

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

GUBA SÁNDOR



Pannon Egyetem

2020

Mágneses kolloidok viselkedése külső elektromágneses terekben

DOI:10.18136/PE.2021.773

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Guba Sándor

okleveles környezetmérnök

Témavezető:

Dr. Szalai István

egyetemi tanár

Készült a Pannon Egyetem

Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

2020

Mágneses kolloidok viselkedése külső elektromágneses terekben

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a
Pannon Egyetem
Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Anyagtudományok és technológiák tudományágban

Írta: Guba Sándor

Témavezető: Dr. Szalai István

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

Dr. Szalai István
témavezető

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,
Veszprém,

.....

Dr. Gubicza László
(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve:igen /nem

.....

(bíráló)

Bíráló neve:igen /nem

.....

(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,

.....

(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....

(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	1
2.	Irodalmi áttekintés.....	2
2.1	Magnetoreológiai folyadékok és ferrokolloidok	2
2.2	Mágneses folyadékok előállítási lehetőségei.....	3
2.2.1	Mechanikai módszerek.....	4
2.2.2	Kémiai módszerek.....	5
2.3	A mágneses folyadékok tulajdonságai	8
2.3.1	Szerkezet és kölcsönhatások	8
2.3.2	Ferrokolloidok mágneses tulajdonságai	11
2.4	Mágneses folyadékcseppre ható erő	13
2.4.1	Folyadékcseppre ható mágneses tér és a belső térerősség	15
2.5	A mágneses folyadékok nedvesítési tulajdonságai.....	16
2.5.1	A kontaktszög meghatározása.....	18
2.6	Hipertermia.....	23
2.6.1	Az SLP érték mérése	24
2.6.2	Hőmérséklet mérése a hipertermia során	25
3.	Folyadékcseppre ható erő meghatározása	29
3.1	Anyagok és módszerek.....	31
3.2	Eredmények és értékelésük	37
3.3	Összefoglalás	45
4.	Mágneses folyadékcseppek kontaktszögének meghatározása	46
4.1	Anyagok és módszerek.....	46
4.2	Modellszámítások.....	51
4.3	Eredmények és értékelésük	52
4.4	Összefoglalás	61
5.	Differenciálcellás mérési elrendezés és differenciális hőmérsékletmérés hipertermiás vizsgálatoknál	62
5.1	Anyagok és módszerek.....	62
5.1.1	A mérőrendszer felépítése.....	62
5.1.2	Számítások és adatfeldolgozás	71
5.2	Eredmények és értékelésük	72
5.2.1	Fajlagos hőkapacitás	72
5.2.2	Differenciális hőmérsékletmérés.....	73
5.2.3	Az SLP értékek meghatározása.....	76

5.2.4	A mágneses tér intenzitásának és a kolloidok ILP értékeinek meghatározása	80
5.2.5	Teljesítmény és hatásfok	80
5.2.6	A differenciális hőmérsékletmérésen alapuló módszer jellemzői.....	81
5.3	Összefoglalás	83
6.	Tézisek	84
7.	Az értekezéshez kapcsolódó publikációk.....	87
8.	Irodalomjegyzék.....	89
	Köszönetnyilvánítás	98

Jelölések és rövidítések jegyzéke

A	felület, erősítési tényező
α	hőmérsékleti együttható
$\mathbf{B}, B$	mágneses indukció
χ	mágneses szuszceptibilitás
c_p	fajlagos hőkapacitás
d	részecskeátmérő, átmérő
E_H	mágneses térben lévő részecske energiája
E_t	termikus energia
F	erő
f	frekvencia
g	nehézségi gyorsulás ($9,81 \text{ m s}^{-2}$)
γ	felületi feszültség
h	magasság
$\mathbf{H}, H$	mágneses térerősség
I	áramerősség
k_B	Boltzmann állandó ($1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
l	normalizált távolság
L	induktivitás
$L(x)$	Langevin függvény
$\mathbf{M}, M$	mágnesezettség
μ	permeabilitás
m	tömeg
$\mathbf{m}, m$	mágneses momentum
M_0	spontán mágnesezettség
M_s	telítési mágnesezettség
N_z	demágnesezési együttható
P	teljesítmény
θ	kontaktszög
ρ	sűrűség, sűrűségkülönbség, számsűrűség
r	sugár
R	ellenállás
T	hőmérséklet
t	normalizált rétegvastagság, idő
τ	relaxációs idő
U	feszültség
V	térfogat
V_H	hidrodinamikai térfogat
ω	körfrekvencia
ξ	adszorbeált részecskék koncentrációja
Z	impedancia

ILP	intrinsic loss power, belső teljesítményveszteség
PDMS	poli-dimetilsziloxán
PWM	pulse-width modulation, impulzusszélesség-moduláció
SLP	specific loss power, fajlagos teljesítményveszteség
SPM	superparamagnetic, szuperparamágneses
BCMNP	biocompatible magnetic nanoparticles, biokompatibilis mágneses nanorészecskék

Kivonat

A dolgozat az intelligens anyagok egyik csoportjával, a ferrokolloidokkal vagy más néven mágneses folyadékokkal foglalkozik. Mágneses térbe kerülve ezek az anyagok megváltoztatják a makroszkópikus paramétereiket. Az ipari és a gyógyászati felhasználás során az egyes mágneses térfüggő tulajdonságok ismerete kiemelkedő fontosságú lehet. Az értekezés három fejezetben mutatja be a kutatások eredményeit.

Az első téma a mágneses folyadékcseppekre ható erő meghatározása inhomogén mágneses térben, amely tulajdonság orvosi biológiai felhasználás során lehet fontos. A kísérletek során többféle térerősség érték mellett mértem különböző méretű mágneses folyadékcseppekre ható erőt, majd a kísérleti adatokat elméleti számítások eredményeivel hasonlítottam össze. A cél olyan modell kidolgozása volt, amellyel a folyadékcseppek tulajdonságainak ismeretében a csepp és a környezete közötti kölcsönhatások becsülhetők.

A második téma keretében a mágneses folyadékcseppek mágneses tér hatására bekövetkező kontaktszög változását vizsgáltam hidrofíl és hidrofób felületeken. A kutatás célja a kontaktszög, és így a nedvesítési tulajdonságok térfüggésének meghatározása volt.

A harmadik témában a mágneses folyadékok terápiás célú hipertermiás vizsgálatához használható differenciál cellás és differenciális hőmérsékletmérést alkalmazó mérőrendszer fejlesztését mutatom be. A kutatás célja egy váltakozó mágneses térben használható, alacsony költségű módszer kifejlesztése volt, amely a jelenleg használt hőmérsékletmérési módokhoz hasonló, vagy jobb pontosságot tesz lehetővé.

Abstract

The dissertation focuses on one group of intelligent materials, ferrocolloids, also known as magnetic fluids. When exposed to magnetic fields, these materials change their macroscopic parameters. Knowledge of some magnetic field-dependent property can be significant both in industrial and medical applications. The dissertation presents the results of the research in three chapters.

The first topic concentrates the determination of the force acting on a magnetic fluid droplet in a non-uniform magnetic field, a property that may play an important role in biomedical applications. During the experiments the force acting on magnetic droplets of different sizes at different field strength values was measured, and then the experimental data was compared with theoretical calculations. The aim of the research was to develop a model that can be used to estimate the magnitude of interactions between the droplet and its environment by knowing the properties of the liquid droplets.

In the framework of the second topic, the change of the contact angle of magnetic liquid droplets was measured under the influence of magnetic field on hydrophilic and on hydrophobic surfaces. The purpose of the research was to determine the contact angle and by this the field-dependence of the wetting properties.

The third topic centers on the development of a measurement system using differential cell and differential temperature measurement for the therapeutic hyperthermia study of magnetic fluids. The objective of the research was to develop a low-cost method that can be used in an alternating magnetic field, which allows similar or better accuracy to the currently used temperature measurement methods.

Abstrakt

Die Dissertation konzentriert sich auf eine Gruppe intelligenter Materialien, Ferrofluide, auch als magnetische Flüssigkeiten bekannt. Wenn diese Materialien Magnetfeldern ausgesetzt werden, ändern sie ihre makroskopischen Parameter. Die Kenntnis gewisser magnetfeldabhängigen Eigenschaften kann sowohl für industrielle als auch für medizinische Anwendungen von Bedeutung sein. Die Dissertation präsentiert die Forschungsergebnisse in drei Kapiteln.

Das erste Thema konzentriert sich auf die Bestimmung der Kraft, die auf einen magnetischen Flüssigkeitstropfen in einem inhomogenen Magnetfeld wirkt, eine Eigenschaft, die bei biomedizinischen Anwendungen eine wichtige Rolle spielen kann. Während der Experimente wurde die Kraft gemessen, die auf magnetische Tröpfchen unterschiedlicher Größe bei unterschiedlichen Feldstärkewerten wirkt, und dann wurden die experimentellen Daten mit theoretischen Berechnungen verglichen. Ziel der Forschung war es, ein Modell zu entwickeln, mit dem die Wechselwirkungen zwischen dem Tröpfchen und seiner Umgebung abgeschätzt werden können, indem die Eigenschaften der Flüssigkeitströpfchen bekannt sind.

Im Rahmen des zweiten Themas wurde die Änderung des Kontaktwinkels magnetischer Flüssigkeitströpfchen unter dem Einfluss des Magnetfeldes auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen gemessen. Ziel der Forschung war es, den Kontaktwinkel und damit die Feldabhängigkeit der Benetzungseigenschaften zu bestimmen.

Das dritte Thema befasst sich mit der Entwicklung eines Messsystems unter Verwendung der Differenzialzellen- und Differenztemperaturmessung für die therapeutische Hyperthermieuntersuchung von magnetischen Flüssigkeiten. Ziel der Forschung war es, eine kostengünstige Methode zu entwickeln, die in einem magnetischen Wechselfeld eingesetzt werden kann und eine ähnliche oder bessere Genauigkeit wie die derzeit verwendeten Temperaturmessmethoden ermöglicht.

