

УДК 537.311.35

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ*Бондаренко Е. А.¹***ON ELECTROCONDUCTIVITY MECHANISM OF MAGNETIC FLUID**

Bondarenko E. A.

The paper gives the results of determining the charge of a colloid particle in the “magnetite in kerosene” magnetic fluid. The conclusion has been drawn that particles of the dispersion phase in the volume of fluid are not charged. The electroconductivity mechanism is basically of the ionic character.

В работе приведены результаты определения заряда коллоидной частицы в магнитной жидкости типа «магнетит в керосине». Сделан вывод о том, что частицы дисперсной фазы в объеме жидкости не заряжены. Механизм проводимости носит, в основном, ионный характер.

Введение

В слабопроводящих жидкостях, к которым относятся магнитные жидкости (МЖ) типа «магнетит в керосине» с олеиновой кислотой в роли ПАВ, возможны два типа проводимости: ионный и катафоретический [1, 2]. Для того чтобы определить, какой из них вносит основной вклад в процесс токопрохождения, необходимо ответить на вопрос о наличии заряда у коллоидной частицы в электрическом поле.

Установлено, что в электрическом поле частицы дисперсной фазы МЖ движутся к электродам, образуя вблизи их поверхности слои с объемной концентрацией порядка $\varphi = 30\%$ [3]. Однако на вопрос о том, где частица приобретает заряд, во всем объеме плоского конденсатора или в области локализации объемного заряда, на сегодняшний день нет однозначного ответа.

1. Оптический метод определения заряда коллоидной частицы

Область неоднородности электрического поля, обусловленная образованием объемного

заряда, для жидкостей с величиной максвелл-вагнеровского времени τ_m порядка нескольких секунд может достигать десятых долей мм от электрода (для жидкости с проводимостью порядка 10^{-8} – 10^{-10} (Ом·м)⁻¹ и напряженности электрического поля порядка $E = U/d = 10^4$ В/м) [4]. Для магнитных жидкостей параметр τ_m является функцией концентрации дисперсной фазы и может принимать значения 0,01–10 с. Величину и область локализации нескомпенсированных объемных зарядов вблизи поверхностей электродов оценивают по известному распределению электрического поля в ячейке, так как в области локализации объемного заряда наблюдается изменение напряженности, тогда как во всем объеме поле остается однородным. Электрические параметры (эффективные емкость C и сопротивление R) плоскопараллельной электрофоретической ячейки с МЖ, находятся в прямой связи со структурой приэлектродных областей. В случае перекрывания этих областей у противоположных электродов друг другом в зависимостях электрических параметров от расстояния между электродами наблюдается нарушение линейности зависимостей $1/C(d)$ и $R(d)$ (d — расстояние между электродами плоскопараллельной электрофоретической ячейки) [5]. Экстраполяция линейного участка данных зависимостей до пересечения с осью d позволяет оценить характерное расстояние l , на котором происходит нарушение линейности. В таблице приведена зависимость величины характерного расстояния l от концентрации магнетита [5].

¹Бондаренко Елена Александровна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Ставропольского государственного университета.

Зависимость величины характерного расстояния l от концентрации магнетита

φ , об. %	5	0,5	0,25	0,13	0,06	0,03	0,015	0,008
$l \cdot 10^{-6}$, м	—	50	90	130	200	210	170	105

Видно, что для исследованных магнитных жидкостей при росте концентрации характерное расстояние сначала увеличивается до максимального для $\varphi = 0,03$ об. %, а затем уменьшается. Для магнитной жидкости $\varphi = 16$ об. %, а также для 10-ти процентного раствора олеиновой кислоты в керосине в исследованном диапазоне расстояний (20 ± 4 мкм до 2000 ± 2 мкм) нарушений линейности зависимостей $1/C(d)$ и $R(d)$ в данной работе не обнаружено.

В связи с тем, что при катафорезе должно наблюдаться перераспределение частиц во всем объеме ячейки, а не только вблизи электродов, для определения заряда дисперсных частиц необходимо провести экспериментальное исследование изменения концентрации дисперсной фазы в объеме ячейки на расстояниях, больших характерного для данной жидкости размера области локализации объемного заряда.

