

A K61314. számú OTKA témapályázat zárójelentése

Polidiszperz ferrokolloidok és elektroreológiai folyadékok termodinamikai, szerkezeti, optikai és reológiai tulajdonságainak kísérleti és elméleti vizsgálata

Témavezető

Dr. Szalai István

Pannon Egyetem
Fizika Intézet
Veszprém

2006-2010

A K61314. számú OTKA témapályázat zárójelentése

1. A kutatás főbb adatai

1.1 Cím: Polidiszperz ferrokolloidok és elektroreológiai folyadékok termodinamikai, szerkezeti, optikai és reológiai tulajdonságainak kísérleti és elméleti vizsgálata

1.2 Kollégium: Műszaki és Természettudományok

1.3 OTKA nyilvántartási szám: K61314

1.4 Témavezető:

Név: Dr. Szalai István
Munkahely: Pannon Egyetem, Fizika Intézet
Beosztás: Intézetigazgató, egyetemi docens
Tud. fokozat: a kémiai tudomány kandidátusa

1.5 Kutatóhely: Pannon Egyetem, Fizika Intézet

1.6 A kutatás időtartama: 2006-2010.

1.7 Az OTKA támogatás összege: 9040 eFt

1.8 A kutatás ütemezése

2006) Egy- és kétkomponensű elektoreológiai fluidumok láncosodásának és dielektromos tulajdonságainak számítógépes szimulációs vizsgálata. Dinamikai viszkozitás szimulációja egyensúlyi molekuladinamikai módszerekkel. Polidiszperz ferrofluidum filmek fázisegyensúlyainak Monte Carlo szimulációja. Ferrokolloidok és inverz-ferrokolloidok mágneses tulajdonságainak kísérleti vizsgálata. Elektoreológiai fluidumok viszkozitásának mérésére alkalmas készülék fejlesztése.

2007) Rendezett és rendezetlen elektoreológiai fluidum fázisok dielektromos tulajdonságainak számítása. Mágneses kolloidok fázisegyensúlyainak perturbációelméleti leírása. Sűrűség és részecske orientációs profilok MC szimulációja confined mono- és polidiszperz ferrofluidumokra. Elektoreológiai fluidumok viszkozitásának meghatározása nem-egyensúlyi molekuladinamikai szimulációs módszerrel. Szimulációs és kísérleti viszkozitás mérési eredmények összehasonlítása. Új elektoreológiai fluidumok előállítása.

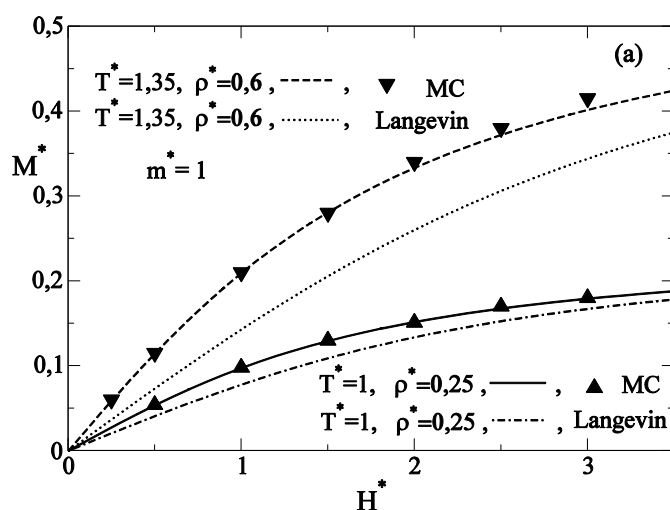
2008) Elektro- és magnetoreológiai fluidumok optikai tulajdonságainak kísérleti vizsgálata. Korrelációs összefüggések megállapítása az optikai és dielektromos tulajdonságok között. Monte Carlo szimulációs vizsgálatok különböző confined geometriákban. Mágneses kolloidok sűrűségfüggő elméleti leírása különböző confined rendszerekben. Lineáris és nemlineáris szuszeptibilitás mérések, ezek elméleti és szimulációs eredményekkel való összehasonlítása. Méréstechnikai fejlesztések.