1. Bevezetés

Az intelligens, adaptív vagy okos anyag elnevezést először az 1980-as években alkalmazták olyan anyagokra, amelyek tulajdonságaik megváltoztatásával alkalmazkodnak a környezeti változásokhoz. Funkciójukat tekintve alkalmasak lehetnek érzékelő, memória, feldolgozó és aktuátor funkciókra [1].

Az intelligens anyagoknak egyik nagy csoportját a lágy intelligens anyagok alkotják. Ezeket az anyagokat többféle módon lehet hasznosítani. A környezeti változásra adott válasz alapján a teljesség igénye nélkül a következő anyagokat különböztethetjük meg [2]:

- hőmérséklet-érzékeny anyagok: alakjukat a hőmérséklet határozza meg,
- magnetostriktív anyagok: alakjukat a mágneses tér határozza meg,
- elektroaktív anyagok: elektromos tér hatására deformálódnak,
- magnetokalorikus anyagok: mágneses tér hatására változtatják a hőmérsékletüket.
- magnetoreológiai folyadékok: mágneses tér hatására viszkozitásuk nagy mértékben növekszik.

Emellett léteznek kémiai paraméterekre (pH, anyagváltozás), fényre érzékeny, valamint úgynevezett öngyógyító anyagok is.

A kutatásban kifejezetten a mágneses térre érzékeny intelligens anyagokkal foglalkoztam. Ezek az anyagok mágneses tér hatására képesek alakjukat, viszkozitásukat és egyéb makroszkópikus paramétereiket megváltoztatni. Felhasználási területük sokféle lehet. Főleg az ipari alkalmazásuk jelentős, de a gyógyászatban is egyre elterjedtebben használhatók.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Magnetoreológiai folyadékok és ferrokolloidok

Az intelligens anyagokon belül a magnetoreológiai folyadékok olyan anyagok, amelyek reológiai paramétereiket drasztikusan megváltoztatják mágneses tér hatására. Magnetoreológiai kutatásokat először az 1940-50-es években Jacob Rabinow végzett [3]. Munkájának első felhasználása egy száraz mágneses porral működő fék volt.

Az 1990-es évektől kezdve az anyagcsoporttal folytatott kutatások jelentősen felgyorsultak az előállítási lehetőségek és a digitális elektronika fejlődésének köszönhetően. A kutatások fő irányai a különböző anyagok előállítási lehetőségeinek tanulmányozása, karakterizációja és a felhasználási területek feltárása.

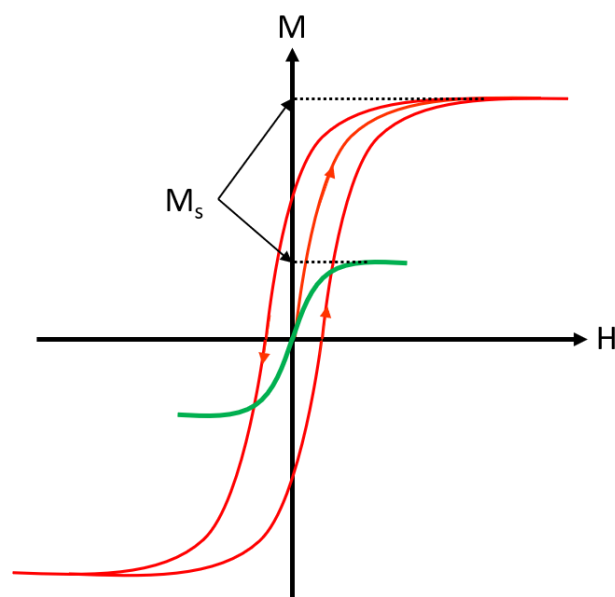
Az MR folyadékok az elektromágneses (ER) folyadékokhoz hasonlóan mikrométeres mérettartományba tartozó részecskéket tartalmaznak (akár 50 térfogatszázalékos koncentrációban) valamilyen hordozóközegben. A hordozóközeg a felhasználási mód szerint lehet [4]:

- ásványolaj
- szilikonolaj
- poliészter
- poliéter
- szintetikus olajok vagy
- víz.

Általában egyéb adalékanyagokat (olajsav, citromsav, szójalecitin, tetrametil-ammónium-hidroxid) is tartalmaznak a kiülepedés késleltetésére és az aggregáció megelőzésére [2,4]. A részecskéknél nincs állandó mágneses dipólusmomentumuk, külső mágneses térben indukált mágneses dipólusmomentum keletkezik, így a részecskék a tér irányában láncokat alkotnak és jelentősen megváltoztatják a folyadék reológiai, mágneses, elektromos, hőtechnikai, hangtani és mechanikai tulajdonságait. Mivel a hatás mértéke arányos a kiváltó mágneses tér erősségével, ezt a tulajdonságot különböző irányítási és ellenőrzési folyamatokban ki lehet használni (pl. sokk és rezgéscsökkentés, fékek, hőtranszport, hangterjedés stb.) [5].

A ferrokolloidok, vagy más néven mágneses folyadékok alatt az intelligens anyagok egy speciális fajtáját értjük. Anyagösszetételükben nagyrészt hasonlítanak az MR folyadékokhoz, azonban a ferrokolloidok részecskéinek mérettartománya nanométer

nagyságrendű. A kis részecskeméret miatt a gravitációs erő az MR folyadékoknál tapasztaltak ellenében háttérbe szorul a Brown-féle mozgáshoz képest, így megfelelő körülmények között képesek stabil rendszert alkotni a hordozóközeggel [6,7]. A ferrokolloidok nanoméretű részecskéinek mágneses tulajdonságai a mértük miatt eltérnek az MR folyadékok tulajdonságaitól. A ferrokolloidok részecskéi monodoménes szerkezetűek, permanens mágneses dipólusmomentummal rendelkeznek, emiatt szuperparamágneses tulajdonságot mutatnak, ami azt jelenti, hogy telítési mágnesezettségük jóval kisebb a ferromágneses anyagokénál, azonban nincs remanens mágnesezettségük és hiszterézis sem látható a mágnesezési görbéjükön (2.1. ábra).



2.1. ábra A ferromágneses (piros) és szuperparamágneses (zöld) anyagok statikus mágnesezési görbéje (M_s a telítési mágnesezettség)

Ez a tulajdonság az (1-30) nm közötti mérettartományú részecskékre igaz és a különböző vas-oxidok, ferritek és vas-ötvözetek esetében figyelhető meg [8]. Más források szűkebb, (5-20) nm-es [9], illetve <10 nm alatti [10] mérettartományt adnak meg.

2.2 Mágneses folyadékok előállítási lehetőségei

A mágneses folyadékok felhasználási lehetőségeit a részecskék fizikai paraméterei (mágnesezettség, morfológia, alak, méret, méreteloszlás) jelentősen befolyásolják. Sok esetben a szabályos gömb alakú részecskéket alkalmazzák, ha jó hidrodinamikai tulajdonságú folyadékokra van szükség, továbbá a szabálytalan alakú részecskék érzékenyebbek a mechanikai behatásokra. A szűk méreteloszlású részecskékkel

rendelkező folyadékok pedig egységesebb makroszkópikus fizikai-kémiai tulajdonságokat mutatnak a polidiszperz rendszerekhez képest [8].

A folyadékok felhasználásakor további két fontos paramétert kell figyelembe venni: az egyik a mágneses szuszceptibilitás, a másik a részecskék fajlagos felülete. Ha egy részecskét, illetve a hozzá kapcsolt egyéb molekulákat el akarunk juttatni egyik helyről a másikra, akkor a nagy szuszceptibilitással rendelkező részecskéket jobban lehet manipulálni a mágneses térrel, azonban a méret növelésével a fajlagos felület és így a hordozásra alkalmas felület csökken. Így az előállítás során meg kell találni az egyensúlyt a felület és a mágneses tulajdonságok között [8]. Orvosbiológiai felhasználásnál további fontos szempont lehet a felület alakítása, különböző molekulák kötőhelyeinek kialakítása [11].

A mágneses nanorészecskék (magnetic nanoparticles, MNPs) előállítása többféle fizikai és kémiai folyamattal lehetséges attól függően, hogy mire szeretnénk használni a részecskéket [8,12]:

- mechanikai módszerek
 - őrlés
 - porlasztás, szórás
 - elektromos elpárologtatás
- kémiai módszerek
 - ko-precipitáció
 - hőbontás
 - hidrotermás eljárások
 - mikroemulziós technika

2.2.1 Mechanikai módszerek

2.2.1.1 Őrlés

Korábban a szuperparamágneses részecskék legegyszerűbb előállítási módszere az őrlés volt. Egyes esetekben mechanikai ötvözés is része volt az eljárásnak [13]. Az őrlés előnyei:

- egyszerű berendezés szükséges
- nagy változatosságú gyártási eljárás
- nagy mennyiségű MNP előállítható
- részecskék mérete bizonyos mértékben szabályozható

- fémek esetében a rácstorzulások szabályozása

Az őrlés legegyszerűbben bolygó és rázómalomban valósítható meg. Bolygómalomban rugalmasabb és nagyobb volumenű gyártást lehet megvalósítani, míg a rázómalomok hatékonyabbak. Nedves őrlés esetében magnetitből közvetlenül a ferrokolloidot [12], illetve elemi vasból kiindulva, víz hozzáadásával magnetitet lehet előállítani [14,15], azonban a folyamat mindkét esetben időigényes.

2.2.1.2 Porlasztás, szórás

Porlasztás és szórás esetén egy felületet, vagy a felületen kialakított formákat fedik be nanorészecskékkel. A kémiai módszerrel ellentétben nem csak vas-oxidokkal lehet dolgozni, hanem többféle összetételű anyaggal is. Az ilyen módszerrel létrehozott részecskék felhasználási területe leggyakrabban a mikroelektronika.