Известные оптические методы контроля концентрации частиц (электроотражение, двулучепреломление) имеют ряд недостатков. Метод электроотражения (эллисометрии) применяется для изучения приэлектродных слоев толщиной порядка 1 мкм [6]. Метод двулучепреломления [7] может быть использован для исследования как приэлектродных слоев толщиной 100 мкм, так и объема жидкости, но при интерпретации результатов необходимо учитывать экстинкцию. Зависимость коэффициента экстинкции от концентрации можно считать линейной только при малых, порядка $\Delta\varphi = 10^{-3}$, изменениях концентрации. Однако, для слабоконцентрированных жидкостей (φ порядка 10^{-1} – 10^{-3} об. %), изменение концентрации дисперсной фазы вблизи электрода $\Delta\varphi$ может достигать значения порядка 10 и даже 10^2 .

Поэтому для определения заряда частиц в слабоконцентрированных МЖ был проведен эксперимент по определению изменения экстинкции света при прохождении его через МЖ во внешнем электрическом поле. Данный метод также имеет некоторые трудности. В связи с нестабильностью источников и фотоприемников, интенсивность света,

прошедшего через объем МЖ, непостоянна. Поэтому при малых изменениях экстинкции погрешность измерений может быть сравнимой по величине с измеряемыми значениями. Для уменьшения систематической погрешности выбранного метода исследования, связанной с нестабильностью системы измерений, необходимо предусмотреть в экспериментальной установке возможность одновременной регистрации оптического сигнала в разных частях объема жидкости, а также определить величину светового потока, при которой фотоприемники работают в линейном режиме.

Измерения проводились следующим образом (рис. 1). Параллельный пучок света, пройдя через слой жидкости, падал на 3 одинаковых фотоприемника 2, работающих в линейном режиме. Каждый из фотоприемников был соединен с вольтметром с внутренним сопротивлением 1 МОм. Расстояние между электродами (1 — положительный потенциал, 1а — отрицательный потенциал) ячейки с МЖ $d = 8,5$ мм, расстояние между фотоприемниками — 4 мм, ширина отверстий диафрагм — 0,3 мм. Для получения параллельного светового пучка использовали лазер и систему линз. Расходимость светового пучка, определенная методом теневой проекции, составила $0,3^\circ$. Таким образом, ширина сканируемой области составила $0,4 \pm 0,04$ мм. Фотоприемники были установлены так, чтобы не захватывать предполагаемую область локализации объемного заряда. Для одновременной регистрации выходных сигналов использовали цифровую фотосъемку в режиме — три последовательных кадра. Показания всех вольтметров усредняли по показаниям «первого» вольтметра, регистрирующего сигнал вблизи электрода с положительным потенциалом. Измерения проводили в течение 60 мин. с интервалом 5 мин. Относительная ошибка измерений составила 4 %.

Рассмотрим модель МЖ малой объемной концентрации (φ порядка 10^{-2} об. %). Данная концентрация выбрана для того, чтобы при интерпретации экспериментальных результатов было возможно не учитывать взаимодействие частиц между собой. Будем считать,

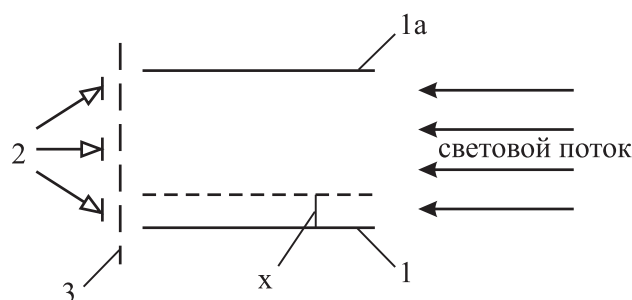


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (вид сверху):
1 — электрод (+); 1a — электрод (–); 2 — фотоприемники; 3 — диафрагмы; $x = 0,5$ мм

что все коллоидные частицы имеют форму шара радиусом $50 \text{ \AA}$ и хаотично распределены по объему. Пусть все частицы заряжены, для определенности положительным зарядом, равным заряду электрона. В однородном электрическом поле напряженности E все частицы будут двигаться к противоположно заряженному электроду с постоянной систематической скоростью $v_c = qE/6\pi\eta r = 10^{-5} \text{ м/с}$ (здесь r — радиус частицы, $\eta = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ — вязкость МЖ, $E = U/d = 10^4 \text{ В/м}$ — напряженность поля в ячейке). Вследствие движения частиц от электрода, при условии их прилипания к электроду 1a, без перезарядки на нем, на расстоянии $x = 0,5$ мм от электрода 1 через 50 с должно наблюдаться уменьшение экстинкции. А через 10 мин. — уменьшение экстинкции и в середине ячейки. Если же частицы заряжены как положительно, так и отрицательно, то за время порядка 20 мин. уменьшение экстинкции будет наблюдаться только в середине ячейки.

