

# Анизотропия проводимости магнитной жидкости В ПОСТОЯННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

\* А. Е. Кузько<sup>а</sup>, \*\* В. С. Чеканов<sup>б,с</sup>

<sup>а</sup>Юго-Западный государственный университет, г. Курск, 305040, Россия, \* e-mail: [kuzko@mail.ru](mailto:kuzko@mail.ru)

<sup>б</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (филиал), г. Ставрополь, 355035, Россия

<sup>с</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь, 355017, Россия,

\*\* e-mail: [oranjejam@mail.ru](mailto:oranjejam@mail.ru)

Поступила 19.07.2019

После доработки 29.11.2019

Принята к публикации 16.12.2019

Исследована электропроводность магнитной жидкости (МЖ) типа «магнетит в керосине», стабилизированной олеиновой кислотой, во внешнем магнитном поле. Анализ вольт-амперных характеристик при скрещенных под различными углами электрическом и магнитном полях продемонстрировал изменение проводимости МЖ, причем при одинаковой ориентации полей проводимость максимальна, а при ортогональной – минимальна. Изучение изменения поверхностной структуры электродов показало, что существенный вклад в анизотропию проводимости оказывают контактные поверхностные процессы.

**Ключевые слова:** электропроводность, магнитная жидкость, подвижность, диссоциация, рекомбинация, электрогидродинамика, электрохимическая инжекция

УДК 537.58

DOI: 10.5281/zenodo.3747831

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования электропроводности магнитной жидкости (МЖ) связана с тем, что в МЖ при наличии внешнего магнитного поля наблюдается анизотропия проводимости, которая обуславливается наличием магнитных частиц, стабилизированных олеиновой кислотой (ОК), с молекулой следующей структуры [1, 2]:



Наличие двойной связи и электроотрицательной головки объясняет высокую химическую активность ОК, приводящей к объемной и контактной ионизации МЖ. Это ведет к тому, что электропроводность МЖ складывается из ионов, образующихся в объеме и на поверхностях электродов. Причем в электродной ионизации основную роль играют магнитные частицы (МЧ), что с учетом рекомбинационных взаимодействий ионов приводит к довольно сложной картине электропроводности.

В данной работе публикуются результаты исследований электропроводности магнитной жидкости типа «магнетит в керосине» при скрещенных под различными углами электрическом и магнитном полях.

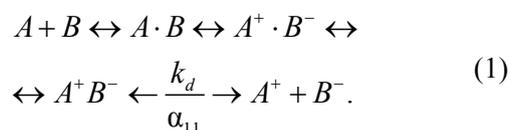
## МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В научной литературе высокоомные жидкости с проводимостью менее  $10^{-11}$  Ом/см принято называть жидкими диэлектриками [3–5], а неводные электролиты с точки зрения проводи-

мости – слабыми [6–9]. Нельзя путать эти два термина. Так, слабые электролиты не выдерживают высоковольтные поля, тогда как в жидких диэлектриках пробойные напряженности достигают десятки кВ/см. Тем не менее по механизму электропроводности эти жидкости имеют много общего. Именно это обстоятельство положено в основу современной теории электропроводности жидких диэлектриков, разработанной в работах Жакина А.И. [10–16].

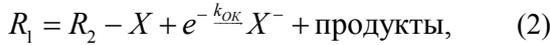
Так как несущая жидкость в исследуемой МЖ (керосин) относится к жидким диэлектрикам, то для объяснения эффектов электропроводности МЖ можно исходить из основных положений теории Жакина А.И.

