УДК 532.135

# ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ С КЛАСТЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2023 г. Д. Н. Чириков<sup>1, \*</sup>, А. Ю. Зубарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия \*e-mail: cloud28021985@gmail.com Поступила в редакцию 12.08.2022 г. После доработки 19.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Кластерные (многоядерные) магнитные жидкости вызывают значительный интерес исследователей и практиков, поскольку они очень перспективны для различных технических и биомедицинских приложений. Эти жидкости состоят из кластеров (кластерных частиц), в свою очередь, состоящих из ферромагнитных наночастиц, скрепленных полимерной оболочкой. Типичный размер кластера варьируется от десятков до нескольких сотен нанометров, тогда как размеры отдельных однодоменных феррочастиц, из которых они состоят, варьируются в пределах от 5 до 12 нм. Реологические явления в таких жидкостях (сильный магнитореологический эффект, медленная вязкоупругая релаксация) определяются объединением кластерных частиц, под действием внешнего магнитного поля, в гетерогенные структуры и агрегаты, динамикой и разрушением этих агрегатов в макроскопическом деформационном течении. В работе предлагается теоретическая модель вязкоупругих эффектов в кластерных магнитных жидкостях, основанная на представлении об объединении композитных частиц в линейные цепочечные агрегаты. Теоретические результаты по порядку величины соответствуют экспериментам.

DOI: 10.31857/S0023291222600456, EDN: KFCLJU

### **ВВЕДЕНИЕ**

Возможность управлять свойствами и поведением жидкостей с помощью магнитного поля очень привлекательна с точки зрения решения многих инженерных и биоинженерных задач. Однако все природные жидкости диамагнитны, поэтому для воздействия на них нужно громоздкое и энергозатратное оборудование.

Эффективное решение такой задачи дают искусственные магнитоактивные жидкости - коллоидно устойчивые взвеси нано- или микроразмерных магнитных частиц в несущей жидкой среде. Первые из них (феррожидкости) - суспензии однодоменных частиц, обычно с диаметром в диапазоне 7–20 нм. Благодаря малому размеру этих частиц они вовлечены в интенсивное броуновское движение, что обеспечивает их хорошую седиментационную устойчивость. Феррожидкости могут приводиться в движение, фиксироваться в нужном месте и изменять форму своей поверхности под действием внешнего магнитного поля. Однако их макроскопические механические характеристики, например вязкость, параметры вязкоупругости и т.д., как правило, слабо зависят от магнитного поля. Второй распространенный класс магнитоактивных жидкостей — магнито-

93

реологические суспензии, состоящие из микронных многодоменных частиц. В отсутствии внешнего магнитного поля эти системы ведут себя как обычные суспензии. Однако во внешнем поле частицы намагничиваются и, благодаря своему относительно большому размеру, сильно притягиваются друг к другу. Оценки показывают, что в типичных ситуациях энергия магнитного притяжения таких частиц на 3-5 десятичных порядков превышает тепловую энергию системы kT. Поэтому они образуют весьма прочные внутренние гетерогенные структуры, размеры и топология которых зависят от концентрации частиц, их размеров, напряженности и темпа изменения магнитного поля. При выключении магнитного поля в типичных ситуациях эти структуры разрушаются за доли секунды. Появление таких структур очень сильно, часто на порядки величины и даже качественно, меняет реологические свойства этих суспензий, что обуславливает их название и вызывает активное применение в качестве магнитоуправляемых демпферов, ударогасителей, стабилизаторов, актуаторов и других подобных устройств. Существенным недостатком, с точки зрения практического применения, микродисперсных магнитореологических суспензий является их седиментационная



Рис. 1. Схематическое изображение кластерной частицы.

неустойчивость. Для того, чтобы избежать быстрой седиментации микронных частиц, используются различные добавки, загустители и приспособления, усложняющие и удорожающие устройства, основанные на магнитных суспензиях. Описание и обсуждение различных магнитоактивных жидкостей, физических явлений в них и способов их практического применения можно найти, например, в [1–6].

