

УДК 544.77

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЬЦЕВЫХ ОСАДКОВ ПРИ ИСПАРЕНИИ КАПЕЛЬ МАГНИТНОГО КОЛЛОИДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2019 г. Ю. И. Диканский<sup>1</sup>, А. Р. Закирян<sup>1</sup>, \*, Л. И. Халуповская<sup>1</sup>,  
В. И. Гончаров<sup>1</sup>, Н. В. Демидова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский федеральный университет  
ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355009 Россия

\*e-mail: zakiryar.a.r@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

После доработки 28.03.2019 г.

Принята к публикации 03.04.2019 г.

Экспериментально исследована структура осадков, формирующихся при высыхании (испарении) капель магнитного коллоида. Показано, что толщина осадка максимальна в центре и на границе капли, т.е. имеет место формирование осадка кольцевой геометрии. Измерена ширина кольцевого (граничного) участка осадка, и показано, что она зависит от концентрации коллоида и от воздействия внешнего неоднородного магнитного поля. В частности, продемонстрировано, что действие магнитного поля, градиент которого направлен к центру капли, приводит к уменьшению толщины и ширины кольцевого участка осадка.

DOI: 10.1134/S0023291219050021

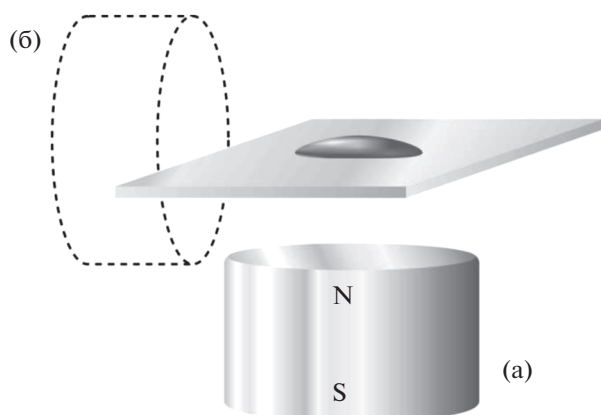
### ВВЕДЕНИЕ

Коллоидные частицы, диспергированные в расположенной на твердой подложке капле, в процессе ее испарения мигрируют к краю капли и образуют осадок в форме кольца на линии трехфазного контакта. Это явление широко распространено и наблюдается для разнообразных поверхностей, дисперсионных сред и диспергированных веществ. Эффект осаждения коллоидных частиц на линии соприкосновения трех фаз был назван “эффектом кофейного кольца” и связан с возникающим в высыхающей капле потоком жидкости, направленным от центра к краям капли [1–4]. Так, было показано, что граница капли оказывается закрепленной на подложке, и чтобы положение линии трехфазного контакта не изменилось в процессе испарения, растворитель (дисперсионная среда) переносится от центра капли к ее краю. Этот обусловленный испарением поток увлекает диспергированные частицы к линии трехфазного контакта, где они оседают, когда растворитель улетучивается, и образуют кольцевой осадок.

Эффект образования кольцевого осадка наблюдался для различных типов систем — от грубодисперсных коллоидов [5], дисперсий наночастиц [6, 7] до растворов полимеров [8] и низкомолекулярных веществ [9]. Примеры образования кольцеобразных структур из капель коллоидов

широко распространены в природе, быту и технике [10–14]. Понимание данных процессов представляет значительный интерес с точки зрения таких практических задач как, например, печать [15, 16], генотипирование [17] и коллоидная самосборка [18, 19], для которых пространственное распределение растворенного вещества в процессе высыхания образца необходимо контролировать. Было также показано, что рисунок осадка, сформировавшегося в результате высыхания биологических жидкостей, можно использовать в качестве диагностического инструмента [20]. При этом эффект кофейного кольца может также являться помехой для различных процессов, в которых возникает необходимость в создании однородного по толщине покрытия поверхности с использованием коллоидного раствора.