2009) Mágneses kolloidok sűrűségfüggő elméleti és Monte Carlo szimulációs vizsgálatainak folytatása confined rendszerekre. Az elméleti, szimulációs és kísérleti eredmények alapján a ferrokolloidok leírására szolgáló potenciálmódellek finomítása. Mágneses fluidumok és elektoreológiai folyadékok optikai aktivitásának kísérleti vizsgálata külső elektromos/mágneses térben. Új inverz magnetoreológiai fluidumok előállítása. Szenzorfejlesztési javaslatok.

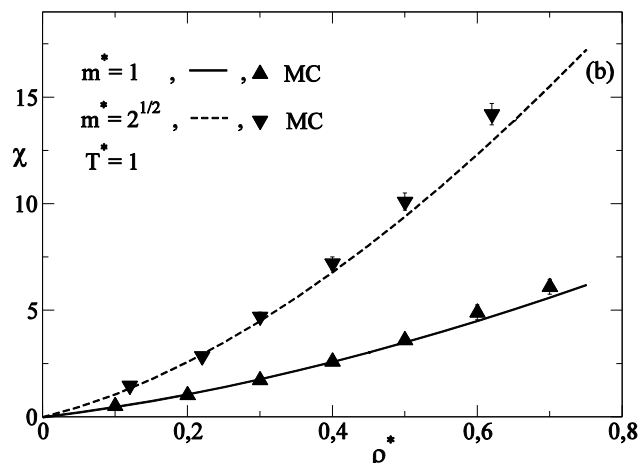
2. A kutatási eredmények ismertetése

2.1 Egy- és többkomponensű ferrofluidumok mágnesezettségének sűrűségfüggő elméleti vizsgálata

A mágneses fluidumok MSA (mean spherical approximation) elméletét referencia fluidumként kezelve a módosított átlagtér-elmélet keretében perturbatív sűrűségfüggő javasoltunk a külső mágneses tér hatásainak leírására [1]. A dipoláris Yukawa fluidum analitikus MSA direkt-korrelációs függvényét felhasználva analitikus összefüggést vezetünk le a fluidum mágnesezettségének külső mágneses térerősség függésére. Hasonlóan analitikus formulát származtattunk a fluidum volumetrikus állapotegyenletére és kémiai potenciáljára. A mágnesezettségre nyert elméleti eredményeinket saját Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva teszteltük, és nagyon jó egyezést kaptunk. Az állapotegyenlet és a kémiai potenciál térfüggésének ismeretében meghatároztuk a dipoláris Yukawa fluidum folyadék-gőz egyensúlyának mágneses térerősség függését. Az elméleti eredményeinket NpT -teszt részecske módszerünkkel meghatározott Monte Carlo szimulációs fázisegyensúlyi adatokkal hasonlítottuk össze, és jó egyezést találtunk. A mágnesezettség térfüggésére nyert elméleti eredményeink kísérleti adatok korrelálására is megfelelőnek mutatkoztak [2]. A többkomponensű dipoláris merevgömbi fluidumok MSA megoldását felhasználva eredményeinket a dipólusmomentumban polidiszperz ferrofluidumokra is kiterjesztettük [3]. A dipoláris Yukawa fluidum mágnesezettségének térerősség függését az 1. ábrán mutatjuk be. A mágneses szuszceptibilitás sűrűség függését a 2. ábrán mutatjuk be.