При наличии электроноакцепторных групп типа  $R-B$ , где  $R$  – радикал;  $B$  – электроноакцептор, объемная ионизация жидкого диэлектрика схематически представляется в виде [10–13]:



Здесь  $A$ ,  $B$  – молекулы несущей жидкости (жидкого диэлектрика) и электроноакцептора;  $A \cdot B$  – молекулярный комплекс;  $A^+ \cdot B^-$  – контактная ионная пара;  $A^+ B^-$  – рыхлая ионная пара;  $A^+$ ,  $B^-$  – свободные ионы, обуславливающие проводимость жидкого диэлектрика;  $k_d$  – константа скорости диссоциации ионных пар  $A^+ B^-$ ;  $\alpha_{11}$  – коэффициент рекомбинации моноионов  $A^+$ ,  $B^-$ . Такой механизм электропроводности в инженерных приложениях часто называют примесным, а в научной литературе – диссоциационным.

Второй тип проводимости обусловлен контактными ионизационными процессами на поверхностях электродов, называемыми в электрохимии электродными процессами (электродными актами). В физической литературе контактную генерацию часто называют электрохимической инъекцией [14, 15]. Разберем подробнее процесс электрохимической инъекции на примере взаимодействия молекулы ОК с катодом. В силу высокой химической активности двойной связи вида  $R_1 = R_2$  ( $R_1, R_2$  – углеводородные радикалы) молекулу ОК можно записать так:  $R_1 = R_2 - X$ , где  $X$  – головка ОК. Так как  $X$  является электроотрицательной группой, способной присоединять электрон, а в электрохимическом процессе наиболее вероятно рвется двойная связь, поэтому электрохимическую инъекцию зарядов на катоде можно схематически представить в виде:



где  $X^-$  – электроотрицательная группа с захваченным с поверхности металла электроном  $e^-$  в ходе электрохимического акта;  $k_{OK}$  – константа скорости электрохимической реакции (2).

Примесные  $A^+$ ,  $B^-$  и инжектируемые  $X^-$  ионы рекомбинируют с образованием ионных пар  $A^+B^-$ ,  $A^+X^-$ , что приводит к довольно сложной структуре распределения ионов вблизи электродов. Рассмотрим подробнее важный случай слабой инъекции ионов  $X^-$ , когда их концентрация  $n_4$  значительно меньше концентраций примесных ионов  $n_1$  (ионы  $A^+$ ),  $n_2$  (ионы  $B^-$ ):  $n_4 \ll n_1, n_2$ . С учетом реальной шероховатой структуры поверхности электрода распределение напряженности электрического поля  $E$  и концентраций примесных ионов  $n_1, n_2$ , при слабой инъекции имеет вид [14] (рис. 1). Вблизи микровыступов локальная напряженность поля  $E_{loc}$  значительно больше средней напряженности  $E_s$ , вычисляемой на расстоянии от шероховатого электрода порядка 10 калибров размера шероховатости  $E_{loc} = \beta E_s$ , где  $\beta$  – коэффициент локального усиления электрического поля на шероховатости, имеющий порядок  $10^2-10^3$  (см. [14] и ссылки в этой работе). Отметим, что этот факт важен для рассмотрения условий прохождения электрохимической инъекции зарядов на поверхности электродов по схеме (2). Далее из рис. 1 видно, что вблизи электрода повышается концентрация зарядов полярности, противоположной полярности электродов (гетерозарядов), а концентрация примесных зарядов полярности электрода (гомозарядов) уменьшается. Это приводит к тому, что напряженность электрического поля вблизи электрода возрастает до среднего

значения  $E_s$ , а по мере приближения к шероховатому электроду становится неоднородной, резко усиливаясь на микронеоднородностях до величин  $E_{loc}$ .

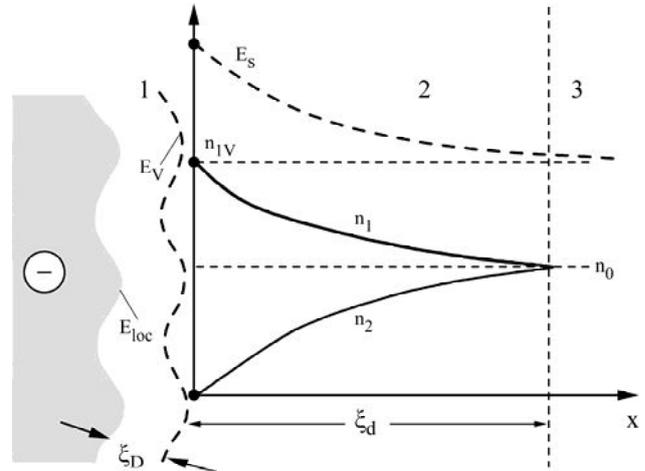


Рис. 1. Распределение напряженности электрического поля  $E$  и концентраций примесных ионов  $n_1, n_2$  при слабой инъекции вблизи электрода.