Процессы образования осадка и тип структур, формирующихся при испарении капли коллоидного раствора, обусловлены различными физическими и химическими факторами, такими как смачиваемость и шероховатость подложки, форма коллоидных частиц [21, 22], наличие градиента температуры [23] или концентрации поверхностно-активного вещества внутри капли [24] и др. На основе учета данных факторов были предложены различные подходы к контролю и управлению эффектом кофейного кольца, однако данная проблема все еще остается открытой. В этом



**Рис. 1.** Схематическое изображение расположения элементов экспериментальной установки. Пояснения в тексте.

контексте привлекает внимание формирование структуры кольцевого осадка при воздействии внешних полей, что ранее не было исследовано. При этом использование с данной целью электрических полей вызывает ряд трудностей, связанных с проводимостью сред, образующих коллоидные системы. Влияние же магнитных полей на дисперсные частицы обычных коллоидов пренебрежимо мало. В этой связи представляет интерес исследование процессов формирования кольцевых осадков при испарении каплей магнитных коллоидов [26, 27], дополнительное управление движением дисперсных частиц которых возможно с помощью воздействия магнитным полем.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовались магнитные коллоиды, представляющие собой дисперсию наночастиц магнетита в керосине с олеиновой кислотой в качестве стабилизатора. Средний размер частиц составлял 10 нм, что обеспечивало их однодоменное состояние и наличие собственного магнитного момента, средняя величина которого составляла  $2.5 \times 10^{-19}$  А м<sup>2</sup>.

Капли магнитной жидкости наносили с помощью микробюретки (либо шприца) на поверхность горизонтально расположенной стеклянной пластинки, предварительно обезжиренной и обезвоженной путем ее обработки смесью ацетона и этилового спирта. Высыхание (испарение) капли происходило на воздухе при комнатной температуре.

Формирование осадка наблюдали с помощью оптического микроскопа Motic BA200 Digital, снабженного видеокамерой. Измерения массы капли в процессе испарения проводили с помощью весов CAS CAUW 220D, чувствительность которых составляет 0.1 мг, в этом случае подлож-

ка с нанесенной на нее каплей располагалась на столике весов. Исследования формирования осадка осуществляли для различных концентраций дисперсной фазы коллоида, при этом в качестве исходного образца использовался коллоид с объемной концентрацией дисперсной (твердой) фазы 8.5%, величину которой в последующем изменяли путем разбавления дисперсионной средой (керосином).

Также исследовалось влияние внешнего магнитного поля на процесс образования осадка при высыхании каплей магнитной жидкости. В качестве источника магнитного поля использовались постоянные неодимовые магниты цилиндрической формы диаметром 24 мм и высотой 14 мм, величина напряженности и топология поля которых предварительно определялись с помощью измерителя индукции Lake Shore 425. При исследованиях влияния магнитного поля на структуру осадка реализовывались две конфигурации полей. В первом случае магнит располагали под каплей, на некотором расстоянии от нее так, что поверхность магнита была параллельна подложке с каплей, а центр магнита находился на одной вертикальной оси с центром капли. Расстояние между каплей и магнитом регулировалось с помощью микрометрической подачи (рис. 1а). Во втором случае магнит располагался перпендикулярно поверхности подложки с каплей (рис. 1б).

Пространственное распределение напряженности магнитного поля постоянного магнита изображено на рис. 2, где начало координат расположено в центре верхнего основания магнита, ось *x* направлена вдоль основания, ось *y* — перпендикулярно основанию магнита.

Действующее на каплю магнитного коллоида неоднородное магнитное поле имело составляющую градиента, направленную к основанию магнита противоположно направлению оси *y*, а также радиальную составляющую градиента, направленную к центру основания магнита. Максимальная достигаемая в опытах величина напряженности магнитного поля *H* в центре капли имела значение 270 кА/м.

Влияние магнитного поля на процесс высыхания капли исследовали для образца магнитного коллоида с концентрацией дисперсной фазы 1.8%. При помощи вибрационного магнетометра Lake Shore 7410 была измерена кривая намагничивания данного образца, представленная на рис. 3.