Таким образом, посредством одновременных измерений интенсивности света, прошедшего через середину ячейки и область, расположенную вблизи электродов было проведено исследование изменения экстинкции света в МЖ в электрическом поле.

Результаты измерений для напряжения на электродах $U = 150 \text{ В}$ представлены на рис. 2. Измерения также проводились для напряжений на электродах 10, 30, 50 и 200 В. Как видно из графиков, относительное изменение интенсивности проходящего света не превышало 10 %.

Таким образом, в пределах ошибки измерений, не обнаружено изменения экстинкции при помещении МЖ в электрическое поле. Полученные результаты позволяют считать, что средний заряд частиц дисперсной фазы в объеме жидкости, не включающем область локализации объемного заряда, менее 0,1 за-

ряда электрона. Слои высококонцентрированной жидкости (φ порядка 30 об. %) вблизи электродов образуются из частиц, находящихся в области локализации объемного гетерозаряда.

2. Определения заряда коллоидной частицы по магнитноседиментационному потенциалу

Метод экстинкции не применим для концентрированных (φ больше 10^{-1} об. %) магнитных жидкостей. Но, в случае наличия заряда у частицы, при помещении электрофоретической ячейки в неоднородное магнитное поле в следствие магнитофореза между электродами должен возникать магнитоседиментационный потенциал [8].

Рассмотрим жидкую систему (магнитную жидкость, магнитную эмульсию) с N компонентами, из которых k несут электрические заряды z_α ($\alpha = 1, 2, 3, \dots$), а остальные $N - k$ являются нейтральными [9]. Температуру и концентрацию будем считать постоянными, вязкими явлениями пренебрежем.

В многокомпонентных заряженных системах интенсивность источника энтропии дается выражением [9] (для $T = \text{const}$, $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}$)

$$\sigma = \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \sum_1^N \mathbf{J}_\alpha^a \left\{ \text{grad } \mu_\alpha - z_\alpha \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{u}^a \mathbf{B}] \right) \right\}, \quad (2.1)$$

s — энтропия, отнесенная к единице объема, $\mathbf{J}_\alpha^a$ — поток α -компонента, μ_α — химический потенциал α -компонента: $\mu_\alpha = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial M_\alpha} \right|_{T, c, H, \rho}$; Φ — термодинамический потенциал системы, M_α — масса α -компонента, $\mathbf{B}$ — индукция магнитного поля, c — скорость света. Считаем,

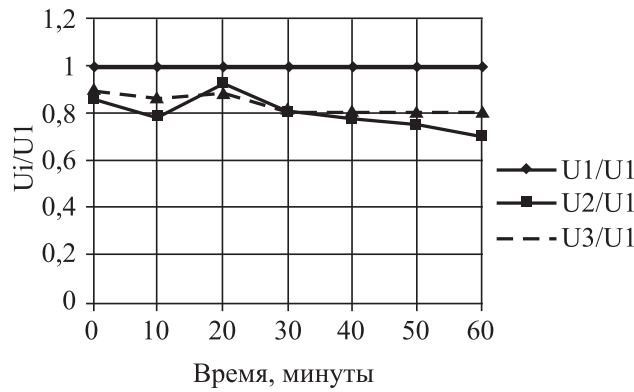


Рис. 2. Относительное изменение интенсивности света, прошедшего через объем МЖ в зависимости от времени, при напряжении на ячейке 150 В

что намагничиваются только коллоидные частицы, скорость движения системы $u^a \ll c$.

Из соотношений Эйлера и тождества Гиббса [8], считая магнитную восприимчивость среды, не зависящей от поля — $M = \chi H$, получим:

$$(\text{grad } \mu_\alpha)_{T, c_i} = v_\alpha \text{grad } p - \frac{\chi}{2\rho} \text{grad } H^2 \quad (2.2)$$

c_i — концентрация i -компонентов, p — давление.