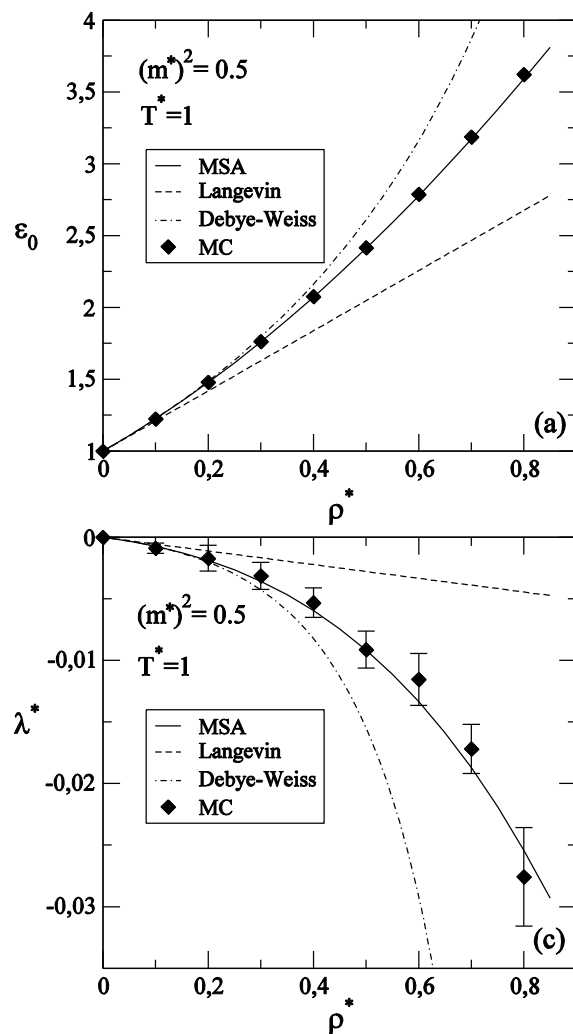
1. ábra: A mágnesezettség térerősség függése. (A folytonos ill. szaggatott vonalak az MSA elmélet alapján származtatott eredményeket jelölik.)



2. ábra: A mágneses szuszceptibilitás sűrűség függése. (A folytonos ill. szaggatott vonalak az MSA elmélet alapján származtatott eredményeket jelölik.)

2.2 Dipoláris fluidumok nemlineáris telítési effektusának leírása

A mágneszettségre vonatkozó elméleti eredményeinket többkomponensű dipoláris merevgömb fluidum elegyekre vonatkozó Monte Carlo szimulációs adatokkal való összehasonlítással teszteltük, és jó egyezést találtunk [3]. A mágneses folyadékok külső mágneses térben való leírása matematikai szempontból ekvivalens az elektrosztatikus dipólusmomentummal rendelkező molekuláris folyadékok külső elektromos térben való leírásával. Ezen analógia alapján a megfelelő mágneszettségi összefüggésekből a molekuláris folyadékok polarizációjának elektromos térerősség függésének leírásához jutottunk [4]. Megmutattuk, hogy az így nyert polarizációs összefüggésből származtatott dielektromos permittivitás dipóluserősség függése Wertheim klasszikus eredményeit adja vissza. Az implicit függvények sorfejtési tételének alkalmazásával analitikus összefüggést vezettünk le a dipoláris fluidumok nemlineáris dielektromos állandójára [4]. Elméleti eredményeinket Monte Carlo szimulációs adatokkal, valamint a Langevin és a Debye-Weiss elméletekkel összehasonlítva teszteltük. Megállapítottuk, hogy az MSA elmélet alapján származtatott egyenletünk mindkét elméletnél pontosabban leírja az általunk nyert Monte Carlo szimulációs adatokat. Elméletünk végső tesztjét a kísérleti eredményekkel való összehasonlítás jelentette. A nemlineáris dielektromos állandó megfelelő skálázásával elértük, hogy ezt az összehasonlítást molekuláris paraméterek illesztése nélkül megtehessek. Eredményeink alapján elmondhatjuk, hogy megfelelő elméleti leírást adtunk a dipoláris folyadékok normális (negatív előjelű) dielektromos telítési effektusára. A 3. ábrán a dipoláris Yukawa fluidum modell alapján számolt elméleti eredményeinket szimulációs adatokkal összehasonlítva mutatjuk be.



3. ábra: A lineáris (a) és a nemlineáris (c) dielektrikus állandók sűrűségfüggése.