Отметим, что в сильных магнитных полях может иметь место неустойчивость свободной поверхности магнитной жидкости, однако в условиях представленных здесь экспериментов этого не наблюдалось. Неустойчивость возникает при достижении намагниченностью *M* магнитной жидкости критического значения, которое может быть оценено по выражению

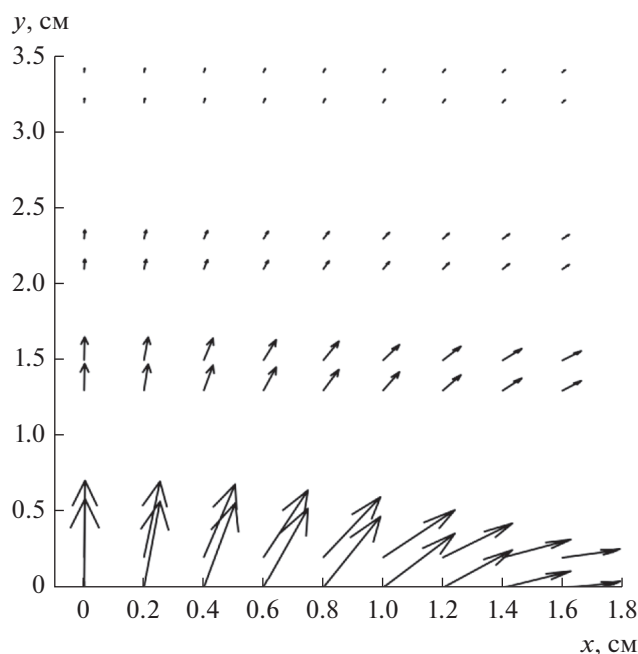


Рис. 2. Распределение напряженности магнитного поля постоянного магнита.

$$M^2 = \frac{2}{\mu_0} \left(1 + 1/\sqrt{\mu_r \mu_s}\right) \sqrt{\rho g \sigma}, \quad (1)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $\mu_r = 1 + \frac{\partial M}{\partial H}$ ,  $\mu_s = 1 + M(H)/H$ ,  $\rho$  – плотность магнитной жидкости,  $\sigma$  – величина поверхностного натяжения [25]. Подставляя соответствующие величины в выражение (1), получим, что критическая намагниченность примерно соответствует максимальной достигаемой намагниченности в условиях проводившихся экспериментов. Учитывая, что для тонких слоев величина критической намагниченности несколько выше определяемой приведенным выше выражением (1) [28], можно считать, что представленные в работе исследования выполнены в докритической области величин намагниченности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведенные исследования показали, что образующийся в результате высыхания капли магнитного коллоида осадок распределяется неравномерно по площади, первоначально занимаемой основанием капли. Так, вблизи центра капли толщина слоя осадка достаточно велика, при этом она уменьшается по направлению к краям капли. Однако вблизи границы капли толщина осадка вновь увеличивается и формируется кольцевая структура. В качестве иллюстрации этого