2.2.1.3 Elektromos elpárologtatás

A módszer lényege, hogy a vezetőre pillanatszerűen nagy áramerősséget kapcsolnak, amelytől több ezer K-re hevül. A fém ilyenkor elpárolog, lehűlve gömb alakú nanorészecskéket hoz létre [16]. A részecskéket különböző szeparációs módszerekkel választják el méret szerint. A keletkezett részecskék nagy tisztaságúak, a gázatmoszféra változtatásával többféle termék előállítható, a módszer fajlagos energiaigénye kicsi ($<10 \text{ kWh kg}^{-1}$) [17]. Az így keletkezett részecskék felülete különösen reaktív, így megkönnyíti a későbbi felületmódosítások alkalmazását.

2.2.2 Kémiai módszerek

A mágneses nanorészecskék előállításának széles körben elterjedt módszerei a kémiai reakciókon alapuló eljárások. Ezek alacsony költség mellett nagy mennyiségű részecske előállítására képesek.

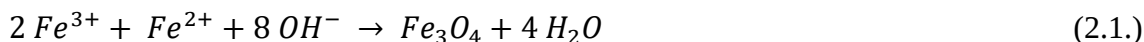
A részecskék mérete, alakja, kristályszerkezete, a ferrokolloidok mágneses, kémiai tulajdonságai, stabilitása széles tartományban szabályozható. A mechanikai módszerekhez képest hátrányuk, hogy melléktermékek keletkezhetnek és a reakciók reprodukálhatósága nehézségekbe ütközhet.

2.2.2.1 Ko-precipitáció

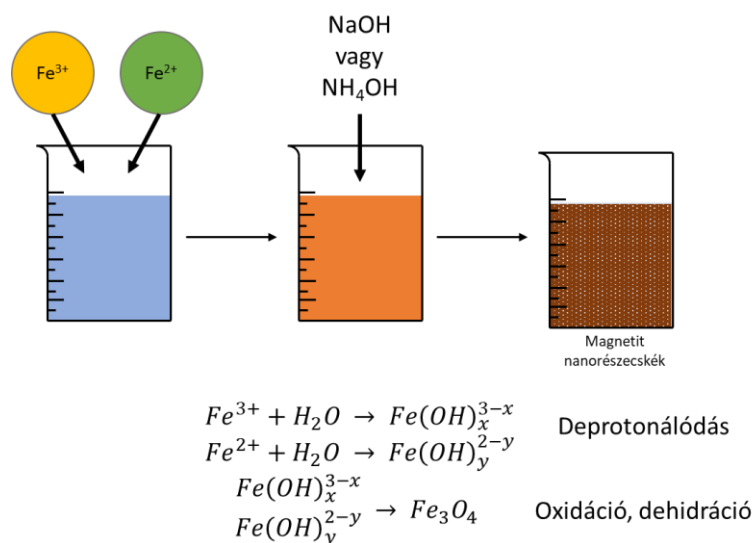
A legrégebben és legtöbbször alkalmazott eljárás során folyadékfázisból állítják elő például a magnetit nanorészecskéket. A folyamat során a paraméterek változtatásával (pH, koncentrációk, hőmérséklet) befolyásolható a keletkező részecskék alakja, mérete

és méreteloszlása is. Az őrlési eljárásokhoz képest a méreteloszlás szűkebb tartományban változik.

A szintézis vas(II) és vas(III) sók (klorid, nitrát, szulfát) savas pH-jú vizes oldatából indul ki. Lúgok hozzáadásával (ammónium-hidroxid, nátrium-hidroxid) a vas ionok magnetit formájában kicsapódnak az oldatból [18] a következő egyenlet szerint:



Az oldat pH-ját 8-14 között kell tartani és oxigénmentes körülmények szükségesek.



2.2. ábra Magnetit nanorészecskék előállítása ko-precipitációval

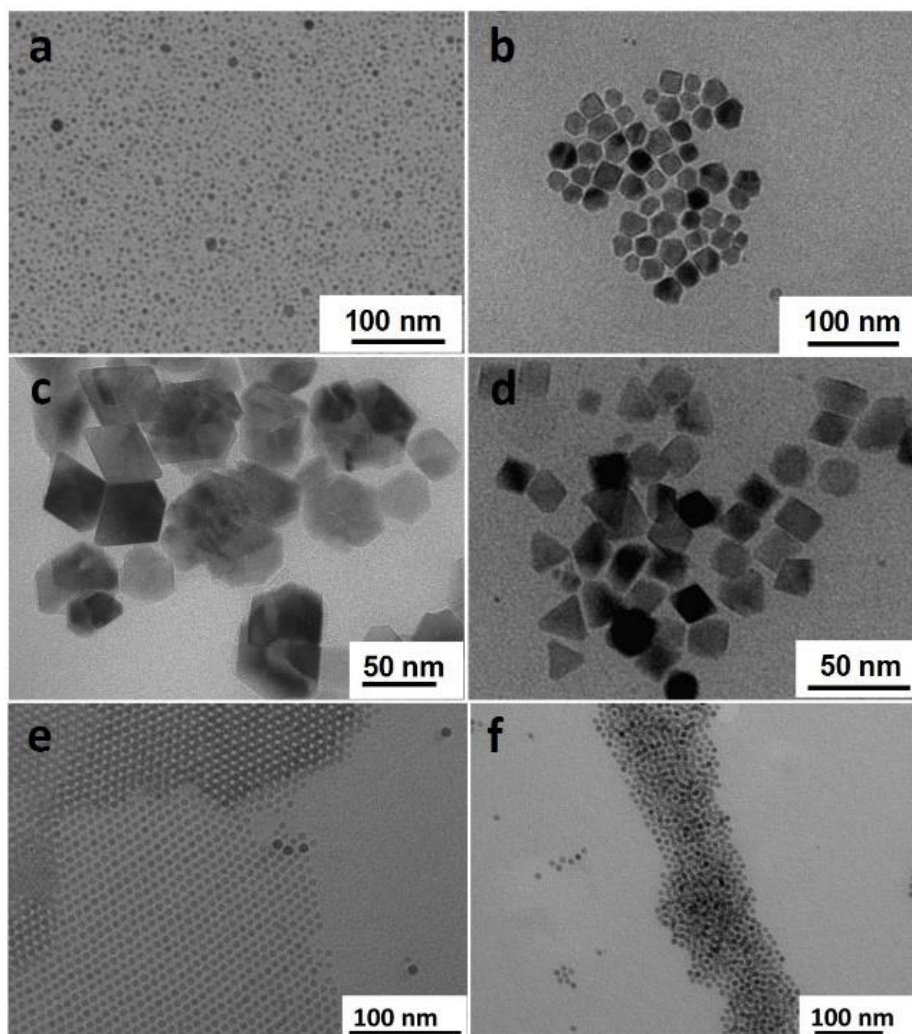
A folyamat során először a részecskék kialakulnak, majd növekedni kezdenek. Ha a két folyamatot nem választják külön, akkor a ferrokolloid részecskéinek mérete nagyobb határok között mozoghat, mivel az új részecskék keletkezése folyamatos.

A módszerrel ferrit nanorészecskék is előállíthatók, ebben az esetben a vas(II) ionokat más, szintén M^{2+} fémionnal helyettesítik [19].

2.2.2.2 Hőbontás

Az első hőbontási eljárásokban félvezető nanokristályokat hoztak létre [20] és a kutatás sikere miatt több kutatócsoport is foglalkozni kezdett az eljárással. A módszerrel változatos alakú részecskéket lehet előállítani (2.3. ábra). A kiindulási anyag valamely szerves vasvegyület (karbonil, oleát), amelyet magas forráspontú oldószerben oldanak fel. A hőbontás hőmérséklete 300 °C körüli, amelyen különböző felületaktív anyagok jelenlétében adott méretű és alakú részecskéket hoznak létre [21]. A megfelelő hőmérsékletprofil biztosításával reprodukálható az eljárás. A hidrofób nanorészecskék

kombinálhatók különböző bipoláris felületaktív anyagokkal, így vízbázisú diszperziók állíthatók elő [19].



2.3. ábra Különböző alakú nanorészecskék [21]

2.2.2.3 Hidrotermás eljárások

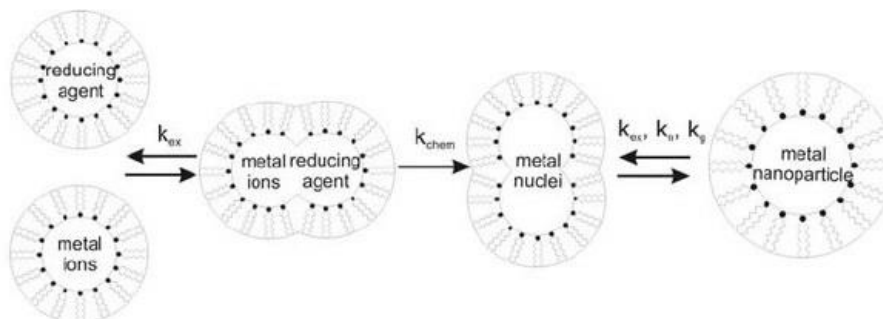
A hőbontáshoz hasonlóan a hidrotermás eljárásokban is magas hőmérsékletet és nagy nyomást alkalmaznak (100 bar felett). Ezen a nyomáson a víz elősegíti a hidrolízisreakciókat. A keletkező részecskék méretét a hőmérsékletprofillal szabályozzák [8].

2.2.2.4 Mikroemulziós technika

A mikroemulziós eljárás során stabil víz-olaj szuszpenziót hoznak létre. A micellák méretét pontosan lehet szabályozni, ezzel együtt pedig a részecskék méretét is. A koprecipitációs eljáráshoz hasonló reakciók a micellák belsejében játszódnak le, így a

részecskék csak bizonyos méretig képesek növekedni. A folyamat végén a nanorészecskéket oldószerrel távolítják el.

A módszer hátránya, hogy a többi eljáráshoz képest kisebb hozammal lehet előállítani a részecskéket [8,22].



