U_p = 2$ V. Вероятно, толщина приэлектродного слоя при $U_p = 0 \,\mathrm{V}$ несколько больше, чем при $U_p = 2$ V, и составляет $d_{nbl} \approx 38$ nm при первичных и $d_{nbl} \approx 9 \,\mathrm{nm}$ при повторых воздейстиях. Воздействие электрического поля на слой МДНК может вызывать в нем такие процессы, которые приводят к тому, что начальная толщина приэлектродного слоя (при $U_p = 0 \,\mathrm{V}$) уменьшается при повторных воздействиях до $d_{nbl} \approx 9$ nm. Это и приводит к тому, что постоянный ток через слой МДНК при повторных воздействиях возрастает.

При первичных и повторных воздействиях постоянного напряжения в диапазоне $U_p = 0-2$ V наблюдения за слоем МДНК в проходящем свете показали, что он остается макроскопически однородным и неподвижным. При

Рис. 5. Структурные образования в слое коллоида при воздействии постоянного напряжения U_p , V: a - 7, b - 12, c - 13, d - 25.

первичных воздействиях в диапазоне $U_p = 2 - 8 \,\mathrm{V}$ в слое наблюдается ячеистая структура (рис. 5, а). При этом в отраженном свете ячеистая структура не наблюдается, а происходит изменение цвета поверхности от синего при $U_p = 0$ V до малинового при $U_p = 8$ V.

Период ячеистой структуры при этом изменяется линейно от приложенного напряжения от $T_{cell} = 20$ до 100 μ m. В диапазоне $U_p = 8 - 12$ V структурные образования становятся менее выраженными, а при больших напряжениях в слое начинают возникать электрогидродинамические (ЭГД) течения, сопровождающиеся появлением "движущейся" структуры [12] (рис. 5, *c*), в отраженном свете при этом возникают хаотические поверхностные волны.

Повторные воздействия постоянного напряжения в диапазоне $U_p = 2 - 8 V$ создавали аналогичные ячеистые структуры, описанные выше. Начиная с $U_p = 8$ до 12 V, ячеистая структура становится менее выраженной, и в некоторых областях в горизонатальной плоскости слоя ХОУ (рис. 2, вставка) возникает ЭГД-неустойчивость, приводящая к формированию более концентрированных областей, которые с течением времени объединяются во вращающиеся кольца (рис. 5, b). В отраженном свете при этом наблюдается неоднородность окраски поверхности слоя коллоида, а в местах формирования более концентрированных областей возникают поверхностные волны. При увеличении $U_p > 12 \text{ V}$ в слое возникает "движущаяся" структура.

Увеличение напряжения приводит к возрастанию скорости перемещения "движущейся" структуры, при повторных воздействиях в диапазоне $U_p = 24 - 25$ V наблюдается образование вихрей (рис. 5, d). В отраженном свете при этом наблюдаются спиральные волны [12].

Основой наблюдаемых эффектов является возникновение неустойчивости заряженной границы раздела "приэлектродный слой-объем МДНК". Накопленный заряд линейно связан с постоянным током, протекающим через ячейку. При малом токе до возникновения ячеистой структуры, вероятно, нет неустойчивости заряженной границы раздела, и заряд является однородным. При большем токе наблюдается неустойчивость заряженной границы раздела "приэлектродный слой-объем МДНК". Это приводит к тому, что толщина приэлектродного слоя становится различной на разных участках плоскости слоя МДНК (рис. 6). При этом плотности токов через них и соответственно накапливаемый заряд становятся различными, что приводит к неоднородности накапливаемого заряда. Этот процесс наблюдается уже при $U_p = 2 V$ и является причиной появления ячеистой структуры. Неоднородностью объемного заряда является отношение q_{\max}/q_{\min} , где q_{\max} — заряд при меньшей толщине приэлектродного слоя $d_{nbl} - \Delta_{nbl}$, q_{\min} — заряд при большей толщине приэлектродного слоя $d_{nbl} + \Delta d_{nbl}$.