2.3 Kétkomponensű dipoláris fluidumok fázisegyensúlyának elektromos térerősség függése

Korábbi munkánk során az eredetileg egykomponensű fluidumokra kidolgozott Ruelle-féle perturbációelméletet kiterjesztettük többkomponensű fluidumok vizsgálatára. Jelen projekt keretében ezt a perturbációelméleti módszert alkalmaztuk kétkomponensű Stockmayer fluidumok folyadék-gőz és folyadék-folyadék fázisegyensúlyának vizsgálatára [5]. Számításaink során a Stockmayer párpotenciál a referencia potenciál, a dipólus – elektromos tér kölcsönhatási energia pedig a perturbáció szerepét játszotta. (Egzakt megoldások hiányában a Stockmayer fluidum szabadenergiáját a Gubbins-Popple-Stell-féle perturbációelmélettel közelítettük, ahol a Lennard-Jones párpotenciál a referencia, a dipólus-dipólus kölcsönhatás pedig a perturbációs potenciál szerepét játszotta.) Számításaink során megmutattuk, hogy állandó hőmérsékleten az elektromos térerősség növelése a kritikus nyomást csökkenti, a megfelelő koncentrációt pedig a polárisabb

komponens felé tolja el. Az egymástól elszeparált folyadék-gőz és folyadék-folyadék egyensúlyi görbéket a külső elektromos térerősség növelése egyesíti, s így megváltoztatja a fázisegyensúlyi görbék topológiáját. Megfelelő elektroeológiai fázisegyensúlyi mérési eredmények hiányában elméletünket acetonnitril-metanol elegy folyadék-gőz fázisegyensúlyának külső térben való vizsgálatára alkalmaztuk. Megállapítottuk, hogy állandó hőmérsékleten az azeotróp összetételt a külső tér növekedése az acetonnitril móltörtjének csökkenése irányába tolja el. A fázisegyensúlyi számítások egyik „mellékterméke” a fluidum dielektromos permittivitására származtatott analitikus összefüggés volt, amit a magnetosztatika és az elektrosztatika közti analógiák kihasználásával polidiszperz mágneses kolloidok mágneses szuszceptibilitásának leírására is alkalmaztunk [2].

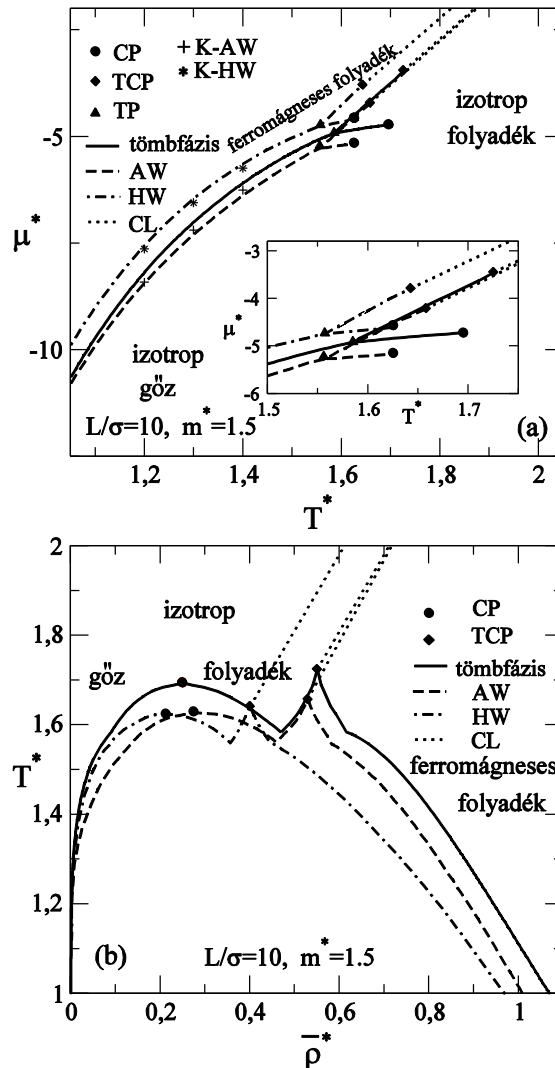
2.4 Kétdimenziós ferrofluidumok mágneses tulajdonságai