2.4. ábra Nanorészecskék előállítása mikroemulziós technikával [22]

2.3 A mágneses folyadékok tulajdonságai

2.3.1 Szerkezet és kölcsönhatások

A 2.1. fejezetben már említettem, hogy a mágneses folyadékok általában három fő komponensből állnak:

- monodoménés mágneses részecskékből,
- hordozóközegeből, amely lehet szerves vagy vízbázisú,
- valamint a részecskéket stabilizáló komponensből, ami lehet felületaktív anyag vagy az elektrosztatikus stabilizálás esetén oldott elektrolit.

A felületaktív anyagok vagy elektrolitok alkalmazása azért szükséges, mert a részecskék között van der Waals és mágneses kölcsönhatások vannak, amelyeket ki kell egyenlíteni a kolloid hosszú távú stabilitásának fenntartása érdekében [23].

Odenbach és munkatársai [24] Rosensweig munkája alapján [25] összefoglalták azokat a folyamatokat, amelyek a mágneses kolloidok stabilitását jellemzik. A részecskék kolloidból való kiülepedését főként a gravitációs és mágneses erők határozzák meg. Ahhoz, hogy a kolloid stabil maradjon, a részecskék termikus energiájának meg kell haladnia a gravitációs és/vagy a mágneses tér energiáját. A részecskék termikus energiája (E_T) a Boltzmann formulával adható meg:

$$E_T = k_B T, \quad (2.2.)$$

ahol k_B a Boltzmann állandó és T a hőmérséklet. Mágneses térben a kiülepedés akkor kerülhető el, ha a részecskék képesek mozogni a mágneses tér hatása alatt álló térrész és

a mágneses tér nélküli térrész között. A mágneses térben levő részecskék energiája (E_H) az

$$|E_H| = \mu_0(\mathbf{mH}) = \mu_0 mH \cdot \cos \vartheta \quad (2.3.)$$

egyenlettel számolható, ahol μ_0 a vákuum permeabilitása, $\mathbf{m}$ a részecske mágneses momentuma, $\mathbf{H}$ a térerősség és $\cos \vartheta$ a két vektor által bezárt szög. Ha a mágneses momentumot a spontán mágnesezettséggel (M_0) írjuk fel, az

$$m = M_0 \frac{\pi}{6} d^3 \quad (2.4.)$$

egyenletet kapjuk, ahol d a részecskék átmérője.

Tehát ha $E_H < E_T$, vagyis

$$k_B T > \mu_0 M_0 \frac{\pi}{6} d^3 H, \quad (2.5.)$$

akkor megkaphatjuk azt a maximális részecskeméretet, ahol a mágneses tér okozta szételegyedés még elhanyagolható:

$$d < \left(\frac{6k_B T}{\mu_0 M_0 \pi H} \right)^{1/3}. \quad (2.6.)$$

Magnetit esetében $H=50 \text{ kA m}^{-1}$ esetén ez a részecskeméret $d < 6 \text{ nm}$. Gravitációs tér esetén 10 nm -t határoztak meg, ahol a gravitációs térben levő részecske energiája (E_g) a

$$E_g = \frac{\Delta \rho g h \pi d^3}{6} \quad (2.7.)$$

egyenlettel számolható, ahol $\Delta \rho$ a részecskék és a közeg sűrűségének különbsége, g a nehézségi gyorsulás és h a folyadékoszlop közepes magassága.

Hasonló elven kiszámolták ($d < [144k_B T / \pi \mu_0 M_0^2]^{1/3}$), hogy a részecskék közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás 10 nm -es részecskeméretig szintén nem okoz problémákat a kolloid stabilitásában. A részecskék önmagukban azonban a van der Waals kölcsönhatás miatt nem képesek agglomeráció nélkül stabilak maradni a folyadékban. Rosensweig szerint [25] a van der Waals kölcsönhatás energiája (E_{vdW}) a következőképpen számolható:

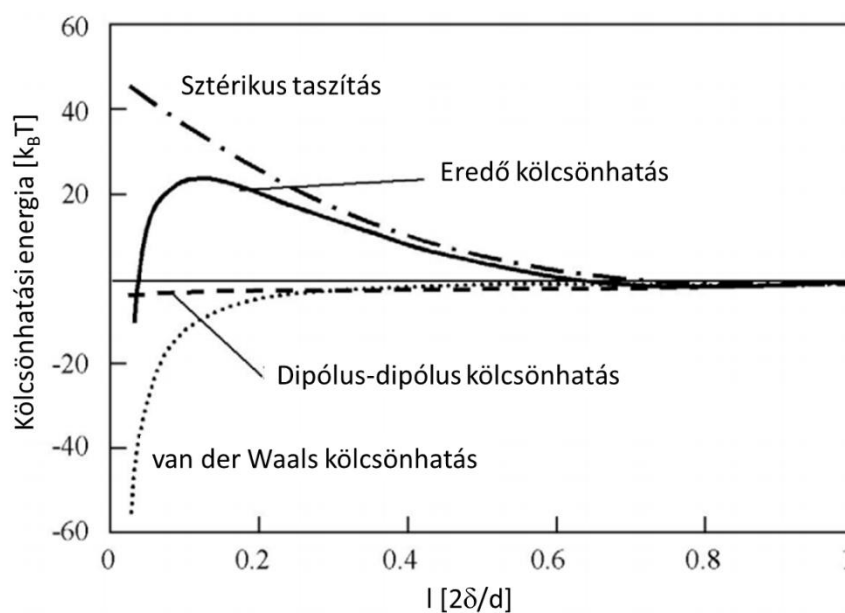
$$E_{vdW} = \frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \left(\frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right) \right], \quad (2.8.)$$

ahol l a két részecske közötti normalizált távolság ($l=2\delta/d$, δ a két részecske távolsága) és A a Hamaker állandó, amely magnetit részecske és víz esetén $A \approx 10^{-19} \text{ Nm}$. A dipólus-dipólus kölcsönhatással ellentétben a termikus energia nem elegendő ahhoz, hogy a részecskék agglomerációját megakadályozza, ugyanis az egymáshoz közel kerülő

részecskék az orientáció függvényében erős vonzóhatást fejtenek ki egymásra (lásd 2.5. ábra). Tehát a részecskék találkozását meg kell akadályozni. A kontaktus megakadályozásának egyik módja a sztérikus gátlás. A sztérikus gátlás azt jelenti, hogy a részecskék felületét s vastagságban felületaktív anyaggal vonják be, így a részecskék fizikailag képtelenek érintkezni. A felületaktív anyagok általában hosszú láncú molekulákat tartalmaznak (pl. olajsav). A felületaktív anyag molekulái által okozott taszító energia a következőképpen írható fel:

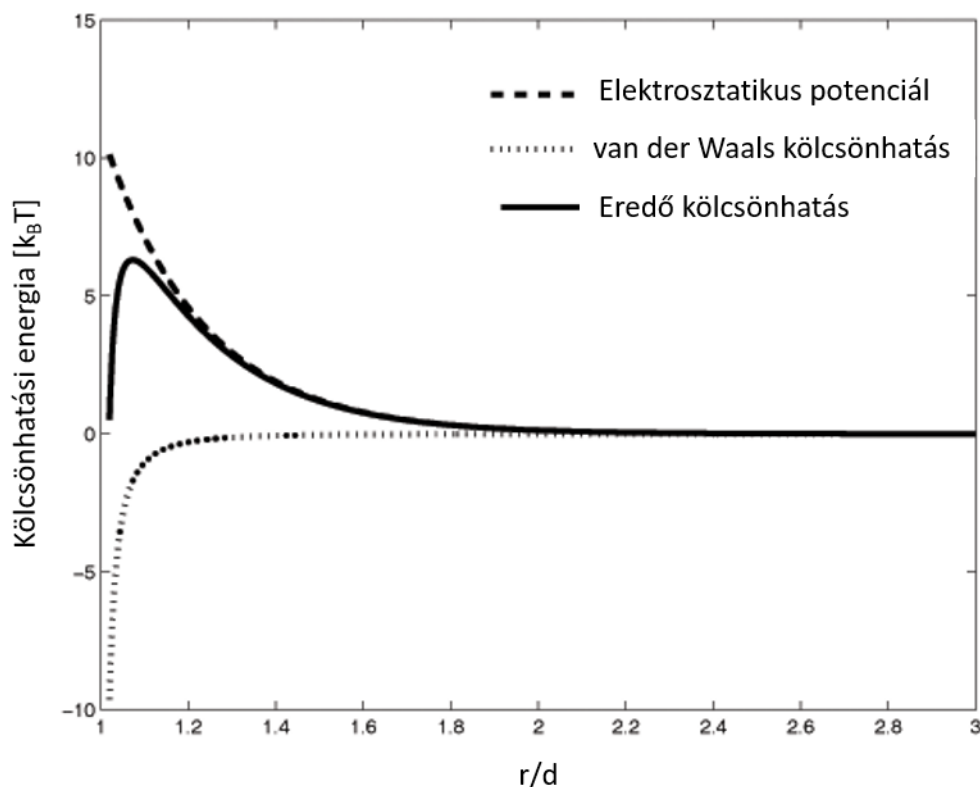
$$E_{\text{sztérikus}} = \frac{k_B T \pi d^2 \xi}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right], \quad (2.9.)$$

ahol ξ a felületen adszorbeálódott molekulák koncentrációja, t a felületaktív molekulák normalizált rétegvastagsága ($t=2s/d$). A 2.5. ábrán látható a három kölcsönhatás eredője, amely maximuma megadja azt az energiaértéket, amelynél nagyobb termikus energia esetében (potenciálgát) a részecskék és a hordozóközeg stabil diszperziót alkotnak.