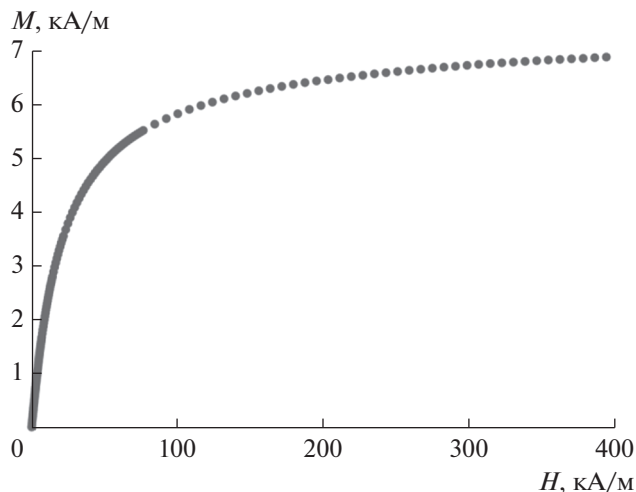


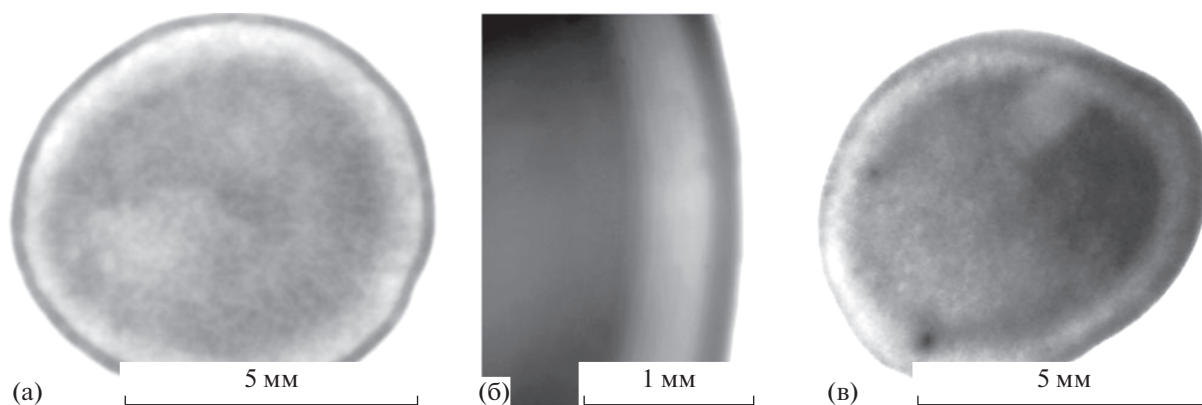
Рис. 3. Кривая намагничивания образца магнитного коллоида.

на рис. 4а, 4б приведены фотографии осадка, образовавшегося при высыхании капли (объемом 3.5 мкл).

На основе полученных изображений были построены профили относительной толщины  $h/h_{\max}$  осадка высохшей капли. Для этого фотографии осадков, полученные в проходящем свете, преобразовывались в формат градаций серого, и интенсивность прошедшего света ранжировалась в условных единицах от 0 до 255. Толщина осадка считалась пропорциональной логарифму такой интенсивности и затем делилась на максимальное значение толщины для каждого изображения. Полученные таким образом профили относительной толщины осадка представлены на рис. 5 для образца коллоида с концентрацией дисперсной фазы 1.8%, здесь ось абсцисс направлена от центра осадка к его границе.

Оказалось, что магнитное поле существенно влияет на форму образующегося осадка. Так, воздействие неоднородного магнитного поля, направленного вдоль плоскости, на которой расположена капля (рис. 1б), приводит к увеличению ширины и толщины кольцевой части осадка в области больших значений напряженности поля и их уменьшению в области с меньшей напряженностью, вплоть до полного исчезновения кольцевого образования (рис. 4в). Центральная часть осадка при этом также деформируется, смещаясь в область большей напряженности поля (рис. 4в).

Воздействие симметричного относительно центра капли неоднородного магнитного поля, направленного вертикально, как изображено на рис. 1а, приводило к уменьшению параметров кольцевого осадка (его ширины и толщины). При этом, при определенном сочетании величины и градиента напряженности поля, достигаемом при



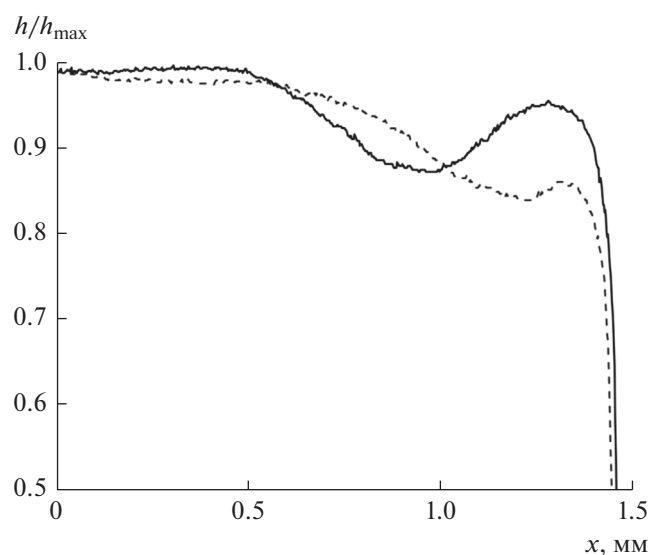
**Рис. 4.** Фотографии осадков, образовавшихся при высыхании капли магнитного коллоида в отсутствие магнитного поля (а, б) и при воздействии неоднородного магнитного поля, направленного вдоль плоскости подложки, как изображено на рис. 1б (в).