Кластерные (многоядерные) магнитные жидкости состоят из кластеров магнитных наночастиш. скрепленных полимерной оболочкой. Число наночастиц в таких кластерах обычно варьируется от нескольких десятков до нескольких тысяч [7, 8]. Эти жидкости сочетают хорошую седиментационную устойчивость и достаточно высокие, для практического применения, магнитореологические характеристики. Кроме того, оказывается, что кластерные магнитные жидкости могут быть весьма эффективны при магнитогипертермической терапии онкологических заболеваний [9]. Поэтому исследования свойств кластерных магнитных жидкостей представляет интерес как с точки зрения изучения общефизических свойств магнитоактивных жилкостей. так и с точки зрения перспективности их промышленных и биомедицинских применений.

Известно, что под действием внешнего поля намагничивающиеся частицы в магнитореологических суспензиях (и в их аналогах — электрореологических жидкостях, состоящих из суспендированных частиц с высокой диэлектрической проницаемостью) могут образовывать цепочечные агрегаты, размер которых определяется конкуренцией между магнитным (электрическим) притяжением частиц друг к другу и, в случае макроскопического течения среды, разрушением цепочек под действие вязких сил [10]. Эти цепочки, даже в суспензиях с малой концентрацией частиц, могут приводить к увеличению макроскопической (эффективной) вязкости среды на несколько десятичных порядков [4, 5, 10]. Естественно ожидать, что подобные цепочки должны появляться и в жидкостях с намагничивающимися кластерными частицами, а также то, что эти структуры могут существенно увеличивать время вязкоупругой релаксации среды.

Цель этой работы — развитие теоретической модели магнитовязких и вязкоупругих свойств кластерных магнитных жидкостей, обусловленных внутренними цепочечными структурами.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Схематически кластерная частица диаметром *D*, состоящая из магнитных наночастиц диаметром *d*, проиллюстрирована на рис. 1.

Обычно наночастицы, составляющие кластерную частицу, состоят из оксида железа (маггемита или магнетита), их диаметр около 10 нм. Кластерные частицы имеют довольно широкий разброс по размерам, типичный диаметр собственно магнитного ядра около 150—160 нм, диаметр кластера вместе с полимерной оболочкой — около 200 нм.

Ллина цепочечных агрегатов в системах намагничивающихся (поляризующихся) броуновских частиц (композитных частиц, в нашем случае) определяется конкуренцией между магнитным притяжением между ними и их тепловым движением. Магнитное притяжение определяется магнитными моментами этих частиц. Строго определить магнитный момент (электрическую поляризацию) намагничивающейся (поляризующейся) частицы в цепочке не удается из-за непреодолимых математических сложностей. В работах [10-13] использовалось приближение, в котором магнитный момент (поляризация) частицы в цепочке рассчитывались так же, как для одиночной частицы в бесконечной среде, другими словами, взаимное полмагничивание (поляризация) частиц в цепочке игнорировалось. Это простейшее приближение позволило описать ряд принципиально важных эффектов в магнито- и электрореологических суспензиях; здесь мы его также будем использовать. Заметим в этой связи, что кластерная частица состоит из магнитного ядра и окружающей его полимерной оболочки (рис. 1). Поэтому в цепочке ядра даже ближайшие частицы не контактируют, но разделены немагнитной "щелью", равной удвоенной толщине этой оболочки. Поэтому эффекты взаимного подмагничивания в системах кластерных частиц слабее, чем в традиционных магнито – и электрореологических суспензиях.

В рамках избранного подхода мы будем определять намагниченность *М* кластерной частицы, используя эмпирическую формулу Фролиха–Кеннелли [14, 15]:

$$M = \frac{\chi_0 M_s H^{(i)}}{M_s + \chi_0 H^{(i)}},$$
 (1)

где  $\chi_0$  и  $M_s$  — начальная магнитная восприимчивость и намагниченность насыщения кластерной частицы соответственно;  $H^{(i)}$  — напряженность магнитного поля внутри этой частицы. Это поле можно определить, используя стандартное соотношение магнитостатики (см., например, [16]):

$$H^{(i)} = H - \frac{M}{3},\tag{2}$$

где H — напряженность магнитного поля, внешнего по отношению к частице (средняя напряженность магнитного поля в суспензии).

Подставляя соотношение (2) в эмпирическую формулу (1), приходим к алгебраическому уравнению второго порядка относительно неизвестной намагниченности кластера *M*:

$$M^{2} - AM + 3M_{s}H = 0, \quad A = M_{s} + \frac{3M_{s}}{\chi_{0}} + 3H.$$
 (3)

Уравнение (3) имеет следующее решение:

$$M=\frac{A-\sqrt{A^2-12M_sH}}{2}.$$

По определению, магнитный момент *m<sub>c</sub>* кластера равен:

$$m_c = VM$$
.