2.5. ábra A vonzó és taszító kölcsönhatások energiái 10 nm-es magnetit részecskék esetében 2 nm vastagságú felületaktív anyaggal [24]

A sztérikus gátláshoz hasonló elven működik az elektrosztatikus gátlás, melynél a részecskék felületéhez különböző ionok kapcsolódnak (pl. a magnetit kristály felületi vas atomjához citrát ion kapcsolódik [23]). A kolloid stabilitását ebben az esetben a pH és az ionerősség befolyásolja. Az elektrosztatikus és van der Waals kölcsönhatás során kialakuló potenciálgát a 2.6. ábrán látható.



2.6. ábra Az elektrosztatikus és van der Waals kölcsönhatás energiája és az eredő potenciál a részecskék redukált távolságának függvényében [26]

2.3.2 Ferrokolloidok mágneses tulajdonságai

2.3.2.1 Telítési mágnesezettség

A 2.1. fejezetben már említésre került, hogy a ferrokolloidokat alkotó részecskék a méretük miatt monodoménis szerkezetűek, emiatt minden részecske mágneses dipólusként tekinthető [24]. A részecskék hordozóközeggel alkotott rendszerének mágneses tulajdonságai leírhatók kölcsönhatásmentes, termikusan gerjesztett mágneses dipólusok rendszereként. Langevin 1905-ben alkotott elmélete alapján a mágneses folyadék térerősségtől függő mágnesezettsége a következő egyenlet szerint adható meg:

$$M = M_s \left(\text{ctgh} \alpha - \frac{1}{\alpha} \right), \quad (2.10.)$$

ahol $\alpha = \frac{\mu_0 m H}{k_B T}$, $L(\alpha) = (\text{ctgh} \alpha - 1/\alpha)$ pedig a Langevin függvény.

Az egyenletben M_s a telítési mágnesezettség, amely a részecskék számsűrűségéből (ρ) számolható [$M_s = \rho m$, ahol $\rho = N/V$ (N a részecskék darabszáma a V térfogatú folyadékban)]. Kis térerősségnél ($L(\alpha) \cong \alpha/3$) a mágnesezettség az

$$M \approx \frac{M_s \mu_0 m H}{3 k_B T} \quad (2.11.)$$

egyenlettel közelíthető, amelyből

$$\chi_{in} = \frac{M_s \mu_0 m}{3 k_B T} \quad (2.12.)$$

a kezdeti mágneses szuszceptibilitás [24].

2.3.2.2 Mágneses relaxáció

Ha a mágneses tér időben megváltozik, a ferrokolloidok két mechanizmus szerint képesek a relaxációra. Az első a részecske forgása a folyadékban, a második a mágneses dipólusvektor elfordulása a részecskén belül. Előbbit Brown-, utóbbit Néel-relaxációnak nevezzük. Helyhez kötött részecskék esetén általában csak a Néel-relaxáció jellemző. A relaxációs időket a következő egyenletek adják meg:

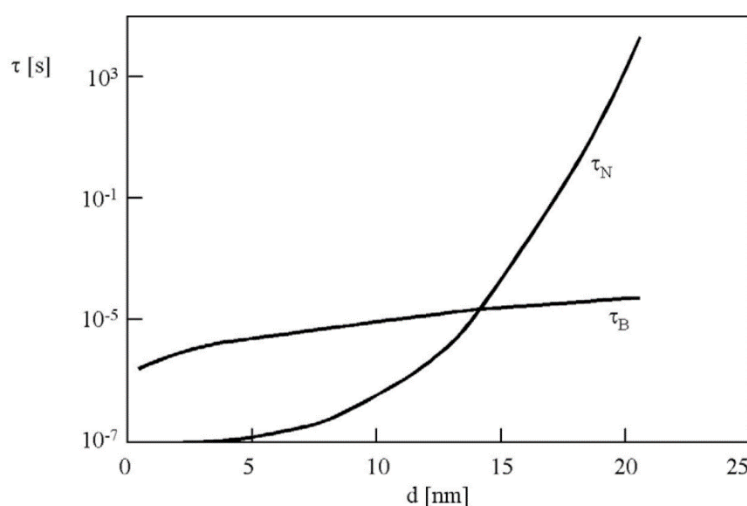
$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.13.)$$

és

$$\tau_N = \frac{1}{f_0} e^{\left(\frac{KV_m}{k_B T}\right)}, \quad (2.14.)$$

ahol η a hordozóközeg viszkozitása, V_H a részecske hidrodinamikai térfogata, $f_0=10^9 \text{ s}^{-1}$, V_m az átlagos részecsketérfogat és K az anizotrópiára jellemző állandó [25].

Kisebb részecskeméretnél ($d < 11 \text{ nm}$) a Néel-, 20 nm-es méret fölött a Brown-relaxáció dominál. A 11-19 nm-es tartományban a két mechanizmus verseng egymással [27].



2.7. ábra A Brown- és a Néel-relaxáció relaxációs ideje különböző részecskeméreteken [24]

2.3.2.3 Nanorészecskék felületmódosítása

A mágneses nanorészecskék előállításánál a kolloidok stabilitása mellett a leendő alkalmazási terület is megszabja, hogy a részecskék felszínét milyen anyaggal vonják be. A felhasználási területtől függően a bevonatokat alkotó anyagok lehetnek szerves polimer, szervetlen, természetes vagy mesterségesen előállított molekulák.

Gupta és munkatársai [9] cikkükben az orvosbiológiai felhasználásban alkalmazott különböző bevonatok előnyös tulajdonságait gyűjtötték össze. Az ilyen irányú alkalmazásban fő szempont a biokompatibilitás és kolloidstabilitás biztosítása. A 2.1. táblázatban néhány példát emelnék ki a szerves polimerek és molekulák használatára.

2.1. táblázat Néhány szerves polimer előnyös tulajdonsága orvosbiológiai felhasználáshoz

Tulajdonság	Anyag
Biokompatibilitás	Polietilén-glikol, poliakrilsav, politejsav, zselatin
Kolloid stabilitás	Dextrán, polivinil-pirrolidon, zsírsavak
Hőmérséklet-érzékeny hatóanyagszállítás	PolyNIPAAm
Célzott terápia, diagnosztika	Poli-peptidek

Nem polimer bevonatok közé tartoznak például az olajsav, laurilsav, dodecilszulfonsav stb. Ezek a szerves polimerekhez hasonlóan szintén nagy termodinamikai stabilitású kolloidok előállítására használhatók. Szerves hordozóközegű kolloidok stabilizálására különösen alkalmasak a hosszú szénláncú felületaktív anyagok.

A vas-oxid nanorészecskéket szilícium, arany vagy gadolínium réteggel bevonva kapjuk az úgynevezett fémes mag-héj szerkezetet, amely alkalmas arra, hogy a felületen különböző ligandumokat megkötve segítsék elő a biológiai felhasználást.

2.4 Mágneses folyadékcseppekre ható erő

A mágneses kolloidok orvosbiológiai felhasználásánál igény lehet a folyadékcseppek mozgatására, illetve helyben tartására. Napjainkban több kutatás is foglalkozik a különböző diagnosztikai vagy terápiás felhasználási lehetőségekkel. Agiotis [28] és munkatársai a beinjektált terápiás célú kolloidok keringési rendszeren keresztül való szétterjedésének problémájával foglalkoztak. Cikkükben leírták, hogy az állandó mágnes használata célba juttatásra és adott szövetben tartásra in vitro körülmények között már az 1970-es évek óta kutatott terület. Azonban az álló mágnesek használata korlátozott, ugyanis rövid hatótávolságúak, kevésbé rugalmasan alkalmazhatók és csak fizikailag

mozgathatók. Az egyik megoldási lehetőségnek az elektromágneseket ajánlották, ugyanis azok a tekercsáram változtatásával szelektív mágneses mezőt hoznak létre. MRI (mágneses rezonanciás képalkotás) esetében pedig nem csak a valósídejű diagnosztika, hanem a célzott kezelés is megvalósítható. Kutatásukban az MRI-hez hasonló rendszerben végeelem módszerrel szimulálták a mágneses nanorészecskére ható erőket, majd az eredményeket kísérletekkel ellenőrizték. Megállapították, hogy az elektromágnesek vezérlésével a mágneses folyadék megfelelő irányba vezethető egy mikrofluidikai csatornarendszerben.

Iglesias és munkatársai [29] szimultán gyógyszerhatóanyag szállítással és hipertermiával foglalkoztak. Különböző hipertermiás alkalmazásra szánt kolloidokat hasonlítottak össze, amelyek abban voltak különlegesek, hogy gyógyszer hatóanyagot is képesek voltak abszorbeálni a felületi rétegük kialakítása miatt. Megállapították, hogy a hipertermiás alkalmazás nem befolyásolja a hatóanyag deszorpcióját.

Bruvera és munkatársai [30] cikkükben hasonló témával foglalkoztak. Berendezésük alkalmas arra, hogy a mágneses részecskékre abszorbeált hatóanyagot a célterületen lehessen alkalmazni.

Tokura és munkatársai [31] Agiotis kutatócsoportjához hasonlóan nanorészecskék érintkezésmentes mozgatásával foglalkoztak 300 nm-300 µm mérettartományba eső ferrit részecskékkal. Leírták, hogy a részecskére inhomogén mágneses térben négy erő hat, a mágneses erő, a gravitációs és felhajtóerő, valamint a viszkozitás miatt létrejövő súrlódási erő. A részecskére ható mágneses erő a részecske méretétől, mágneses tulajdonságaitól és a térerősségtől függ a következő egyenlet szerint:

$$\mathbf{F} = V_r(\chi\mathbf{H}_k) \cdot \nabla(\mu_0\mathbf{H}_k), \quad (2.15.)$$

ahol V_r a részecske térfogata, χ a szuszceptibilitás és $\mathbf{H}_k$ a külső mágneses tér.