приближении основания магнита к капле, формирование кольцевого осадка прекращалось. В качестве иллюстрации этого на рис. 5 представлен профиль осадка, образующегося при испарении капли в поле такой конфигурации.

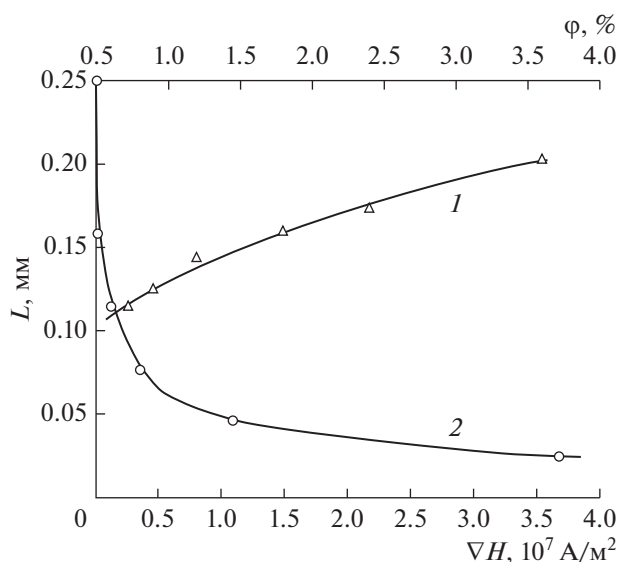
Были проведены измерения ширины кольцевого осадка. Ширина кольцевого участка определялась по профилю относительно толщины на уровне, соответствующем середине между минимумом толщины и краевым (кольцевым) максимумом. На рис. 6 представлена полученная зависимость ширины  $L$  кольца от первоначальной концентрации коллоида в отсутствие внешнего магнитного поля, а также зависимость  $L$  от вели-

чины градиента напряженности магнитного поля в центре капли при концентрации коллоида 1.8%. Видно, что ширина кольца возрастает с ростом концентрации коллоида и убывает с ростом градиента напряженности магнитного поля.

Исследование зависимости массы  $m$  испаряющихся капель от времени показало, что магнитное поле не оказывает видимого влияния на испарение капель исследованных коллоидов. На рис. 7 представлены соответствующие графические зависимости для двух идентичных капель коллоида с концентрацией дисперсной фазы 1.8%, одна из которых получена в отсутствие поля, а другая — в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости подложки капли, с гра-



**Рис. 5.** Профили относительной толщины  $h/h_{\max}$  осадка высохшей капли. Сплошная линия — в отсутствие магнитного поля; пунктир — при воздействии неоднородного магнитного поля, направленного вертикально, как показано на рис. 1а.



**Рис. 6.** Зависимости ширины  $L$  кольцевой области осадка от концентрации коллоида (1) и от градиента напряженности магнитного поля в центре капли (2).