Описанная ионная приэлектродная структура имеет довольно прозрачное физическое объяснение. Действительно, гетерозаряды, мигрируя к электроду, накапливаются на нем, а примесные гомозаряды отталкиваются от электрода. В результате напряженность электрического поля повышается вблизи электрода. Далее в области неоднородности распределения примесных ионов нарушается равновесие реакций диссоциации-рекомбинации, поэтому указанную область неоднородности называют неравновесным слоем [14] (зона неравновесности), толщину которого обозначают как  $\xi_d$ . В силу конечной скорости разрядки гетерозарядов на поверхности электрода происходит их накопление в узком диффузионном слое, толщину которого обозначают как  $\xi_D$ . За пределами неравновесного слоя реакция диссоциации-рекомбинации находится в равновесии, то есть  $n_1 = n_2 = n_0$ , при этом напряженность электрического поля на границе неравновесного слоя равна  $E_0$ . В этой области имеется омическая проводимость с постоянным коэффициентом электропроводности:

$$\sigma = e(b_1 + b_2)n_0, \quad (3)$$

где  $b_1, b_2$  – подвижности ионов  $A^+, B^-$  соответственно.

Вычисления показывают, что толщины  $\xi_d, \xi_D$  определяются выражениями:

$$\xi_D = \frac{\Phi_0}{E_s}, \quad \Phi_0 = \frac{k_B T}{e}, \quad (4)$$

$$\xi_d = \frac{\varepsilon E_0}{en_0}, \quad en_0 = \frac{\sigma}{b_1 + b_2}, \quad (5)$$

где  $k_B$ ,  $T$  – постоянная Больцмана и абсолютная температура соответственно, величину  $\varphi_0$  часто называют специфическим потенциалом.

Простые оценки демонстрируют, что при комнатных температурах, проводимостях  $\sigma = 10^{-12}$  Ом/см и типичных  $b_1 \approx b_2 = 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/(В·с) при напряженностях поля порядка  $E_0 = 1$  кВ/см имеют место следующие оценки:

$$\xi_D = \frac{\varphi_0}{E_s} = \frac{0,026}{10^5} = 260 \text{ нм}, \quad \xi_d = 0,3 \text{ мм}. \quad (6)$$

Причем с ростом напряженности электрического поля толщина диффузионного слоя уменьшается, а толщина неравновесного слоя, наоборот, увеличивается. Эти оценки показывают, что толщины диффузионного слоя значительно больше типичных размеров магнитных частиц ( $\sim 10$  нм). Так как в этой области существенную роль играют адсорбционные силы типа сил изображения, то кинетика магнитных частиц в приэлектродных областях довольно сложная и требует отдельного рассмотрения.

Разработка диссоциационно-инжекционной теории электропроводности жидких диэлектриков была инициирована в основном исследованиями в области электрогидродинамических (ЭГД) течений [17–22]. Однако оказалось, что и в МЖ имеют место подобные закономерности. Например, в работах [23–25] весьма тонкими оптическими методами была доказана не только справедливость ионной приэлектродной структуры, изображенной на рис. 1, но и наличие электродных ионизационных процессов, а также индуцирование у магнитной частицы наведенного электрического дипольного момента электрическим полем.

В результате диполо- и электрофореза частицы движутся к электродам. При контакте магнитной частицы с поверхностью электрода происходит электрохимический акт молекул олеиновой кислоты, окружающих частицу, с электродом, например с катодом. В результате реакции высвобождаются ионы, заряжающие приэлектродный слой магнитных частиц.