Pedram és munkatársai [32] kutatásukban olyan módszer kidolgozásával foglalkoztak, amely során a mágneses részecskéket aktuátorként használva, magukat a részecskéket és a hozzájuk kapcsolt gyógyszerhatóanyagot célzottan át lehet juttatni a vér-agy gáton. Ehhez a részecskének kis erőt kell kifejteni a sejtmembránra, hogy át tudjon rajta hatolni. A mágneses dipólusra ható erőt vektoregyenletként a következőképpen írták fel:

$$\mathbf{F} = \frac{V\chi}{\mu_0}(\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{B}, \quad (2.16.)$$

ahol $\mathbf{B}$ a mágneses indukcióvektor. Az egyenlet a következőképpen bővíthető:

$$\begin{aligned}
& \hat{e}_x(B_x \frac{\partial B_x}{\partial x} + B_y \frac{\partial B_x}{\partial y} + B_z \frac{\partial B_x}{\partial z}) \\
(\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B} = & \hat{e}_y(B_x \frac{\partial B_y}{\partial x} + B_y \frac{\partial B_y}{\partial y} + B_z \frac{\partial B_y}{\partial z}), \\
& \hat{e}_z(B_x \frac{\partial B_z}{\partial x} + B_y \frac{\partial B_z}{\partial y} + B_z \frac{\partial B_z}{\partial z})
\end{aligned} \tag{2.17.}$$

Mefford és munkatársai [33] a retinaleválás kezelésére fejlesztettek új módszert, ugyanis az addig használt kezelések az esetek harmadában sikertelenek voltak és részleges vagy teljes vakságot okozhattak. Módszerük lényege, hogy a levált retina közelébe injektált polisziloxánnal funkcionális nanorészecskék a szem Tenon kapszulájába ültetett kisméretű állandó mágnes felé mozdulnak és lezárják a levált retina réseit.

A mintára ható erőt „tömegcsökkenés” alapján analitikai mérleggel mérték, a mágneses teret elektromágnessel hozták létre. Az erőt a következő képlettel számolták:

$$F = G_{térben} - G_{tér nélkül}, \tag{2.18.}$$

ahol G a ferrofolyadék által a mérlegre kifejtett erő.

A kísérleti adatokat elméleti számításokkal ellenőrizték, melyben a gömb alakú cseppre ható erőt a

$$F = \mu_0 \nabla(mH) \tag{2.19.}$$

egyenlettel adták meg (m a csepp mágneses momentuma). A számításokban feltételezték, hogy a csepp mágnesezettségének iránya a tér irányába mutat, valamint a mágneses tér gradiensét csak a tér irányában vették figyelembe. A mágneses cseppre ható erőt így a következőképp határozták meg:

$$F = VM(x)\mu_0 \frac{dH}{dx}, \tag{2.20.}$$

ahol V a csepp térfogata, M a csepp mágnesezettsége, dH/dx pedig a tér gradiense.

Cikkükben arra a következtetésre jutottak, hogy az elméleti számítások jól használhatók megfelelő méretű és erősségű mágnesek tervezéséhez, amelyeket a gyógyászatban használhatnak.

2.4.1 Folyadékcséppre ható mágneses tér és a belső térerősség

Ivanov és munkatársai [34] leírták, hogy a folyadékcsépp indukált mágneses momentuma a csepp térfogatától és a tömbfázis mágnesezettségi tulajdonságaitól függ. A mágneses tér a csepp belsejében csak akkor egyezik meg a külső mágneses térrel, ha a

csepp alakja végtelenül elnyújtott ellipszoid. A mágnesezettség számításához meghatározták a demágnesezési együtthatót (N_z) [35]. A demágnesezési együttható gömb alakú csepp esetén $N_z=1/3$, végtelenül elnyújtott ellipszoid esetén pedig $N_z=1$. Tetszőleges prolát ellipszoid esetén a következő egyenlet szerint határozható meg [34]:

$$N_z(e) = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left[\ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right], \quad (2.21.)$$

ahol e az ellipszoid excentricitása.

Szintén prolát ellipszoid esetén a külső térerősség a

$$H_0 = H_b^1 + 4\pi N_z(e) M_b(H_b^1) \quad (2.22.)$$

egyenlet [34] alapján számolható, ahol H_0 a külső térerősség, H_b^1 a belső térerősség számolására használt első iteráció eredménye, melyben a környező cseppeket nem vették figyelembe, valamint M_b a csepp mágnesezettsége. Híg kolloidok esetén a mágnesezettség jól közelíthető a Langevin függvény argumentumának korrekciójával [35]:

$$M_b(H) = M_L \left[H + \frac{4\pi}{3} M_L(H) \right] \quad (2.23.)$$

ahol, $M_L = M_s L \left(\frac{mH}{k_B T} \right)$.

2.5 A mágneses folyadékok nedvesítési tulajdonságai

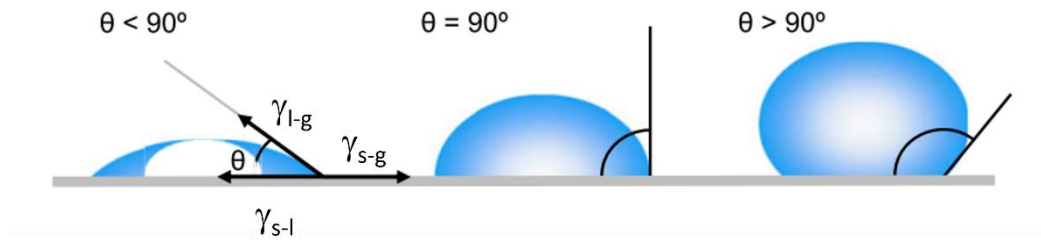
A mágneses folyadékok tulajdonságait a mikrofluidikában, bioanalízisben, aktuátorteknikában és a mágneses szeparációs műveletekben is ki lehet használni. Kitenbergs és munkatársai [36] folyadékok keveredésének hatékonyságát növelték mikrofluidikai csatornában. Megállapították, hogy a mágneses mikro-áramlásos technika az addig alkalmazott módszerekhez hasonló vagy jobb hatékonyságú eljárás. A mágneses folyadékkal működő mikroszelepek akár nagyobb nyomásnak is képesek ellenállni [37] és a mikrofluidikában széles körben használhatók [38]. Gholizadeh és munkatársai a szelepek vezérlését állandó mágnes helyett elektromágnessel oldották meg.

Mats és munkatársai [39] a miniatűr berendezésekben használható mágneses folyadékcseppekkel történő manipulációt tanulmányozták. Változatos felületi tulajdonságú anyagokon vizsgálták a cseppek viselkedését. A kutatás során vizsgálták a felületek és a folyadékcsepp közötti kontaktszöveget, amelyet felhasználtak a különböző felületek osztályozására.

A nedvesítési tulajdonságok a kontaktszög mellett a felületi feszültséggel is jellemezhetők. A két mennyiség közötti kapcsolatot a Young-egyenlet teremti meg:

$$\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l} - \gamma_{l-g} \cdot \cos\theta = 0, \quad (2.24.)$$

ahol γ_{s-g} , γ_{s-l} és γ_{l-g} rendre a szilárd-gőz, szilárd-folyadék és folyadék-gőz felületi feszültség és θ a kontaktszög.



2.8. ábra Folyadékcsepp kontaktszöge különböző felületi tulajdonsággal rendelkező felületeken [40]

A kontaktszög nagysága alapján két felületípust különböztethetünk meg. Az egyik, amikor a kontaktszög 90° alatt van, ekkor jó nedvesítésről beszélünk és ez a hidrofíl felületekre jellemző. Amennyiben a kontaktszög 90° -nál nagyobb, rossz nedvesítésről beszélünk. Ez a hidrofób felületekre jellemző. Fontos megjegyezni, hogy a felületek minőségét mindig adott folyadék-felület párra lehet megadni.

Mágneses folyadékok esetén a térfüggő tulajdonságok ismerete kiemelkedő jelentőségű a különböző felhasználási módoknál. A kutatások többségében inhomogén mágneses teret alkalmaznak, azonban a mágneses tér gradiense jelentős mértékben befolyásolhatja a folyadékok tulajdonságait [41].

Ahogy az 2.4.1. fejezetben említésre került, a cseppek belsejében a mágneses tér csak a tér irányával egyező, tű alakú csepp esetén egyenlő a külső mágneses térrel. Egy felületen levő csepp esetében az alakja miatt inhomogén tér alakul ki. Ennek eredményeképpen (különösen a csepp és a felszín érintkezési felületének közelében) a magnetoforézis jelensége miatt koncentrációkülönbség alakul ki a mágneses részecskék eloszlásában [42]. A részecskék koncentrációja a felület közelében megnő. Nagyobb térerősségeknél a részecskék aggregációja is szerepet játszik a mágneses tér hatására bekövetkező nedvesítési tulajdonságok megváltozásában, mert befolyásolja a koncentrációgradienst. Továbbá ez a hatás függ a részecskék méreteloszlásától is. A folyadékokban, ahol a részecskék eloszlása nem egyenletes, mágneses tér hatására a nedvesítési tulajdonságok megváltoznak a részecskék aggregációja miatt. Vinod és

munkatársai [43] kimutatták, hogy nagy polidiszperzitási indexű folyadékokban a mágneses tér hatására történő kontaktszög változás kisebb mértékű, mint a közel azonos méretű részecskéket tartalmazó ferrokolloid esetében. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a mágneses tér hatására a részecskék láncokat képeznek, így μm -es aggregátumok is képződhetnek.

Több kutatás foglalkozott a felületi feszültség mágneses térfüggésével. Ezek alapján megállapítható, hogy a mágneses tér növelésével a felületi feszültség is növekszik [44,45]. Azonban ha a mágneses tér iránya a felületre merőleges, a felületi feszültség csökken a mágneses tér növelésével [46,47].

A felületi feszültség és ezzel együtt a kontaktszög a hőmérséklet változásával is megváltozhat, azonban ennek mértéke bizonyos hőmérséklet alatt nagyon kicsi [48].

2.5.1 A kontaktszög meghatározása

Yuan és Lee munkájukban [40] összegyűjtötték a kontaktszög mérésére szolgáló legelterjedtebb módszereket. Kitértek nanométer mérettartományú nedvesítési tulajdonságok tesztelésére is.