диентом напряженности в центре капли  $\sim 10^7$  А/м<sup>2</sup>. Видно, что представленные кривые практически не отличаются друг от друга.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизм формирования кольцевых осадков высыхающих капель и его теоретическое обоснование приведено в ряде работ (см., например, [1, 5, 29]). Вследствие того, что скорость испарения максимальна на периферии капли, внутри нее возникает компенсационный поток растворителя (дисперсионной среды), переносящий коллоидные частицы от центра капли на линию трехфазного контакта. Поле скоростей потока среды обозначим через  $U$ , тогда движение отдельной коллоидной частицы описывается уравнением

$$\frac{m_i dv_i}{dt} = 6\pi\eta R_i (U - v_i) + F_i,$$

где  $v_i$ ,  $m_i$ ,  $R_i$  – скорость, масса и радиус частицы,  $\eta$  – вязкость среды,  $F_i$  – сумма всех сил за исключением гидродинамических, действующих на частицу, куда входят межчастичные взаимодействия, взаимодействия с границами, стохастическая сила, вызывающая тепловые флуктуации, и другие возможные внешние силы.

Как показали описанные выше исследования, формирование осадка испаряющихся капель магнитного коллоида можно регулировать с помощью магнитного поля. Очевидно, это возможно вследствие того, что при воздействии магнитного поля на магнитный коллоид каждая его частица испытывают дополнительную силу, стремящуюся сместить ее в область более сильного поля:  $f_m = (\mathbf{p}_m \nabla) \mathbf{B}$ , где  $\mathbf{B}$  – индукция локального магнитного поля. Как правило, это приводит к развитию в магнитной коллоидной системе процесса магнитофореза, исследованию которого посвящено достаточно большое количество работ (см., например, [30]).

В случае испаряющихся капель, возникновение дополнительной силы вследствие воздействия поля, должно оказывать влияние на перенос коллоидных частиц, вызванный возникновением потока дисперсионной среды в область максимальной скорости ее испарения. При этом, как было отмечено выше, градиент магнитного поля в опытах был направлен к центру капли, тогда как поток, развивающийся в результате испарения, напротив, направлен к ее периферии. Таким образом, магнитное поле в данном случае должно противодействовать переносу частиц и, как следствие, формированию кольцевого осадка на границе капли. С этим, по нашему мнению, и связаны обнаруженные особенности процесса формирования осадка испаряющихся капель в

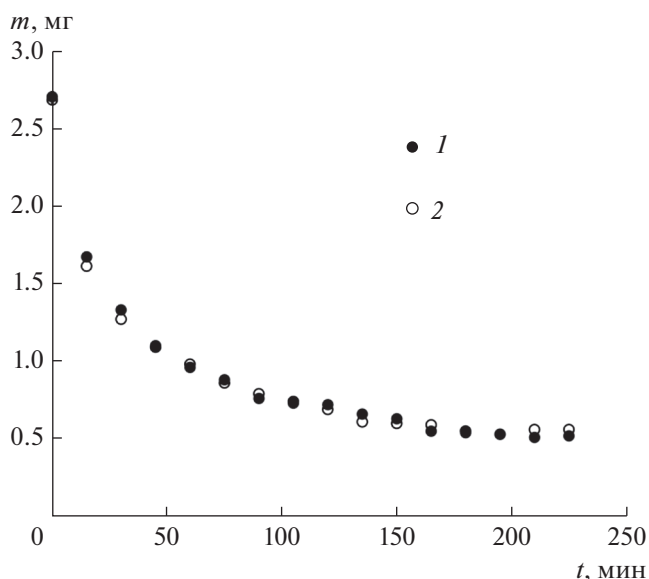


Рис. 7. Зависимость массы испаряющейся капли от времени в отсутствие магнитного поля (1) и в неоднородном магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости подложки капли (2).

неоднородном магнитном поле. Очевидно, для количественного описания этого процесса уравнение движения частиц должно быть дополнено членом, учитывающим действие магнитных сил.

Отметим, что описанные выше эксперименты проводились для магнитных жидкостей умеренных концентраций, действие на которые использованного магнитного поля не приводило к искривлению поверхности капли. По-видимому, эти условия и обеспечили одинаковую скорость испарения капель в отсутствие и при воздействии магнитного поля, иллюстрируемую рис. 7. Однако при воздействии более сильных полей, форма поверхности магнитного коллоида, и, как следствие, ее площадь могут существенно измениться, что приведет к изменению скорости высыхания капли. Кроме того, неустойчивости, возникающие на поверхности капли при воздействии достаточно сильных полей, должны привести к локальным изменениям скорости испарения и к изменению в результате этого структуры и формы осадка. Результаты таких исследований будут представлены нами в последующих работах.