При некотором критическом значении напряженности в приэлектродной области формируется ионная волна, которая генерирует ЭГД–течение в МЖ. Процесс срыва заряженного плотного слоя магнитных частиц чередуется с образованием незаряженного слоя, ионизационным электрохимическим процессом и вновь срывом заряженного плотного слоя. Так развиваются автоволны в тонких приэлектродных слоях магнитной жидкости [26–28].

## ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ И ЭЛЕКТРООЧИСТКА МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

Измерительная ячейка представляет собой плоский конденсатор с межэлектродным расстоянием 3 мм и размерами электродов  $15 \times 38$  мм<sup>2</sup>. Электроды были изготовлены двух типов: медные и титановые. Такой выбор обусловлен тем, что медь обладает высокой химической активностью, тогда как титановые электроды индифферентны по отношению к электрохимическим реакциям. Блок-схема установки для измерения вольт-амперной характеристики (ВАХ) исследуемого образца в скрещенных электрическом и магнитном полях приведена на рис. 2.

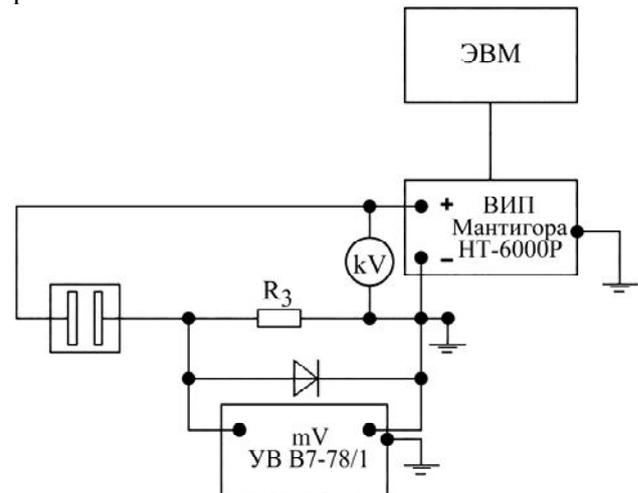


Рис. 2. Блок-схема установки.

Измерительная ячейка устанавливается между полюсными наконечниками магнита таким образом, чтобы в первоначальном положении вектор напряженности электрического поля и вектор индукции магнитного поля находились в сонаправленном положении. С помощью вращающейся станины постоянного магнита (с однородным магнитным полем напряженностью  $H = 100$  кА/м в пределах ячейки), на которой нанесены точные отметки с обозначением углов и начала системы отсчета, осуществлялось изменение угла поворота магнитного поля относительно электрического поля, создаваемого между электродами.

На электродах, в зависимости от эксперимента, задается разность потенциалов с помощью прикладного программного обеспечения высоковольтного источника питания Мантигора НТ-6000Р. Выходной сигнал снимается универсальным вольтметром Акип В7-78/1 на внешнем сопротивлении номиналом 2,7 кОм и в дальнейшем пересчитывается в силу и плотность тока.

Чтобы исключить влияние примесных ионов на проводимость среды проводилась электроочистка среды и электродов. Измерительная ячейка заполнялась керосином, на основе

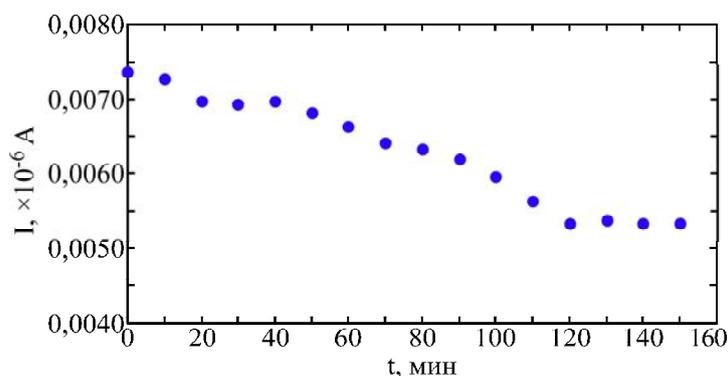


Рис. 3. АВХ керосина.