2.5.1.1 Közvetlen meghatározás goniométerrel

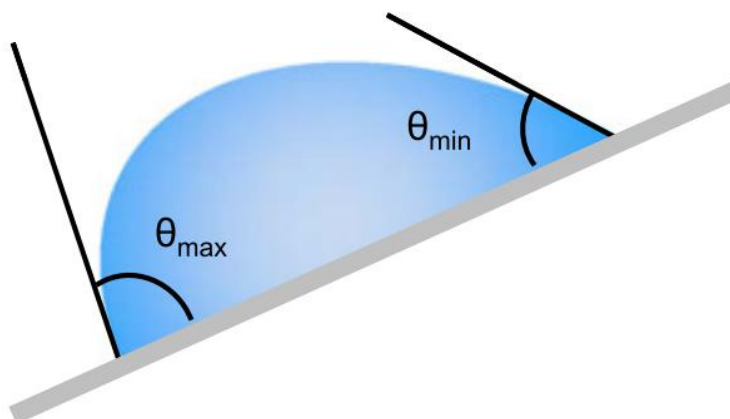
A goniométeres meghatározást már az 1940-es évek óta alkalmazzák [49]. Az első, kereskedelmi forgalomba szánt goniométert W. A. Zisman tervezte az 1960-as években.

A műszer tárgylemezből, mikropipettából, fényforrásból és egy szögmérő lencsesz teleszkópból áll. A mérés előnye, hogy kis mennyiségű folyadékminta és kisméretű felület szükséges. A pontosságot és reprodukálhatóságot a mérést végző személye nagymértékben befolyásolja. Hátránya, hogy a kialakítás miatt a 20° alatti szögek mérése már csak kis pontossággal végezhető el. Emellett a fókuszt a csepp legnagyobb meridián szakaszára kell beállítani, így a kontaktszög is csak azon a szakaszon figyelhető meg. A felület érdessége szintén befolyásoló tényező lehet.



2.9. ábra A ramé-hart goniométer [ramé-hart instrument co.]

A goniométeres meghatározás különlegessége, hogy alkalmas a kontaktszög hiszterézisének vizsgálatára. Ekkor a tárgylemezt adott szögben megdöntik és vizsgálják a haladó és visszahúzódó (advancing és receding) szögeket (2.10. ábra) [40].



2.10. ábra Kontaktszög meghatározás döntött felületen [40]

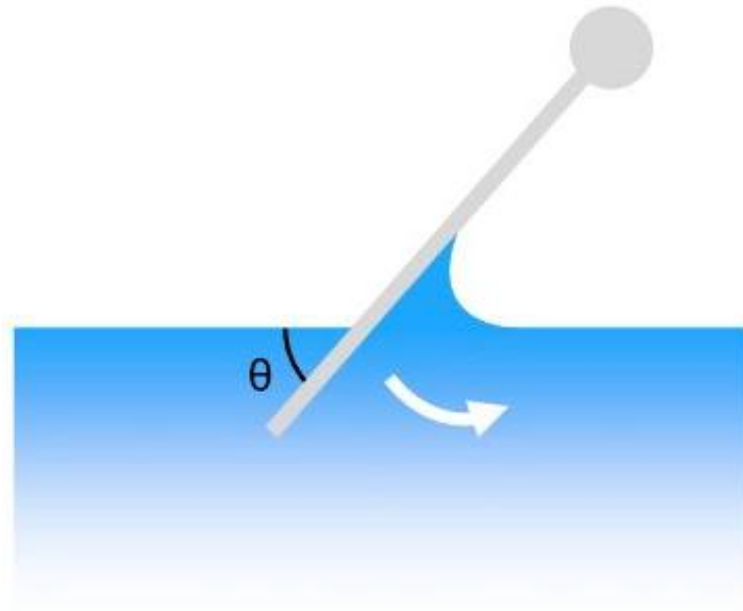
2.5.1.2 Bezárt buborék módszer

A bezárt buborék módszer esetén nem a felületre visznek fel folyadékcseppet, hanem a folyadékba merülő felület alá légbuborékot helyeznek. A módszer szintén közvetlen meghatározást tesz lehetővé. Hátránya, hogy nagyobb mennyiségű folyadékot igényel, valamint hibát okozhat, ha a felület anyaga duzzad a folyadékban, vagy a vizsgálni kívánt filmréteg leoldódik [40].

2.5.1.3 Döntött lemezes módszer

A döntött lemezes módszer pontossága kevésbé függ a mérést végző személy képességeitől. A mérés során egy lemezt helyeznek a folyadék fölé, amit addig forgatnak,

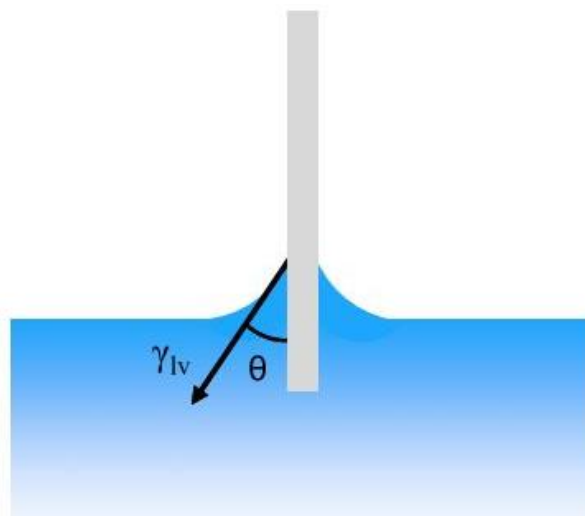
ameddig a lemez széle a folyadékba merül, így mindkét oldalán meniszkusz jön létre. A lemezt tovább forgatják addig, ameddig a meniszkusz az egyik oldalon vízszintes nem lesz. A kontaktszög ekkor lemérhető (2.11. ábra). A módszer kis kontaktszögek ($<10^\circ$) is használható [40].



2.11. ábra A döntött lemezes módszer [40]

2.5.1.4 Wilhelmy mérleg módszer

A Wilhelmy mérleg módszerrel indirekt kontaktszögmérést lehet megvalósítani (2.12. ábra). A mérés során vékony lemezt merítenek a folyadékba és nagy pontosságú mérleggel mérik a bekövetkező erőváltozást, amikor a lemez eléri a folyadékfelszínt.



2.12. ábra A Wilhelmy mérleg módszer [40]

Az változásból számolt mennyiség a nedvesítésből származó erő (2.25.) és a felhajtóerő eredője (2.26).

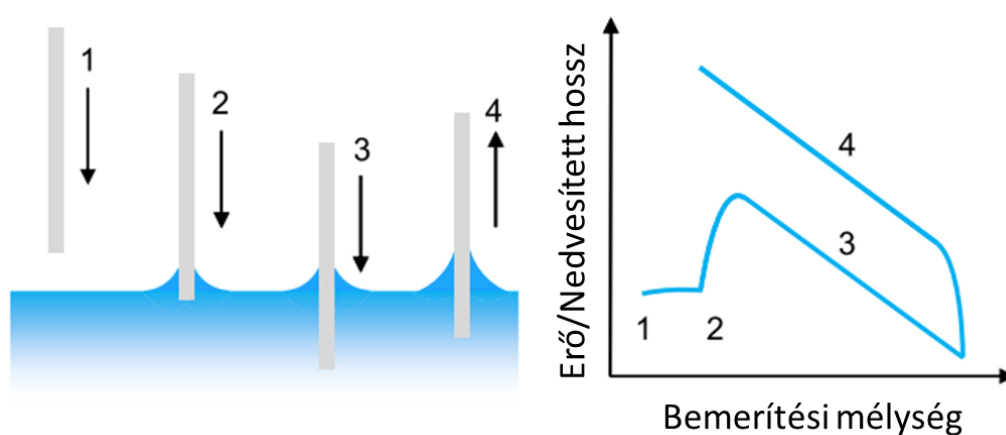
$$f = \gamma_{l-g} p \cos \theta, \quad (2.25.)$$

ahol p a nedvesített rész hossza a lemezen.

$$F = \gamma_{l-g} p \cos \theta - V_{kv} \Delta \rho g, \quad (2.26.)$$

ahol V_{kv} a kiszorított víz térfogata.

Különleges mérési elrendezéskor a haladó és visszahúzódó szögeket is lehet mérni. Ekkor a lemezt belemerítik, utána kihúzzák a folyadékból (2.13. ábra) [40].



2.13. ábra Bemerítéssel ciklus a Wilhelmy mérleg módszernél [40]

2.5.1.5 Kapilláris módszerek

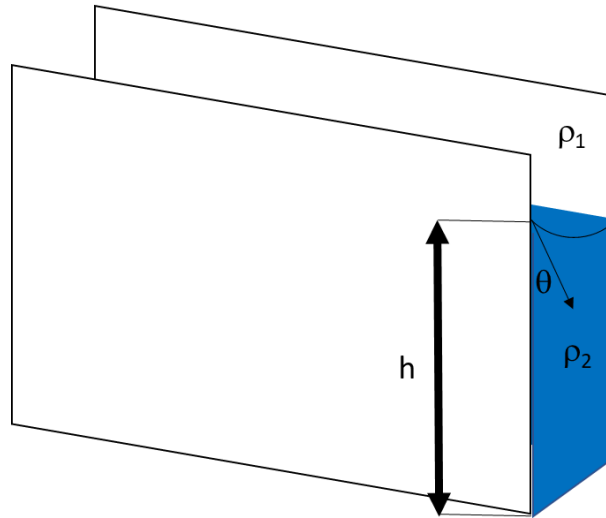
A kapilláris módszereknél három fő mérési elrendezést különböztethetünk meg:

- kapilláris emelkedés lemezek között
- kapilláris emelkedés csőben és
- kapilláris híd módszer.