Дальнейшее увеличение приложенного напряжения приводит к возрастанию периода и амплитуды неустойчивости. Вероятно, фактором, отвечающим за появление различных структурных образований, является не величина накопленного заряда, а амплитуда неоднородности толщины приэлектродного слоя (Δd_{nbl} , рис. 6), так как









Рис. 7. Зависимость неоднородности накопленного заряда от относительной амплитуды неустойчивости: *1* — первичные воздействия, *2* — повторные воздействия.

структуры образуются при одних и тех же напряжениях на электродах ячейки, хотя величина накопленного заряда, линейно зависящая от величины протекающего постоянного тока, при первичных и повторных воздействиях отличается в 4 раза. На основании выражений (1) и (2) рассчитаем зависимость неоднородности заряда от относительной амплитуды неустойчивости границы раздела $\frac{\Delta d_{nbl}}{d_{nbl}}$ 100% для двух случаев: первичных и повторных воздействиях (рис. 7). Из рисунка видно, что одинаковая неоднородность заряда возникает при одной и той же относительной амплитуде неустойчивости границы раздела при первичных (рис. 7, кривая 1) и повторных (рис. 7, кривая 2) воздействиях. Вероятно, что при относительной амплитуде неустойчивости более 10% и неоднородности объемного заряда $q_{\rm max}/q_{\rm min} = 1.25$ наблюдается ячеистая структура. Относительная амплитуда неустойчивости границы раздела растет в зависимости от приложенного напряжения на электродах ячейки вплоть до возникновения ЭГД-течений. При относительной амплитуде неустойчивости 50% и неоднородности объемного заряда 2.7 возникают ЭГД-течения. После возникновения ЭГД-течений относительная амплитуда остается постоянной, а так как толщина слоя d_{nbl} уменьшается, то уменьшается и абсолютная амплитуда неустойчивости границы Δd_{nbl} .

Вероятно, неоднородность плотности тока через МДНК приводит к образованию областей с различной концентрацией частиц твердой фазы в объеме слоя МДНК (которые формируются в результате электрофореза и диполофореза), что наблюдается в проходящем свете как ячеистая структура. В отраженном свете она не наблюдается, так как находится в объеме слоя. Возле приэлектродных слоев вследствие накопления заряда формируются области, состоящие из МДНК с большей концентрацией частиц твердой фазы (объемная концентрация 30%), согласно работе [4]. Подобное изменение концентрации частиц твердой фазы приводит к изменению электропроводности МДНК в 2–3 раза, диэлектрическая проницаемость возрастает до 4–5. Данные области оказывают влияние на оптические свойства границы раздела электрод–слой МДНК, но не оказывают существенного влияния на процессы накопления заряда в ячейке с МДНК. Толщина этих областей растет линейно в зависимости от приложенного постоянного напряжения и составляет 100 nm при $U_p = 10$ V [4], что является причиной изменения цвета поверхности в диапазоне $U_p = 0-8$ V.

При увеличении $U_p > 12$ V происходит возникновение ЭГД-течений, в проходящем свете при этом наблюдается "движующаяся" структура, а в отраженном свете поверхностные волны. Это происходит вследствие того, что ЭГД-течения влияют на толщину приэлектродных областей с большей концентрацией частиц твердой фазы, которые определяют цвет поверхности слоя МДНК.

На основе проведенного анализа экспериментальных данных сделаны выводы.