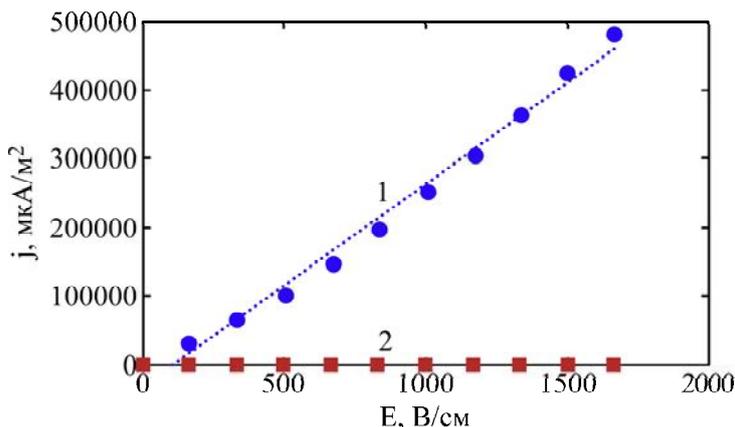


Рис. 4. Измерение ВАХ: 1 – МЖ; 2 – керосин.

которого синтезирована исследуемая МЖ. При проведении эксперимента по измерению ампер-временных характеристик (АВХ) и вольт-амперных характеристик использовалась приборная база без магнитного поля.

При прохождении электрического тока анод (А) – среда (Ср) – катод (К) в низковольтном режиме (измерения проводились при температуре  $T = 22^\circ\text{C}$  и напряжении 300 В) снимались АВХ с шагом 10 мин. В керосине отмечалось падение тока, что могло свидетельствовать об очищении среды от примесных ионов (рис. 3).

После установления тока снимались ВАХ керосина, по которым рассчитывалась проводимость. Измерения проводились при изменении напряжения от 50 до 500 В с интервалом в 50 В. Аналогичная процедура осуществлялась с МЖ. Результаты измерения ВАХ керосина и МЖ представлены на рис. 4.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ПРОВОДИМОСТИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В СКРЕЩЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

Из физических соображений следует, что влияние магнитного поля на проводимость может проявляться только при электрохимической генерации зарядов. Действительно, магнитное поле на заряды не действует, а ориентация МЖ на их электропроводные свойства не влияет. Для доказательства этого положения

естественно использовать химически активные электроды, поэтому в экспериментах использовались медные. Эксперименты проводились по следующей схеме. Устанавливалось постоянное напряжение на электродах, а затем измерялся ток при различных ориентациях ячейки относительно постоянного направления вектора магнитной индукции внешнего магнитного поля. Ясно, что при этом изменялось магнитное поле внутри ячейки за счет изменения размагничивающего фактора. Однако на данном этапе исследований это не принималось во внимание, так как целью исследований было выяснение влияния магнитного поля на каталитическую активность электродов при электрохимической инжекции зарядов в МЖ. Графики полученных зависимостей при разных значениях напряжений на электродах имеют схожий вид и представлены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что максимальные токи имеют место при малых углах или при  $180^\circ$ , то есть когда векторы напряженности электрического поля и магнитной индукции внешнего поля параллельны  $\vec{E} \uparrow \uparrow \vec{B}$ , либо антипараллельны  $\vec{E} \uparrow \downarrow \vec{B}$ . При углах  $90^\circ$  и  $270^\circ$ , когда векторы перпендикулярны  $\vec{E} \perp \vec{B}$ , ток резко уменьшается, причем уменьшение тем больше, чем больше напряжение на электродах. Например, при напряжении 500 В уменьшение тока составляет порядка 40%, а при 700 В – порядка 50%.