Здесь *V* – объем магнитного ядра кластерной частицы.

Рассмотрим, в первую очередь, стационарное сдвиговое течение в направлении, перпендикулярном вектору напряженности магнитного поля **H** с постоянным градиентом скорости  $\dot{\gamma}$ , направленным вдоль **H**. Отметим, что такая геометрия течения типична для экспериментов с различными магнитными жидкостями (см., например, [4–6, 8]. Рассмотрим цепочку, состоящую из *n* кластерных частиц. Под влиянием макроскопического течения эта цепочка отклоняется от вектора напряженности магнитного поля **H** на некоторый угол  $\theta_{n0}$ . Рассматриваемая модельная ситуация проиллюстрирована на рис. 2.

Угол  $\theta_{n0}$  определяется балансом магнитных и гидродинамических моментов сил, действующих на цепочку. При стационарных течениях в приближении цепочки как прямого агрегата, допустимом, если энергия магнитного взаимодействия между кластерами существенно превышает kT, этот угол был оценен в работах [10, 17] так:

$$\theta_{n0} = \operatorname{arctg}\left[\frac{n(n+1)M_n}{12}\right],$$
$$M_n = \frac{\pi\eta_0 D^3 \dot{\gamma}}{2\lambda kT}, \quad \lambda = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m_c^2}{D^3 kT}.$$

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 85 № 1 2023



**Рис. 2.** Иллюстрация цепочки кластерных частиц в сдвиговом потоке. Горизонтальные линии — эпюры скорости течения.

Здесь n — число частиц в цепочке;  $M_n$  — так называемое число Масона, равное отношению гидродинамических сил, разрывающих связь между кластерными частицами, к силе магнитного притяжения между ними;  $\eta_0$  — вязкость несущей жидкости; D — гидродинамический, т.е. вместе с полимерной оболочкой, диаметр кластерной частицы; параметр  $\lambda$  — отношение энергии магнитного взаимодействия двух ближайших кластерных частиц к тепловой энергии системы.

Для максимального упрощения вычислений и для того, чтобы получить окончательные результаты в обозримом виде, здесь и далее предполагаем, что все кластерные частицы являются одинаковыми сферами с диаметром *D* равным среднему диаметру кластеров в рассматриваемой системе. Этот средний диаметр определяется конкретными условиями синтеза кластерных частиц и обычно детектируется электронной микроскопией полученного порошка частиц, или другими экспериментальными методами.

Как упоминалось во Введении, кластерные частицы вовлечены в достаточно интенсивное броуновское движение, обеспечивающую седиментационную устойчивость суспензии. Это же движение должно приводить к разрушению слишком длинных цепочек и к тому, что их распределение по числу *п* кластерных частиц должно иметь статистический характер. Обозначим gn статистическую функцию распределения, равную числу *n*частичных цепочек в единице объема суспензии. Определение этой функции в условиях макроскопического течения среды представляет собой очень сложную задачу неравновесной статистической физики. В работах [17, 18] для ее приближенного решения был предложен квазиравновесный подход, заключающийся в том, что функция

 $g_n$  определяется так же, как для термодинамически равновесной системы, однако с учетом отклонения цепочек на угол  $\theta_{n0}$  от вектора напряженности магнитного поля **H**, а также того обстоятельства, что гидродинамические силы разрушают слишком длинные цепочки, число частиц в которых превышает некоторое критическое значение  $n_c$ . Это критическое число определяется балансом между силами магнитного притяжения кластерных частиц и разрушающими цепочки гидродинамическими силами. Из условия этого баланса в работе [18] было выведено алгебраическое уравнение четвертого порядка относительно неизвестного значения *n<sub>c</sub>*:

$$n_{c}^{4} + \frac{5n_{c}^{3}}{4} - \frac{n_{c}^{2}}{2} - \frac{3n_{c}}{4} - a = 0,$$

$$a = 8 \left(\frac{\lambda kT}{V_{c}\eta_{0}\dot{\gamma}}\right)^{2} = \frac{72}{M_{n}^{2}}.$$
(4)

Здесь *V<sub>c</sub>* – гидродинамический объем кластерной частицы.