В качестве скорости системы отсчета выберем, так называемую, среднюю объемную скорость, которую для жидкой системы считаем пренебрежимо малой

$$\mathbf{u}^a = \mathbf{u}^0 = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} \text{ и } \mathbf{J}_{\alpha}^a = \mathbf{J}_{\alpha}^0 = \rho_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}, \quad (2.3)$$

где $\vec{u}_{\alpha}$ — скорость α -компонента ($\alpha = 1, 2, \dots, N$).

При этих условиях (2.1) можно записать

$$T\sigma = \mathbf{I}\mathbf{E} + \mathbf{J} \frac{\chi}{2\rho} \text{grad } H^2, \quad (2.4)$$

где $\mathbf{I} = \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha}^0 = \sum_{\alpha=1}^k \rho_{\alpha} z_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}$ — есть плотность электрического тока и

$$\mathbf{J} = \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{J}_{\alpha}^0 = \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha} = \rho \mathbf{u}. \quad (2.5)$$

$\rho_{\alpha} = c_{\alpha} \rho$, где c_{α} — объемная концентрация α -компонента, ρ — плотность коллоида, $\mathbf{J}$ — полный поток массы. Используя (2.3), можно исключить суммирование по одному компоненту

$$\mathbf{J} = \sum_{\alpha=1}^{N-1} \left(1 - \frac{u_{\alpha}}{u_N}\right) \rho_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}. \quad (2.6)$$

Рассмотрим электрически нейтральную коллоидную систему, состоящую из 4-х компонентов ($N = 4$), из которых три несут заряды. Магнитные частицы (первый компонент) всегда гораздо больше, чем частицы других компонентов. Второй и третий компоненты представляют собой электрически заряженные ионы. Четвертый компонент — нейтральный растворитель. Для такой системы (2.6) записывается следующим образом:

$$\mathbf{J} = \sum_1^3 \left(1 - \frac{u_{\alpha}}{u_4}\right) \rho_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}. \quad (2.7)$$

Как правило, множители $\left(1 - \frac{u_{\alpha}}{u_4}\right)$ оказываются величинами порядка 1, кроме того, ни при каких условиях $\mathbf{u}_1$ коллоида не может быть значительно меньше $\vec{u}_2$ и $\vec{u}_3$. Следовательно, вторым и третьим членами в (2.7) можно пренебречь и считать, что в магнитном поле движутся только частицы коллоидного магнетика. Тогда имеем

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1^0 \left(1 - \frac{u_1}{u_4}\right) \quad (2.8)$$

и для интенсивности источника энтропии получаем

$$T\sigma = \mathbf{I}\mathbf{E} + \mathbf{J}_1^0 \left(1 - \frac{u_1}{u_4}\right) \frac{\chi}{2\rho} \text{grad } H^2. \quad (2.9)$$

Если пренебречь поперечными эффектами, то феноменологические уравнения для потоков, связывающие их с термодинамическими силами, принимают вид

$$\mathbf{I} = R^{-1} \mathbf{E} + G \left(1 - \frac{u_1}{u_4}\right) \frac{\chi}{2\rho} \text{grad } H^2, \quad (2.10)$$

$$\mathbf{J}_1^0 = \rho_1 M_1 v_e \mathbf{E} + \rho_1 M_1 v_s \left(1 - \frac{u_1}{u_4}\right) \frac{\chi}{2\rho} \text{grad } H^2. \quad (2.11)$$

Здесь R — электрическое сопротивление раствора, G — магнитоседиментационный ток на единицу сил магнитного поля, приводящего в движение частицы, v_e — электрофоретическая подвижность коллоида, v_s — подвижность частиц ферромагнетика в неоднородном магнитном поле. Между этими коэффициентами может быть записано в соответствии с соотношением Онсагера

$$G = \rho_1 M_1 v_e. \quad (2.12)$$

Если измерить магнитоседиментационный потенциал, который можно определить как электрическое поле при $\frac{\chi}{2\rho} \text{grad } H^2$, равном единице в стационарном состоянии, этот потенциал

$$2\rho \mathbf{E} = -G \left(1 - \frac{u_1}{u_4}\right) R \chi \text{grad } H^2. \quad (2.13)$$