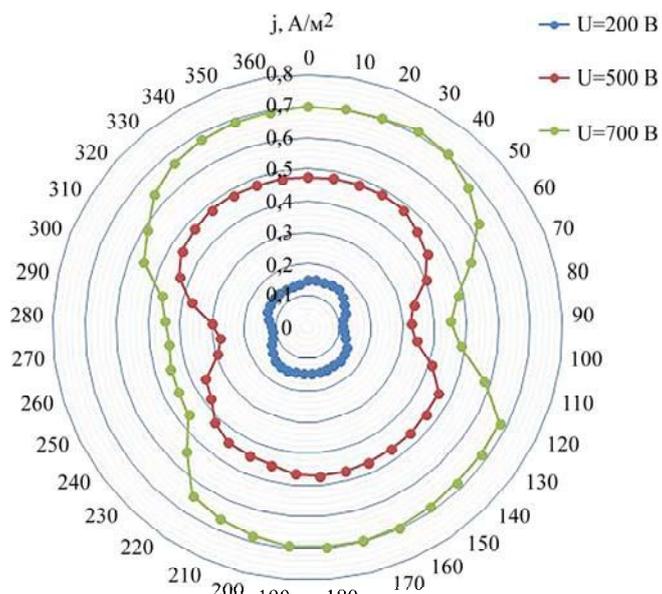


Рис. 5. Зависимость плотности тока МЖ от угла поворота магнитного поля.

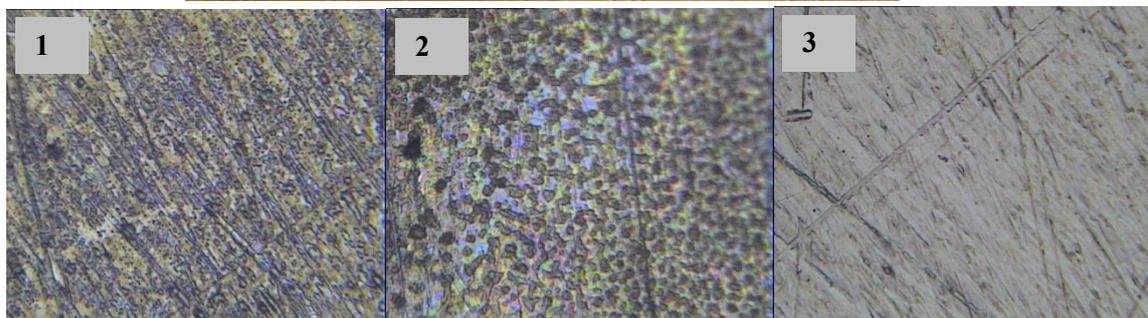
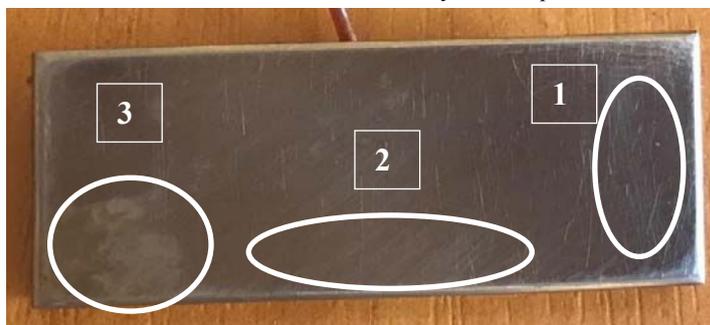


Рис. 6. Выделения на поверхности катода: 1 – область без выделений; 2, 3 – участки активной электрохимической инъекции зарядов.