В ячейке, заполненной слоем МДНК, формируется приэлектродный слой с пониженной относительно объема электропроводностью. На основе трехслойной модели и экспериментально полученных данных об электрическом сопротивлении ячейки, плотности постоянного тока через слой МДНК, величине накопленного заряда, электропроводности МДНК и его диэлектрической проницаемости, а также справочных данных о диэлектрической проницаемости олеиновой кислоты были рассчитаны толщина и электропроводность приэлектродного слоя. В результате определено, что электропроводность приэлектродного слоя совпадает с электропроводностью олеиновой кислоты, его толщина составляет поряда несколько десятков нанометров и уменьшается при повторных воздействиях электрического поля на слой МДНК. Вероятно, приэлектродный слой формируется из ПАВ (олеиновой кислоты), его толщина уменьшается при увеличении приложенного напряжения. Кроме этого, в ячейке также формируются приэлектродные области, состоящие из плотноупакованных частиц твердой фазы, толщина которых растет при увеличении приложенного напряжения. Данные области не оказывают значительного влияния на электрические свойства слоя МДНК, что подтверждается видом ВАХячейки со слоем МДНК на постоянном токе, в то же время они влияют на отражательную способность поверхности раздела электрод-слой МДНК.

Причиной возникновения структур в слое МДНК является неустойчивость границы раздела приэлектродный слой—объем МДНК и возникающая в результате этого неоднородность накапливаемого в ячейке заряда. При этом на процесс формирования структур определяющее влияние оказывает относительная амплитуда неустойчивости границы раздела. Ячеистая структура формируется в объеме слоя МДНК. "Движущаяся" структура является следствием возникновения ЭГД-течений, которые затрагивают высококонцентрированные приэлектродные области. Формирование структур в виде вращающихся колец и вихрей происходит, вероятно, вследствие синхронизации ЭГД-течений из-за малой абсолютной амплитуды неустойчивости и большой величины накопленного заряда при повторных воздействиях.

Список литературы

- Aranson I.S., Tsimring L.S. // Rev. Mod. Phys. 2006. Vol. 78. P. 641–691.
- [2] Aranson I.S., Sapozhnikov M.V. // Phys. Rev. Lett. 2004.
 Vol. 92. P. 234 301.
- [3] Dikanskii Yu.I., Nechaeva O.A. // Colloid J. 2003. Vol. 65. N 3. P. 305.
- [4] Чеканов В.В., Бондаренко Е.А., Дискаева Е.Н. // Вести Ставропольского гос. ун-та. 2005. № 43. С. 85–92.
- [5] Kozhevnikov V.M., Chuenkova I.Yu., Danilov M.I. et al. // Magnetohydrodyn. 2005. Vol. 41. N 1. P. 53–62.
- [6] Кожевников В.М., Чуенкова И.Ю., Данилов М.И., Ястребов С.С. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. З. Вып. 21. С. 64–67.
- [7] Кожевников В.М., Чуенкова И.Ю., Данилов М.И., Ястребов С.С. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 79. Вып. 7. С. 129–131.
- [8] Kozhevnikov V.M., Chuenkova I.Yu., Larionov Yu.A. et. al. // Magnetohydrodyn. 2004. Vol. 40. N 3. P. 269–280.
- [9] Гордеев Г.М., Матусевич Н.П., Ржельская С.П., Фертман В.Е. Электрические свойства магнитных жидкостей / Физические свойства магнитных жидкостей. Сверловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 98–102.
- [10] Диканский Ю.И., Кожевников В.М., Чеканов В.В. Магнитная восприимчивость и электропроводность магнитной жидкости при наличии структурных преобразований / Физические свойства магнитных жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 28–33.
- [11] *Дюповкин Н.И.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 5. С. 666–669.
- [12] Кожевников В.М., Чуенкова И.Ю., Данилов М.И., Ястребов С.С. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 2. С. 51–57.
- [13] *Дюповкин Н.И.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 4. С. 476– 479.
- [14] Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь А.И. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. Ч. 1. Гл. 6. С. 169. Гл. 1. С. 20.
- [15] Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости: научное издание. М.: Химия, 1963. 240 с.
- [16] Kozhevnikov V.M., Chuenkova I.Yu., Danilov M.I. et al. // Magnetohydrodyn. 2006. Vol. 42. N 1. P. 69–69–76.