A természetben ugyan szigorú értelemben vett kétdimenziós (2D) fluidumok nem léteznek, de számos olyan jelenséget ismerünk, amelyekben a részecskék mozgása többé-kevésbé egy síkra korlátozódik. A mágneses folyadékok határfelületi filmeket képezhetnek. Ha a film egyrészecske-átmérő vastagságú, és a dipólusok is a film síkjában orientáltak, akkor a rendszert modellezhetjük kétdimenziós fluidumként. A [6,7] publikációinkban a 2D mágneses fluidumok mágnesszettségének térerősség függésével kapcsolatos eredményeinket ismertettük. A HF (high field) perturbációelméleti közelítés alapján szabadenergia-függvényt származtattunk a kétdimenziós mono- és polidiszperz mágneses folyadék-filmek vizsgálatára. NVT sokaságon Monte Carlo szimulációs adatokkal összehasonlítva, különböző termodinamikai állapotokban a térerősség függvényében vizsgáltuk a mágnesszettségre vonatkozó közelítés jóságát.

2.5 Confined mágneses dipoláris fluidumok fázisegyensúlyának vizsgálata

Az egykomponensű dipoláris fluidumok tömb fázisban izotróp gőz, izotróp folyadék és ferromágneses folyadék fázisokat alkotnak. Ennek megfelelően az ilyen rendszerek izotróp gőz – izotróp folyadék, izotróp gőz – ferromágneses folyadék és izotróp folyadék – ferromágneses folyadék elsőrendű fázisátalakulásokat mutatnak. Másodrendű fázisátalakulás az izotróp fluidum és a ferromágneses fluidum fázisok között jöhet létre. A módosított átlagtér-elmélet keretében [8-13] megvizsgáltuk, hogy a párhuzamos síkfalak közé zárás (confinement) hogyan befolyásolja ezeket a fázisátmeneteket. A mágneses részecskék Stockmayer –párpotenciál szerinti kölcsönhatását feltételezve sűrűségfüggvény-elméleti módszerekkel meghatároztuk a párhuzamos falak (merek és vonzó) közé zárt inhomogén mágneses folyadékok fázisegyensúlyát. Megmutattuk, hogy mindkét faltípus megjelenése a folyadék-gőz kritikus hőmérséklet és az izotróp folyadék – ferromágneses folyadék trikritikus hőmérséklet csökkenését eredményezi. Beláttuk, hogy a falak a folyadék-gőz fázisegyensúlyal szemben az izotróp folyadék – ferromágneses folyadék fázisegyensúlyt stabilizálják. Az egzakt numerikus eredményekkel összehasonlítva megmutattuk, hogy a Kelvin-egyenlet még kis faltávolságokra is jó közelítést nyújt az izotróp gáz – ferromágneses folyadék

fázisegyensúlyok kémiai potenciál szerinti eltolódására. Megmutattuk, hogy az általunk javasolt módosított átlagtér-elméleti funkcionál alapján számolt fázisdiagramok topológiája ugyan megegyezik az irodalmi eredményekkel, a fázisok struktúráját azonban a mi elméletünk sokkal reálisabb módon adja vissza. Elméleti eredményeink egy részét a 4. ábrán mutatjuk be.



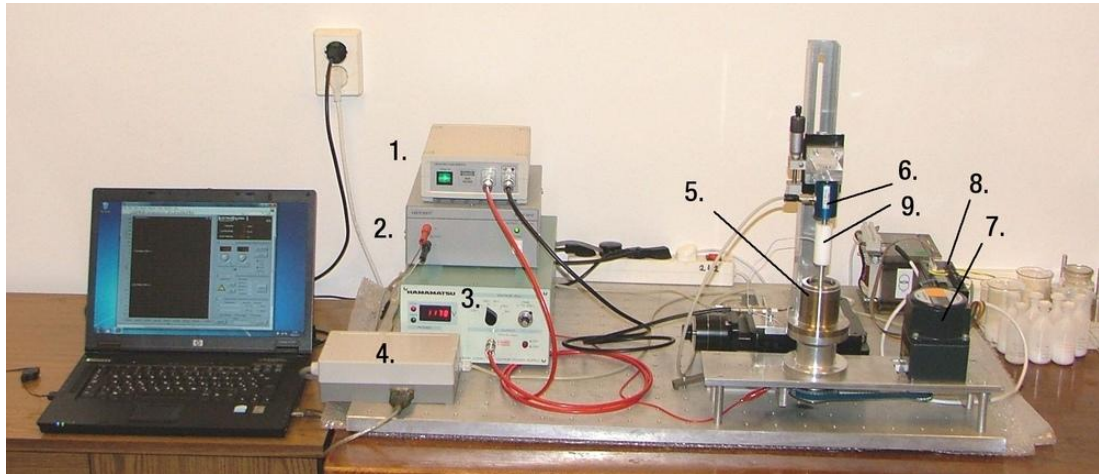
4. ábra: Párhuzamos falak közé zárt Stockmayer fluidum fázisegyensúlyi görbéi. (a) Az egyensúlyi kémiai potenciál a hőmérséklet függvényében. (b) Az egyensúlyi hőmérséklet a sűrűség függvényében.