Точное решение уравнения (4) можно получить, пользуясь методом Феррари:

$$n_{c} = \sqrt{\frac{A_{0}}{2}} + \frac{1}{32}\sqrt{556 + \frac{99}{\sqrt{2A_{0}}}} - 512A_{0} - \frac{5}{16},$$

$$A_{0} = \frac{29403}{128\left[49152\left(\beta_{1}^{2} + \beta_{2}^{2}\right) - 17792\left(\beta_{1} + \beta_{2}\right) + 16384a + 2259\right]},$$

$$\beta_{1} = a^{\frac{1}{3}} \left(\sqrt{\frac{q^{2}}{4} + \frac{ap^{3}}{27}} - \frac{q}{2}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad \beta_{2} = -a^{\frac{1}{3}} \left(\sqrt{\frac{q^{2}}{4} + \frac{ap^{3}}{27}} + \frac{q}{2}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad p = 1 - \frac{49}{192a}, \quad q = \frac{139}{384} - \frac{343}{6912a}.$$
(5)

Оценки показывают, что для всех значений напряженности магнитного поля H и скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , используемых в лабораторных экспериментах, угол  $\theta_{n0}$  по модулю намного меньше единицы и выполняются соотношения

$$\frac{n_c \left(n_c+1\right) M_n}{12} \approx \frac{n_c^2 M_n}{12} \ll 1.$$

Если значение  $n_c$  очень большое, то можно пренебречь вторым, третьим и четвертым членом в (4). Тогда:

$$n_c = a^{\frac{1}{4}}.$$

Учитывая, что квазиравновесное приближение [17, 18] позволило достичь вполне приемлемых согласий теории и эксперимента, следуя этому методу, будем искать  $g_n$  из условий минимума свободной энергии системы цепочек, отклоненных от вектора напряженности магнитного поля.

Отметим, что отклонение цепочки от внешнего поля приводит к изменению поля внутри цепочки и, следовательно, к изменению магнитных моментов составляющих ее кластеров. Однако величина этого эффекта определяется величиной угла отклонения θ. Как показывают приведенные в статье оценки, для реалистических ситуаций этот угол мал, а потому эффекты изменения внутреннего магнитного поля и намагниченности частиц слабы. Кроме того, в рамках используемого приближения, в котором пренебрегается взаимным подмагничиванием кластерных частиц в цепочке, изменение ее ориентации вообще не сказывается на намагниченности кластерной частицы.

Пренебрегая взаимодействием цепочек друг с другом, запишем выражение для свободной энергии F единицы объема суспензии в виде (см. подробности в [17, 18]):

$$F = kT \sum_{n=1}^{n_c} g_n \left[ \ln\left(\frac{g_n V_c}{e}\right) - \lambda \left(3\cos^2 \theta_{n0} - 1\right)(n-1) \right].$$

$$\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m_c^2}{D^3 kT}$$
(6)

где  $\mu_0$  – абсолютная магнитная проницаемость вакуума.

Первый член в квадратных скобках (6) отражает энтропию распределения кластеров по цепочкам, второй — энергию магнитного взаимодействия ближайших кластеров в цепочке. Функция распределения определяется из условия минимума свободной энергии *F* при соблюдении условия нормировки:

$$\sum_{n=1}^{n_c} ng_n = \frac{\varphi}{V_c}.$$
 (7)

Здесь  $\phi$  — объемная концентрация кластерных частиц в среде,  $\phi/V_c$  — их число в единице объема.

Используя стандартный метод Лагранжа определения условного минимума функционала, после несложных вычислений получаем:

$$g_n = \frac{\exp\left[\lambda\left(3\cos^2\theta_{n0} - 1\right)(n-1) - X_n\right]}{V_c}.$$
 (8)

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 85 № 1 2023

Здесь  $X_n$  — неопределенный множитель Лагранжа, который определяется подстановкой (8) в (7) и решения возникающего уравнения относительно  $X_n$ . Отметим, что это уравнение без труда может быть решено численно.

Рассмотрим теперь случай осциллирующих течений, когда скорость сдвига изменяется по периодическому закону:

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$$

Здесь  $\dot{\gamma}_0$  — амплитуда скорости сдвига; *t* — время;  $\omega$  — циклическая частота осцилляции.