Как показано ранее [12], формирование структуры осадка может сопровождаться перколяционными переходами, обусловленными образованием перколяционных кластеров, имеющих, как правило, фрактальную структуру. Очевидно, формирование осадка из капель магнитного коллоида может иметь свои особенности, связанные с проявлением сильного магнитодипольного взаимодействия коллоидных частиц. Действительно, образование агрегатов (например, цепочеч-

ного вида), которое возможно даже в объемном образце магнитного коллоида, может оказывать существенное влияние на последующее формирование перколяционных кластеров при испарении капель. В свою очередь, магнитные свойства осадков могут иметь особенности, связанные со строением сформировавшихся кластеров, что также предполагается исследовать в дальнейшем.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00279), а также Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности (проект 3.5822.2017/8.9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // *Nature*. 1997. V. 389. P. 827.
2. Siringhaus H., Kawase T., Friend R.H., Shimoda T., Inbasekaran M., Wu W., Woo E.P. // *Science*. 2000. V. 290. P. 2123.
3. Sommer A.P., Gheorghiu E., Cehreli M., Mester A.R., Whelan H.T. // *Cryst. Growth Des.* 2006. V. 6. P. 492.
4. Xue F.L., Liu Z.C., Varahramyan K. // *Microelectron. Eng.* 2006. V. 83. P. 298.
5. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 62. P. 756.
6. Bigioni T.P., Lin X.M., Nguyen T.T., Corwin E.I., Witten T.A., Jaeger H.M. // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 265.
7. Choi S., Stassi S., Pisano A.P., Zohdi T.I. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 11690.
8. Kajiya T., Kobayashi W., Okuzono T., Doi M. // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. P. 15460.
9. Kaya D., Belyi V.A., Muthukumar M. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. 114905.
10. Popov Y.O. // *Phys. Rev. E*. 2005. V. 71. 036313.
11. Куличихин А.А., Еленский А.Е., Харлов М.П., Шабанов М.П., Ямпольская Г.П. // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. С. 222.
12. Высоцкий В.В., Ролдугин В.И., Урюпина О.Я., Зайцева А.В. // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. С. 173.
13. Дмитриев А.С., Макаров П.Г. // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. С. 144.
14. Высоцкий В.В., Ролдугин В.И., Урюпина О.Я., Сенчихин И.Н., Зайцева А.В. // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. С. 134.
15. Soltman D., Subramanian V. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 2224.
16. Zhang L., Liu H., Zhao Y., Sun X., Wen Y., Guo Y., Gao X., Di C.-A., Yu G., Liu Y. // *Adv. Mater.* 2011. V. 24. P. 436.
17. Dugas V., Broutin J., Souteyrand E. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 9130.
18. de Gans B.J., Duineveld P.C., Schubert U.S. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 203.
19. Naqshbandi M., Canning J., Gibson B.C., Nash M.M., Crossley M.J. // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. P. 1188.
20. Sefiane K. // *J. Bionic Eng.* 2010. V. 7. P. S82.
21. Yunker P.J., Still T., Lohr M.A., Yodh A.G. // *Nature*. 2011. V. 476. P. 308.
22. Yunker P.J., Lohr M.A., Still T., Borodin A., Durian D.J., Yodh A.G. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 035501.
23. Hu H., Larson R.G. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 7090.
24. Still T., Yunker P.J., Yodh A.G. // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 4984.
25. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989.
26. Шлиомис М.И. // *УФН*. 1974. Т. 112. С. 427.
27. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989.
28. Диканский Ю.И., Закинян А.Р., Мкртчян Л.С. // *Журн. техн. физики*. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 38.
29. Breinlinger T., Kraft T. // *Powder Technol.* 2014. V. 256. P. 279.
30. Pshenichnikov A.F., Elfimova E.A., Ivanov A.O. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 184508.