Применяя соотношение Онсагера (2.12), можно выразить магнитоседиментационный потенциал через электрофоретическую подвижность коллоида

$$\begin{aligned} (2\rho \mathbf{E})_{I=0} &= \\ &= \rho_1 M_1 v_e \left(1 - \frac{u_1}{u_4}\right) R \chi \text{grad } H^2. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Из соотношения (2.14) следует, что в коллоиде, содержащем заряженные частицы, в неоднородном магнитном поле возникает электрическое поле $\mathbf{E}$, которое меняет знак при изменении направления градиента H^2 , направление электрического поля зависит от знака заряда коллоидной частицы. Известно, что измерение напряженности поля $\mathbf{E}$ в жидкости связано с большими трудностями вследствие плохо контролируемой поляризации электродов, кроме этого, соотношение (2.14) получено с многими упрощающими предположениями, поэтому в эксперименте следует ожидать только подтверждения появления разности потенциалов между электродами, помещенными в магнитную жидкость в неоднородном поле, и изменения этой разности при изменении $\text{grad } H^2$. Кроме этого, экспериментальной проверке поддается предсказуемый формулой (2.14) знак разности потенциалов между электродами в зависимости от направления движения коллоидных частиц в неоднородном

магнитном поле, если известен знак заряда частицы, который можно определить по наблюдению их движения в электрическом поле известного направления.

Для экспериментальной проверки необходимо плоскопараллельную ячейку с МЖ поместить в однородное магнитное поле напряженностью порядка 10^5 А/м таким образом, чтобы направление магнитного поля было параллельно плоскости электродов. Расстояние между электродами $d = 3$ см. Неоднородность магнитного поля создают с помощью луженых стальных стержней диаметром 1 мм, которые напаиваются на один из электродов перпендикулярно направлению внешнего магнитного поля. Электроды ячейки замыкают на гальванометр. При наличии заряда у частиц магнетита гальванометр должен показать возникновение э.д.с. Эксперимент показал, что в поле с максимальным значением градиента H^2 порядка 10^{10} – 10^{13} А²/м³ э.д.с. не обнаружена.

Заключение

Таким образом, основываясь на результатах двух независимых экспериментов, можно утверждать, что частицы дисперсной фазы МЖ типа «магнетит в керосине» с олеиновой кислотой в роли ПАВ в объеме жидкости, в основном, не заряжены. Частицы приобретают заряд, только попадая в область локализации объемного заряда. Механизм проводимости в рассмотренных жидкостях ионный.

Литература

1. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 327 с.
2. Жакин А.И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках // УФН. 2003. Т. 173. № 1. С. 51–68.
3. Бутенко А.А., Ларионов Ю.А., Никитин Л.В., Тулинов А.А., Чеканов В.В. Оптическая и магнитная интерференция в тонком прозрачном электроде, граничащем с магнитной жидкостью // Известия АН СССР. Физика. 1991. Т. 55. № 6. С. 1141 – 1145.
4. Духин С.С., Эстрела-Льопис В.Р., Жолковский Э.К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. Киев: Наук. думка, 1985. 288 с.
5. Чеканов В.В., Бондаренко Е.А. Локализация объемного заряда в магнитной жидкости вблизи проводящей поверхности // Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей: Сб. докладов VII Международной научной конференции. СПб., 2003. С. 286–290.

-
6. Чеканов В.В., Бондаренко Е.А., Дискаева Е.Н. Изучение приэлектродного слоя магнитной жидкости по поляризации отраженного света // Магнитные жидкости: Сб. научных трудов 11-й Международной Плесской конференции. Иваново: ИГЭУ, 2004. С. 156–162.
 7. Ерин К.В. Об исследовании приэлектродных слоев магнитных коллоидов методом магнитного двойного лучепреломления // Университетская наука — региону: Материалы 51-й научно-методической конференции преподавателей и студентов СГУ. Ставрополь: СГУ. 2006. С. 150–153.
 8. Чеканов В.В., Кандаурова Н.В., Бондаренко Е.А. Магнитоседиментационный потенциал в коллоидном магнетике // Вестник Ставропольского государственного университета, 2004. № 38. С. 85–87.
 9. Де-Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
-

Статья поступила 1 августа 2006 г.
Ставропольский государственный университет
© Бондаренко Е. А., 2006