2.6 Dipoláris fluidumok, mágneses kolloidok hőkapacitásainak vizsgálata

Perturbációelméleti módszert dolgoztunk ki a mono- és polidiszperz dipoláris fluidumok (mágneses kolloidok) izochor és izobár hőkapacitásainak számítására [14-17]. Megmutattuk, hogy elméleti eredményeink még a folyadék-gőz-szerű fázisátalakulások szomszédságában is jól egyeznek a megfelelő Monte Carlo szimulációs és kísérleti eredményekkel.

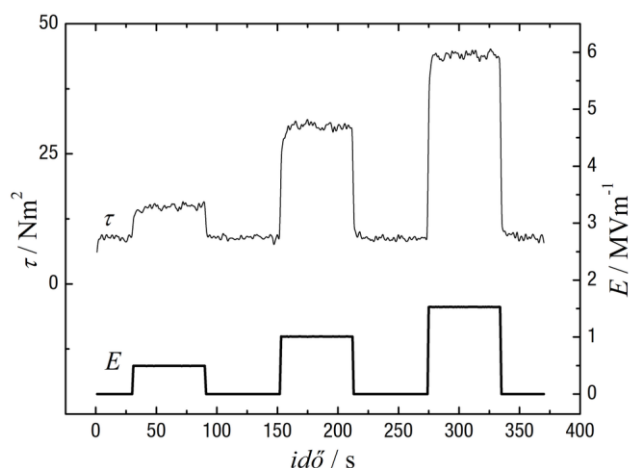
2.7 Forgóserleges reométer konstrukciója elektroeológiai fluidumok vizsgálatára

Az elektroeológiai folyadékok viszkozitásának külső elektromos térben történő mérése csak speciális viszkoziméterek segítségével történhet. OTKA pályázatunk támogatásával az 5. ábrán látható reométert állítottuk össze [18-20].



5. ábra: Az általunk tervezett és összeállított elektroeológiai viszkoziméter

A készülék leírását, működését az alábbiak szerint foglaljuk össze. A reométert egy 10 mm magasságú alumínium tömbön állítottuk össze. Az 5-ös jelű forgó serleg tartalmazza az elektroeológiai folyadékot. A serleg egyenletes szögsebességgel történő forgatásáról a 7. számmal jelölt DC motor gondoskodik. A motor fordulatszám szabályozó és elektromos meghajtó egységét 8-as számmal jelöltük. A serlegbe merülő – a nyíró feszültséget érzékelő – henger alakú mérő-test az ábrán nem látható. (Az elektroeológiai folyadék a henger palástja és a serleg belső fala közötti 1 mm-es hengersizmetrikus résben helyezkedik el.) A nyíró feszültség következtében a hengeren ébredő forgatónyomatékokat a 6. érzékelő alakítja elektros feszültséggé, amit a 4. vezérlő egységben elhelyezett A/D konverter alakít a mérést vezérlő mikrokontroller számára feldolgozható digitális jellé. Ahhoz, hogy a mérő-hengerre a földpotenciálon lévő serleghez képest nagyfeszültségű jelet tudjunk kapcsolni, a hengert elektronikusán el kell szigetelni a berendezés többi részétől. Erről az ábrán látható 9-es jelű teflon henger gondoskodik. A méréshez szükséges nagyfeszültségű impulzusokat az 1. FET tranzisztoros nagyfeszültségű kapcsoló-egységgel állítottuk elő, amit a 3. tápegység lát el elektromos energiával. Az impulzusok időzítését a 4. egység mikrokontrollerje biztosította, amelynek tápenergiáját a 2. egység szolgáltatja. A mérést vezérlő mikrokontrollerrel való kommunikációt, adatgyűjtést az ábrán látható notebook számítógéppel oldottuk meg. Az adatgyűjtést, vezérlést egy Labview-ban fejlesztett szoftver biztosította. A mérő-henger serlegben történő pozicionálását mikrométer csavarokkal oldottuk meg. A mérőcella termosztálását egyelőre nem oldottuk meg, így készülékünk csak szobahőmérsékletű mérések kivitelezését teszi lehetővé. Egy, a tesztmérések során nyert eredményünket a 6. ábrán mutatunk be.