Прежде всего, необходимо определить максимальное число кластеров в цепочке  $n_c$ . Согласно формуле (5),  $n_c$  зависит от a, а значит и от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , которая меняется по периодическому закону. Поэтому, формально,  $n_c$  должно зависеть от времени. Заметим, однако, что соотношение (5) записано для стационарного течения и не учитывает стадию роста или разрушения цепочек (изменения  $n_c$ ) после изменения  $\dot{\gamma}(t)$ .

Важно учесть, что уменьшение  $n_c$  со временем происходит из-за разрывов цепочек при росте  $\dot{\gamma}(t)$ . Время разрыва цепочки обычно намного меньше, чем период осцилляции, поэтому разрыв можно считать мгновенным. Увеличение  $n_c$  обеспечивается ростом цепочечных агрегатов за счет магнитодиффузии кластеров к цепочке. Предварительные оценки показывают, что для кластеров с диаметром *D* порядка 200 нм этот процесс протекает медленно. Поэтому за период осцилляции цепочечного агрегата он может быть проигнорирован. Таким образом, при осциллирующем течении мы будем определять максимальное число кластеров в цепочке  $n_c$  соответствующее максимальной скорости сдвига, то есть при  $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0$ .

В работе [18] на основе баланса магнитных и гидродинамических моментов сил, действующих на цепочку, было получено уравнение относительно неизвестного угла  $\theta_n$  отклонения оси цепочки от направления магнитного поля:

$$\sin\theta_n \cos\theta_n = \frac{n(n+1)M_n}{12} \left[\dot{\gamma}(t)\cos^2\theta_n - \frac{d\theta_n}{dt}\right].$$
 (9)

Решение уравнения (9) можно представить в виде:

$$tg(\theta_n) = \dot{\gamma}_0 \tau_n \frac{\cos(\omega t) + \omega \tau_n \sin(\omega t)}{1 + (\omega \tau_n)^2},$$
  
$$\tau_n = \frac{\pi D^3 \eta_0 n (n+1)}{24\lambda k T}.$$
(10)

Здесь  $\tau_n$  — характерное время поворота *n*-частичной цепочки.

Отметим, что угол  $\theta_n$  по модулю не превышает значение стационарного угла  $\theta_{n0}$  при скорости

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 85 № 1 2023

сдвига равной  $\dot{\gamma}_0$ . Поскольку, как отмечалось выше, угол  $\theta_{n0}$  по модулю намного меньше единицы, то и угол  $\theta_n$  по модулю также будет намного меньше единицы.

Макроскопическое напряжение  $\sigma$  в магнитной суспензии состоит из симметричной  $\sigma_s$  и антисимметричной  $\sigma_a$  частей [19]:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_a$$
.

Симметричная часть имеет место из-за вязких гидродинамических напряжений, возникающих в несущей жидкости из-за возмущений, вносимых кластерными частицами и цепочками в простой сдвиговый поток. Антисимметричная — отражает моменты магнитных сил, действующих на цепочки, стремящиеся вернуть их вдоль направления приложенного магнитного поля.

Симметричное напряжение  $\sigma_s$  зависит от формы частиц (цепочек). Для цепочечных агрегатов точная форма этого напряжения неизвестна. Однако к успешным результатам приводит моделирование цепочек эллипсоидами вращения с малой осью равной диаметру *D* кластерной частицы и большой осью равной *nD* [20]. Принципиально важно, что объем такого эллипсоида равен суммарному объему кластерных частиц в цепочке. В рамках такого приближения [19, 20]:

$$\sigma_{s} = \eta_{0}\dot{\gamma}(t) + \eta_{0}V_{c}\sum_{n=1}^{n_{c}} ng_{n} \left\{ \left[ \alpha_{n} + \frac{\zeta_{n} + \beta_{n}\lambda_{n}}{2} + \frac{\beta_{n}\cos\left(2\theta_{n}\right)}{2} + \frac{(\chi_{n} - 2\beta_{n}\lambda_{n})\sin\left(2\theta_{n}\right)}{4} \right] \times (11) \\ \times \dot{\gamma}(t) - \frac{\beta_{n}}{2} \frac{d\left[\sin\left(2\theta_{n}\right)\right]}{dt} \right\}.$$

Параметры  $\alpha_n \dots \chi_n$  определяются формой модельного эллипсоида, т.е. числом *n* кластерных частиц в нем. Их явный вид можно найти в Приложении. Необходимо подчеркнуть, что модель эллипсоида используется здесь только для определения эффектов гидродинамических возмущений, вносимых цепочками в поток несущей жидкости.