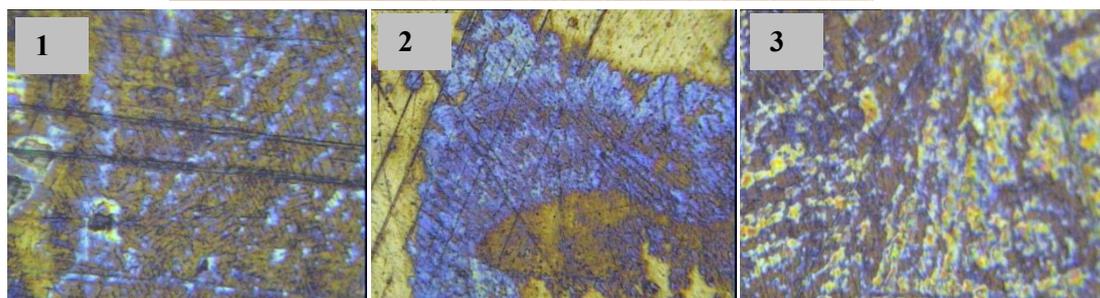


Рис. 7. Выделения на поверхности анода.

Отметим, что влияние магнитного поля на анизотропию проводимости МЖ отмечалось в работах [29, 30]. Здесь мы существенно дополняем эти наблюдения за счет установления зависимости тока от направления магнитного поля при различных напряжениях, а также даем трактовку этого эффекта (см. следующий раздел).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

Наличие электрохимических процессов на медных электродах устанавливалось по наличию продуктов реакций на их поверхностях. Поверхности исследовались с помощью конфокального микроскопа при увеличении  $\times 2830$  раз. Результаты исследований представлены на рис. 6 и 7.

На рис. 6 показаны фото выделений на катоде. Видно, что выделения неравномерные. На некоторых участках катода выделений нет (участок 1), на них наблюдаются лишь риски, оставшиеся после полировки. Наблюдаются участки со слабыми (2) и сильными (3) выделениями. Причем выделения продуктов реакций происходят довольно упорядоченными пятнами (участок 3), что свидетельствует о наличии на поверхности меди при отрицательной поляризации упорядоченных реакционных центров.

Наиболее интенсивно наблюдались выделения на поверхности анода (рис. 7).

В заключение отметим, что на поверхности титановых электродов в силу их индифферентности имелись незначительные выделения, которые обуславливаются в основном физической адсорбцией МЧ и примесной компонентой [31].

Для объяснения подобной каталитической активности медного анода необходимы дополнительные исследования химического состава выделений как на катоде, так и аноде, что представляет собой объект дальнейших исследований. Один из механизмов подобной каталитической активности медного анода может быть связан с тем, что на аноде происходит не только ионизация электрохимической инъекции, но и интенсивная реакция разрядки отрицательных ионов, инжектируемых катодом. Кроме влияния магнитного поля на электрохимические процессы, магнитном поле может влиять на прохождение тока в объеме МЖ. Действительно, в магнитном поле МЧ образуют цепочки, что существенно влияет на прохождение ионов в объеме МЖ. Для выяснения вклада каждого из

указанных процессов необходимо провести дополнительные исследования.

### ВЫВОДЫ

1. Электропроводные эффекты в магнитных жидкостях имеют те же закономерности, что и в жидких диэлектриках. Процессы проводимости усложняются наличием дисперсных частиц и присутствием молекул олеиновой кислоты.

2. Анизотропия электропроводности МЖ обусловлена влиянием магнитного поля на МЧ. Это влияние обусловлено двумя факторами. Первый – это изменение ориентации МЧ, адсорбированных на поверхностях электродов, которые учувствуют в контактной ионизации МЖ. Второй – образование цепочек из МЧ, что резко изменяет условие токопереноса ионов в объеме МЖ.