6. ábra: Az ábra felső részén egy báriumtitanát-szilikonolaj alapú elektroeológiai folyadék nyírási feszültsége látható az idő függvényében. Az alsó részen az elektroeológiai fluidumra ható külső elektromos térerősség az idő függvényében látható.

2.8 Dipoláris fluidumok, elektroeológiai fluidumok viszkozitásának meghatározása részecskekinamikai szimulációs módszerekkel

Egyensúlyi és nemegyensúlyi molekuláris dinamikai (részecskekinamikai) szimulációs programot fejlesztettünk a dinamikai viszkozitás meghatározására [21,22]. A részecskék közti kölcsönhatást Stockmayer párpotenciállal modellezve, széles hőmérséklet és sűrűség intervallumokban meghatároztuk a különböző dipólusmomentumú részecskék alkotta fluidumok viszkozitását. Szimulációs eredményeinket egy elméletileg megalapozott egyenlettel korreláltuk. Az így kapott egyenlet alapján konkrét molekuláris folyadékok viszkozitását is meghatároztuk, a kísérleti eredményekkel összehasonlítva jó egyezést kaptunk.

2.9 Ferrofluidumok és elektroeológiai folyadékok láncosodásának vizsgálata optikai módszerekkel

Látható és infravörös hullámhossztartományban működő lézer fényszórási berendezést állítottunk össze ferrokolloidok és elektroeológiai fluidumok külső mágneses és elektromos terekben történő vizsgálatára [23]. A szórt fény szögeloszlását léptetőmotorral mozgatott detektorokkal mértük a teljes szórás tartományban. A szórás szögeloszlások kiértékelése alapján megállapítottuk, hogy a külső térerőségek növelésével a részecskék láncosodásának mértéke négyzetesen növekszik. Eredményeink jó egyezést mutatnak más szerzők elektronmikroszkópos megfigyeléseivel.

2.10 Hipertermia mágneses kolloidokkal

A Szegedi Tudományegyetem munkatársaival együttműködve hipertermiás készüléket állítottunk össze mágneses kolloidok külső nagyfrekvenciás mágneses térben történő felmelegítésének vizsgálatára [24,25]. A készüléket eredményesen használtuk új ferrokolloidok hipertermiás effektusának meghatározására.