Антисимметричная часть  $\sigma_a$  напряжения (см. [17, 18]):

$$\sigma_{\rm a} = \frac{3\lambda kT}{2} \sum_{n=1}^{n_{\rm c}} (n-1) \sin\left(2\theta_n\right) g_n. \tag{12}$$

Так как углы  $\theta_n$  малы, то в линейном приближении можно разложить выражения (11), (12) в ряды Тейлора по этим углам, ограничившись линейными членами. В этом приближении, подставляя (10) в (11) и (12), после несложных математических преобразований получаем выражение для макроскопического напряжения в следующем виде:



Рис. 3. Зависимость компонент модулей вязкоупругости  $G^*$  от циклической частоты  $\omega$ . Сплошная кривая и круглые точки – модуль потерь; штрихпунктирная кривая и квадратные точки – модуль накопления. Параметры системы: начальная магнитная восприимчивость кластера  $\chi_0 = 6.0$ ; вязкость несущей жидкости = 1 мПа с; намагниченность насыщения кластера = 140 кА/м; гидродинамическая объемная концентрация кластеров = 5%; диаметр магнитного ядра = 160 нм; гидродинамический диаметр кластера = 200 нм; напряженность магнитного поля H = 23.4 кА/м; амплитуда скорости сдвига  $\dot{\gamma}_0 = 0.05 \text{ с}^{-1}$ . Точки – результаты лабораторных экспериментов; линии – теоретические результаты.

$$\sigma = \sigma' \sin(\omega t) + \sigma'' \cos(\omega t),$$
  

$$\sigma' = \omega \dot{\gamma}_0 \left[ 3\lambda k T \sum_{n=1}^{n_c} \frac{\tau_n^2 (n-1) g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} + \eta_0 V_h \sum_{n=1}^{n_c} \frac{\beta_n \tau_n n g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \right],$$
(13)

$$\sigma'' = \dot{\gamma}_0 \left[ 3\lambda k T \sum_{n=1}^{n} \frac{t_n (n-1)g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} + \eta_0 + \eta_0 V_h \sum_{n=1}^{n_c} \left( \alpha_n + \frac{\zeta_n + \beta_n + \beta_n \lambda_n}{2} - \frac{\beta_n \omega^2 \tau_n^2}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \right) n g_n \right].$$

Здесь  $\sigma''$  — так называемая амплитуда вязкого напряжения, поскольку фаза вязкого напряжения совпадает с фазой скорости;  $\sigma'$  — амплитуда упругого напряжения, упругое напряжение со сдвигом фазы  $\pi/2$ . Отметим, что так как верхний предел  $n_c$  суммирования в (13) убывает с ростом амплитуды  $\dot{\gamma}_0$  скорости сдвига, то напряжения  $\sigma'$  и  $\sigma''$  медленнее, чем линейно зависят от этой амплитуды.

Введем модули вязкоупругости суспензии — модуль накопления G и модуль потерь G" энергии по обычному правилу:

$$G' = \frac{\omega \sigma'}{\dot{\gamma}_0}, \quad G'' = \frac{\omega \sigma''}{\dot{\gamma}_0}.$$
 (14)

Подставляя (13) в (14), получаем основные расчетные формулы для модулей вязкоупругости:

$$G' = \omega^{2} \left[ 3\lambda k T \sum_{n=1}^{n_{c}} \frac{\tau_{n}^{2} (n-1) g_{n}}{1 + \omega^{2} \tau_{n}^{2}} + \eta_{0} V_{h} \sum_{n=1}^{n_{c}} \frac{\beta_{n} \tau_{n} n g_{n}}{1 + \omega^{2} \tau_{n}^{2}} \right],$$
  

$$G'' = \omega \left[ 3\lambda k T \sum_{n=1}^{n_{c}} \frac{\tau_{n} (n-1) g_{n}}{1 + \omega^{2} \tau_{n}^{2}} + \eta_{0} + (15) + \eta_{0} V_{h} \sum_{n=1}^{n_{c}} \left( \alpha_{n} + \frac{\zeta_{n} + \beta_{n} + \beta_{n} \lambda_{n}}{2} - \frac{\beta_{n} \omega^{2} \tau_{n}^{2}}{1 + \omega^{2} \tau_{n}^{2}} \right) n g_{n} \right].$$

# РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 и рис. 4 проиллюстрированы сопоставления теоретических модулей вязкоупругости (15) с результатами лабораторных экспериментов, любезно предоставленных Д. Заблоцким из университета Латвии (г. Рига). Механические измерения были выполнены на реометре MCR 502 (Anton Paar) в режиме прямых деформационных колебаний с использованием измерительной ячейки с параллельными пластинами. Внешние соленоиды генерируют в ячейке практически однородное магнитное поле перпендикулярно пластинам. Начальная восприимчивость  $\chi_0$  кластерной частицы определялась из экспериментов по измерению восприимчивости сильно разбавленных систем (объемная концентрация этих частиц в образцах составляла десятые доли процента) и пересчитывалась по классической формуле Максвелла эффективной восприимчивости суспензий. Намагниченность насыщения  $M_s$  кластерной частицы определялась как отношение измеряемой намагниченности насыщения суспензии к объемной доле магнитных ядер этих частиц в образце.

Рис. 3 и рис. 4 показывают, что полученные теоретические результаты согласуются с результатами экспериментов, по крайней мере, по порядку величины. Расхождения между теорией и экспериментом могут быть объяснены тем, что в реальных магнитных жидкостях кластерные частицы являются не идеальными одинаковыми сферами, но имеют нерегулярную форму и довольно широкий разброс по размерам (см. их фотографии, например, в [7]). Учитывая, что нерегулярная форма кластерных частиц и их размер являются случайными величинами, определяемыми конкретными особенностями их синтеза, получить в обозримом математическом виде скольконибудь общие теоретические результаты, включающие эти характеристики кластерной магнитной жидкости, по-видимому, не представляется возможным.

Х



**Рис. 4.** То же самое, что и на рис. 3, за исключением следующих параметров: напряженность магнитного поля H = 61.66 кA/m; амплитуда скорости сдвига  $\dot{\gamma}_0 = 0.04 \text{ c}^{-1}$ .

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена теоретическая модель вязкоупругих свойств кластерных (многоядерных) магнитных жидкостей, основанная на представлении об объединении кластерных частиц в линейные цепочечные агрегаты. Расчеты показывают, что при реалистических сдвиговых течениях суспензии, углы отклонения цепочек от направления внешнего магнитного поля малы. Получены аналитические выражения для модулей накопления и потерь энергии *G* и *G*". Теоретические результаты находятся в разумном согласии с экспериментами, представленными Д. Заблоцким, за что авторы выражают ему благодарность.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Параметры  $\alpha_n \dots \chi_n$ , определенные в монографии [19], можно записать следующим образом:

$$\alpha_{n} = \frac{1}{n\alpha_{0}'}, \quad \beta_{n} = \frac{2(n^{2} - 1)}{n(n^{2}\alpha_{0} + \beta_{0})},$$
$$\zeta_{n} = \frac{4}{n(n^{2} + 1)\beta_{0}'} - \frac{2}{n\alpha_{0}'},$$
$$\lambda_{n} = \frac{n^{2} - 1}{n^{2} + 1}, \quad \chi_{n} = \frac{2\alpha_{0}''(n)}{n\alpha_{0}'(n)\beta_{0}''(n)} - \frac{8}{n(n^{2} + 1)\beta_{0}'(n)} + \frac{2}{n\alpha_{0q}(n)}.$$