3. На поверхности медного анода электрохимические процессы происходят более интенсивно, чем на катоде. Каталитическая активность анода обуславливается не только контактной генерацией зарядов, но и процессами разрядки.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 3.5385.2017/8.9 по проекту «Экспериментальное исследование и математическое моделирование межфазных и приповерхностных явлений в тонкой пленке наноструктурированной магнитной жидкости» Российского технологического университета (МИРЭА).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шлиомис М.И. *УФН*. 1974, **112**(3), 427–457.
2. Такетоми С., Тикадзуми С. *Магнитные жидкости*. М.: Мир, 1993. 272 с.
3. Сканава Г.И. *Физика диэлектриков: область слабых полей*. М.: Физматгиз, 1949. 500 с.
4. Сканава Г.И. *Физика диэлектриков: область сильных полей*. М.: Физматгиз, 1958. 907 с.
5. Адамчевский И. *Электрическая проводимость жидких диэлектриков*. Л.: Энергия, 1972. 149 с.
6. Семенченко В. *Физическая химия растворов*. М.; Л.: Гостехиздат, 1941. 344 с.
7. Onsager L.J. Deviation from Ohm's Law in Weak Electrolytes. *Chem Phys.*, 1934, (2), 599–615.
8. Киреев В.А. *Курс физической химии*. М.: Химия, 1975. 775 с.
9. Измайлов Н.А. *Электрохимия растворов*. М.: Химия, 1976. 575 с.
10. Жакин А.И. Электрогидродинамика многокомпонентных диэлектрических жидкостей. *Вестник ХГУ. Математика, механика и вопросы управления*. 1983, (241), 3–23.

11. *Electrohydrodynamics. CISM Courses and Lectures.* № 380. Undine. Italy, 1998. 363 p.
12. Zhakin A.I. *Electrohydrodynamics: Basic Concepts, Problems and Applications.* Kursk: University press, 1998. 132 c.
13. Жакин А.И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках. *УФН.* 2003, **173**(1), 51–68.
14. Жакин А.И. *УФН.* 2006, **186**(3), 289–310.
15. Жакин А.И. *УФН.* 2012, **182**(5), 495–520.
16. Жакин А.И. *ЭОМ.* 2015, **51**(4), 49–60.
17. Жакин А.И. *Магнитная гидродинамика.* 1982, (2), 70–78.
18. Федоненко А.И., Жакин А.И. *Магнитная гидродинамика.* 1982, (3), 74–78.
19. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. *Электроконвекция и теплообмен.* Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
20. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. *Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках.* Л.: ЛГУ, 1989. 174 с.
21. Стишков Ю.К., Чирков В.А. *ЖТФ.* 2005, **75**(5), 46–51.
22. Жакин А.И., Кузько А.Е. *Известия РАН. Механика жидкости и газа.* 2013, (3), 31–42.
23. Ерин К.В. *Коллоидный журнал.* 2008, **70**(4), 471–476.
24. Ерин К.В. *Коллоидный журнал.* 2010, **72**(4), 1–5.
25. Ерин К.В. *ЭОМ.* 2015, **51**(1), 99–104.
26. Чеканов В.В., Бондаренко Е.А. *Вестник Ставропольского государственного университета.* 2003, (34), 31–34.
27. Chekanov V.V., Kandaurova N.V., Chekanov V.S. *J Magn Magn Mater.* 2017, (431), 38–41.
28. Chekanov V.V., Kandaurova N.V., Chekanov V.S. *J Mol Liq.* 2018, **272**, 828–833.
29. Фертман В.Е., Гордеев Г.М., Матусевич Н.П., Ржевская С.П. *Физические свойства магнитных жидкостей.* Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983, с. 98–693.
30. Диканский Ю.И., Вегера Ж.Г., Смерек Ю.Л., Аксенов А.В. *Нанотехника.* 2009, (18), 20–24.
31. Жакин А.И., Кузько А.Е. *Сборник докладов X Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей».* 25–28 июня СПб.: СОЛЮ, 2012. С. 59–61.

### Summary

The electrical conductivity of a magnetic fluid on kerosene, stabilized by oleic acid, in an external magnetic field is investigated. The analysis of the current-voltage characteristics with electric and magnetic fields crossed at different angles showed a change in the conductivity of the magnetic fluid. With the same orientation of the fields, the conductivity is maximal and for orthogonal field orientation – minimal. The study of changes in the surface structure of the electrodes showed that the contact surface processes make a significant contribution to the conductivity anisotropy.

*Keywords:* conduction, magnetic fluids, mobility, dissociation, recombination, electrodynamics, electrochemical injection