Irodalomjegyzék

- [1] Szalai I., Dietrich S.: Magnetization and susceptibility of ferrofluids, *J. Phys.: Condensed Matter*, 20, 204122 (2008).
- [2] Kincses K., Csuta P., Szalai I.: Structural properties of inverse magnetic fluids, 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, 27-31 August, Praha, Czech Republik, Abstract Summaries 2 Separation Processes P3.085, page 524 (2006).
- [3] Szalai I., Dietrich S.: Magnetization of polydisperse magnetic fluids, *J. Phys: Condensed Matter*, Benyújtás alatt (2010).
- [4] Szalai I., Nagy S., Dietrich S.: Nonlinear dielectric effect of dipolar fluids, *J. Chem. Phys.*, 131, 154905 (2009).
- [5] Gábor A., Szalai I.: Electric field dependence of phase equilibria of binary Stockmayer fluid mixtures, *Molec. Phys.*, 106, 801 (2008).
- [6] Kristóf T., Szalai I.: Magnetic properties of two-dimensional dipolar fluids, *J. Phys.: Condensed Matter*, 20, 204111 (2008).
- [7] Kristóf T., Rutkai G.: Chemical potential calculations by thermodynamic integration with separation shifting in adaptive sampling Monte Carlo simulations, *Chem. Phys. Lett.*, 445, 74 (2007).
- [8] Szalai I., Dietrich S.: Phase transitions and ordering of confined dipolar fluids, *Eur. Phys. J. E*, 28, 27 (2009).
- [9] Szalai I., Dietrich S.: Phase transitions and ordering of confined magnetic fluids in applied magnetic fields, DPG Spring Meeting, (Condensed Matter Section, Book of abstracts: CPP 20.4, Dresden, Germany.) March 22-27 (2009).
- [10] Szalai I.: Magnetic properties of ferrofluids: The effect of interparticle interactions, Workshop „Smart Fluids and Complex Flows”, Laboratory of Magnetic Fluids, Center for Fundamental and Advanced Technical Research, Temesvár, June 5-6 (2009).
- [11] Kristóf T., Szalai I.: Magnetic properties of model polydisperse ferrofluids in slit pores, Book of abstracts: PE41, 7th Liquid Matter Conference, Lund, Sweden, June 27-July 1 (2008).
- [12] Szalai I.: Fluidumok fázisegyensúlyi és szerkezeti tulajdonságainak statisztikus mechanikai vizsgálata, Benyújtott MTA doktori disszertáció (2010).
- [13] Szalai I.: Nonlinear dielectric and magnetic properties of dipolar fluids, *Soft Matter at Interfaces*, February 28-March 2, Germany, Ringberg (2010).
- [14] Máté Z.: Heat capacities of dipolar fluids: Ferromagnetic colloids, *J. Phys.: Condensed Matter*, 20, 204112 (2008).
- [15] Máté Z., Szalai I.: Heat capacities of Stockmayer fluids from Monte Carlo simulations and perturbation theory, *Fluid Phase Equilibria*, 289, 54 (2010).
- [16] Máté Z., Szalai I., Boda D., Henderson D.: Heat capacities of the dipolar Yukawa model polar fluid, *Molec. Phys.*, 108, 2631 (2010).
- [17] Máté Z.: Egyszerű apoláris és dipoláris folyadékmodellek termodinamikai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata szimulációs és elméleti módszerekkel, PhD értekezés, Pannon Egyetem Fizika Intézet (2010).
- [18] Horváth B.: Elektroeológiai folyadékok termodinamikai és szerkezeti vizsgálata, Diplomadolgozat, Pannon Egyetem, Fizika Intézet (2008).

- [19] Tikkel A.: Rotációs viszkoziméter építése elektroreológiai folyadékok vizsgálatára, Szakdolgozat, Pannon Egyetem, Fizika Intézet (2008).
- [20] Horváth B., Tikkel A., Szalai I.: Elektroreológiai folyadékok szerkezetének vizsgálata, VII. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonkenese, Október 11-13 (2009).
- [21] Nagy S., Szalai I.: Shear viscosity of Stockmayer fluids, calculated by rescaling approach and molecular dynamics simulations, International Soft Matter Conference, Granada, Spain, July 5-8. (2010).
- [22] Nagy S., Szalai I.: Viscosity of dipolar liquids, Fluid Phase Equilibria, Benyújtás alatt (2010).
- [23] Csuta P., Horváth B., Szalai I.: Ferrofluidumok és inverz ferrofluidumok optikai és mágneses tulajdonságai, VII. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonkenese, Október 11-13 (2009).
- [24] Hajdú A., Tombácz E., Zupkó I., Szalai I., Babos M., and Vékás L.: Smart water based magnetic fluid in HeLa cell experiments, hypertermia and MRI contrasting, Workshop „Smart Fluids and Complex Flows”, Laboratory of Magnetic Fluids, Center for Fundamental and Advanced Technical Research, Temesvár, June 5-6 (2009).
- [25] Hajdú A., Tombácz E., Zupkó I., Szalai I., Babos M., Vékás L.: Water based magnetic fluid in cell experiments, MRI contrasting and hypertermia, 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society, 6-11 September, Antalya, Turkey (2009).