Где

$$\alpha_0 = \frac{2}{3}$$
, при  $n = 1$ ,

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 85 № 1 2023

$$\begin{aligned} \alpha_{0} &= \frac{1}{n^{2} - 1} \left[ \frac{\ln \left(2n^{2} - 1 + 2n\sqrt{n^{2} - 1}\right)}{\sqrt{n^{2} - 1}} - \frac{2}{n} \right], \\ & \Pi \mu n > 1, \\ \beta_{0} &= \frac{1}{2} \left[ n - \frac{\ln \left(2n^{2} - 1 + 2n\sqrt{n^{2} - 1}\right)}{2\sqrt{n^{2} - 1}} \right], \\ & \Pi \mu n > 1, \\ \alpha_{0}^{'} &= \frac{2}{5}, \\ & \Pi \mu n > 1, \\ \alpha_{0}^{'} &= \frac{2}{5}, \\ & \Pi \mu n > 1, \\ \alpha_{0}^{'} &= \frac{2}{5}, \\ & \Pi \mu n > 1, \\ \alpha_{0}^{'} &= \frac{2}{5}, \\ & \Pi \mu n > 1, \\ & \Pi \left(2n^{2} - 5\right) + \frac{3\ln \left(2n^{2} - 1 + 2n\sqrt{n^{2} - 1}\right)}{2\sqrt{n^{2} - 1}} \right], \\ & \Pi \mu n > 1, \\ & \beta_{0}^{'} &= \frac{2}{5}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{'} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \alpha_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \alpha_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \alpha_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \alpha_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n > 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= \frac{4}{15}, \\ & \Pi \mu n = 1, \\ & \beta_{0}^{''} &= -\frac{1}{(n^{2} - 1)^{2}} \times \\ & \times \left[ 3n + \frac{(2n^{2} + 1)\ln(2n^{2} - 1 - 2n\sqrt{n^{2} - 1})}{2\sqrt{n^{2} - 1}} \right], \end{aligned}$$

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, гранты 20-02-00022; 21-52-12013, а также программы Министерства Науки и Образования РФ, проект FEUZ-2020-0051.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Розенцвейе Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 357 с.
- Шлиомис М.И. Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112, вып. 3. С. 427–458.
- 3. *Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О.* Магнитные жидкости, Рига: Зинатне, 1989. 386 с.
- 4. *Odenbach S.* Magnetoviscous Effect in Ferrofluids. Springer, 2002.
- 5. *Odenbach S.* Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Applications (Ed. Odenbach S.). Springer, 2020.
- 6. *Odenbach S.* Colloidal Magnetic Fluids, Basics, Development and Application of Ferrofluids (Ed. Odenbach S.). Springer, 2009.
- Dutz S., Andra W., Hergt R., Muller R., Oestreich Ch., Schmidt Ch., Topfer J., Zeisberger M., Bellemann M. Influence of dextran coating on the magnetic behaviour of iron oxide nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 311. P. 51–54.
- Zablotsky D., Kralj S., Kitenbergs G., Maiorov M.M. Relating magnetization, structure and rheology in ferrofluids with multi-core magnetic nanoparticles // Jour-

nal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2020. V. 278. P. 104248.

- Dutz S., Kettering M., Hilger I., Muller R., Zeisberger M. Magnetic multicore nanoparticles for hyperthermia-influence of particle immobilization in tumour tissue on magnetic properties // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 265102.
- 10. *Martin J.E., Anderson R.A.* Chain model of electrorheology // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 12. P. 4814–4827.
- Klinkenberger D.J., Zukoski C.F. Studies of the steadyshear behavior of electrorheological suspension // Langmuir. 1990. V. 6. P. 15–24
- de Gans B.-J., Hoekstra H., Mellema J. Non-linear magnetorheological behavior of an inverse ferrofluids // Faraday Discuss. 1999. V. 112. P. 209– 224.
- Lemair E., Meuner A., Bossis G., Liu J., Felt D., Bashtovoi V., Matoussevitch N. Influence of the particles size on the rheology of magnetorheological fluids // J. Rheology. 1995. V. 39. № 5. P. 1011–1020.
- 14. Jiles D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hill, London, 1991.
- 15. Bozorth R.M. Ferromagnetism, Wiley, New York, 1993.
- 16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2003.
- Zubarev A. Yu., Iskakova L. Yu. On the theory of rheological properties of magnetic suspensions // Physica A. 2007. V. 382. P. 378–388.
- Borin D.Yu., Zubarev A.Yu., Chirikov D.N., Odenbach S. Stress relaxation in a ferrofluid with clustered nanoparticles // J. Phys.: Condens. Matter. 2014 V. P. 406002.
- 19. Покровский В.Н. Статистическая гидромеханика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978. 136 с.
- Zubarev A. Yu., Fleisher J., Odenbach S. Towards a theory of dynamical properties of polydisperse magnetic fluids: effect of chain-like aggregates // Physica A. 2005. V. 358. P. 475–491.