A lemezes módszer (2.14. ábra) lényege, hogy két, elméletben végtelen széles lemez között a folyadék felkúszik az adott méretű résen. Az emelkedési magasság (h) mérésével a kontaktszög a

$$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta \rho g h^2}{2 \gamma_{l-g}} \quad (2.27.)$$

egyenlettel számolható.

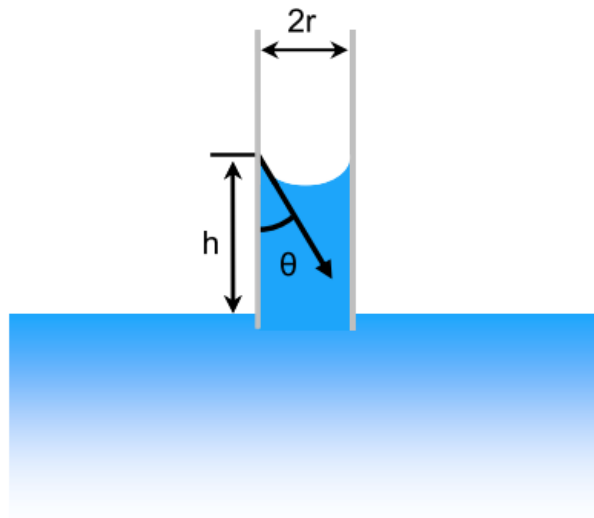


2.14. ábra Kapilláris emelkedés lemezek között

Kapilláris cső esetén (2.15. ábra) feltételezhetjük, hogy megfelelően kis belső keresztmetszet esetén az emelkedő folyadék kör keresztmetszetű, így a kapilláris méretei (r : kapilláris sugara) és az emelkedési magasság ismeretében a kontaktszöget a

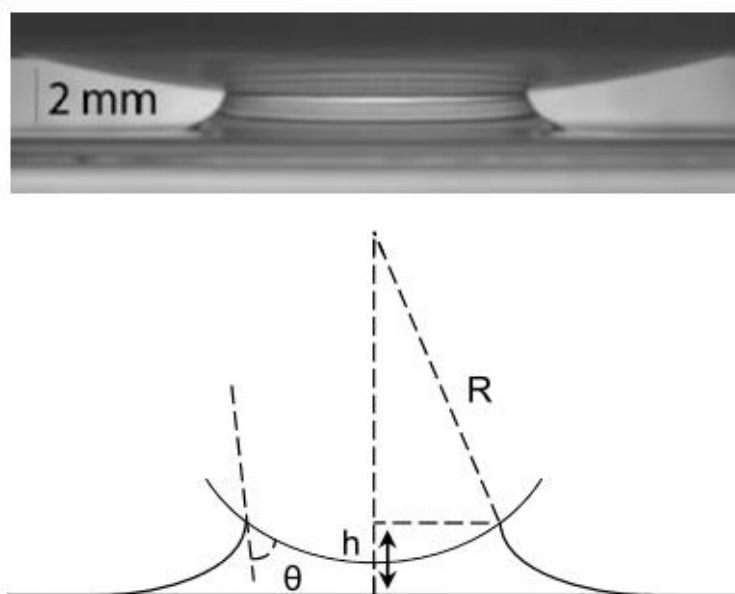
$$h = \frac{2\gamma_{l-g} \cos \theta}{\Delta \rho g r} \quad (2.28.)$$

egyenlettel határozhatjuk meg.



2.15. ábra A kapilláris emelkedés csőben [40]

A kapilláris híd módszer (2.16. ábra) nagy pontosságú mérést tesz lehetővé. Gömb alakú felületet merítenek a nagy felszínen szétterülő folyadékba, majd a kapilláris effektus miatt kialakult nedvesítési felület (A) alapján határozzák meg a kontaktszöget a 2.28. egyenlet alapján.



2.16. ábra Kapilláris híd módszer [40]

$$A = 2\pi R(k^{-1}\sqrt{2(1 + \cos \theta)} - h, \quad (2.29.)$$

ahol R a gömb sugara és k^{-1} a folyadékra jellemző kapilláris állandó [40].

2.6 Hipertermia

A mágneses folyadékok megfelelő frekvenciájú váltakozó mágneses térbe kerülve a 2.3.2.2 fejezetben leírt relaxációs mechanizmusok miatt hőt termelnek. Hipertermiás alkalmazásoknál ezeket a relaxációs mechanizmusokat használják ki, melynek során a kiválasztott szövetbe juttatott mágneses nanorészecskékkel lokális hőmérsékletnövekedést ($42^\circ\text{C} < T$) idéznek elő. A folyamat alkalmas lehet különféle rákos daganatok kezelésére, ugyanis a tumorsejtek hőtűrő képessége kisebb, mint a környező egészséges szöveteké [50].

A mágneses nanorészecskék orvosi alkalmazásának kulcsfontosságú szempontja többek között a hőtermelő teljesítmény. Általánosságban elmondható, hogy ez a képesség 10 nm körüli mérettartományba eső részecskék esetében az alkalmazott frekvenciával arányosan, a térerősséggel (amplitúdóval) pedig négyzetesen növekszik [51], orvosi alkalmazásokban azonban ezek korlátozottan növelhetők, ugyanis a nagy amplitúdójú és frekvenciájú időben váltakozó mágneses terek a környező szöveteket károsíthatják. Klinikai tesztekénél kiderült, hogy 10 kAm^{-1} amplitúdó 100 kHz frekvencia mellett ez tolerálható [52].

A ferrokolloidok hőtermelő teljesítményét a fajlagos teljesítményvesztéssel jellemezhetjük (specific loss power, SLP), amely megadja a kolloid által elvesztett elektromágneses teljesítmény tömegegységre vonatkoztatott értékét. A teljesítményvesztés erősen függ az alkalmazott tér amplitúdójától és frekvenciájától, azonban ezek mérőeszköz-specifikusak. Emiatt a belső teljesítményvesztés (ILP, intrinsic loss power) célszerű használni [53], amely figyelembe veszi a fenti két paramétert.

$$ILP = \frac{SLP}{H_0^2 f}, \quad (2.30.)$$

ahol H_0 a mágneses tér erőssége (amplitúdója) és f a frekvencia.

Az ILP értékek lehetővé teszik a különböző műszerekkel mért tulajdonság összehasonlítását.

A mágneses kolloidok hőtermelését kalorimetriás és magnetometriás módszerekkel mérhetjük. A legmegfelelőbb módszer az adiabatikus kalorimetriás meghatározás lenne. Ekkor a minta és a környezete között nincs hőtranszport és a mintán belül nincs keveredés. Ez a módszer nehezen kivitelezhető, ugyanis megvalósításához komplex hőszigetelés és precíz műszerezettség szükséges. Emiatt leggyakrabban nem adiabatikus kalorimetriás módszert használnak [54], melynek során a váltakozó mágneses tér hatására bekövetkezett hőmérséklet emelkedést vizsgálják. A teljesítményvesztés a melegedési görbe kezdeti meredekségéből a következő egyenlet szerint számolható [55]:

$$SLP = \frac{c_p m_f}{m_{MNP}} \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=0}, \quad (2.31.)$$

ahol c_p a fajlagos hőkapacitás, m_f a folyadék tömege és m_{MNP} a mágneses részecskék tömege.

2.6.1 Az SLP érték mérése

2.6.1.1 Kalorimetriás módszerek

A kalorimetriás módszerek alapja, hogy a váltakozó mágneses térbe helyezett ferrokolloid melegedését vizsgálják valamely hőmérsékletmérési módszerrel. A legegyszerűbb elrendezésben légmagos tekercset használnak, amelynek közepébe helyezik a kolloidot. Coisson és munkatársai [56] nem adiabatikus módszerrel határozták meg minták SLP értékét. A melegedési görbét termodinamikai modellel elemezték, így figyelembe tudták venni a hővesztéseket.

Kvázi-adiabatikus módszernél csak a melegedési görbe kezdeti, lineáris szakaszát veszik figyelembe. Ekkor azzal a feltételezéssel kell élni, hogy a minta hőmérséklet-eloszlása homogén.

Natividad és munkatársai [57] hőszigeteléssel ellátott edényzetben adiabatikus körülmények között mérték a minták SLP értékeit.

Kalorimetriás módszereknél többnyire alacsony frekvenciát ($f < 500$ kHz) és nagy térerősséget ($H_{\max} = 120$ kA m⁻¹) használják [58].

2.6.1.2 Magnetometriás módszer

Ferro- vagy ferrimágneses anyagra váltakozó frekvenciájú teret kapcsolva a tér erősségétől függő mágnesezettségben késés tapasztalható. Magnetometriás SLP mérésnél a minta hiszterézisgörbéje által közrefogott területből következtetni lehet a minta által kibocsátott hő mennyiségére a következő egyenlet szerint [58]:

$$SLP = \frac{f}{\rho_{MNP}} \mu_0 \oint M(H) dH, \quad (2.32.)$$

ahol ρ_{MNP} a mágneses anyag sűrűsége. A mérésekhez a kalorimetriás módszerekhez képest magasabb frekvenciát ($f_{\max} = 2$ MHz), valamint legtöbb esetben alacsonyabb térerősséget ($H_{\max} = 10$ kA m⁻¹) használják [58].

2.6.2 Hőmérséklet mérése a hipertermia során

A kezdeti meredekség pontos megállapításához a melegedési görbe precíz rögzítésére van szükség, miközben a mágneses tér be van kapcsolva. A mágneses folyadékok hőmérsékletének mérésére többféle módszer áll rendelkezésre. Olyan módszert kell találni, ahol a nagyfrekvenciájú mágneses tér nincs hatással a mérésre (infravörös hőmérő, optikai szálal hőmérsékletmérés) vagy a hatás kiküszöbölhető.

2.6.2.1 Infravörös (IR) hőmérsékletmérés

Az IR hőmérsékletmérést többféle módon lehet megvalósítani. Infravörös kamerával két dimenziós képet kaphatunk a minta felületéről [59]. A módszer előnyei, hogy nem érzékeny a nagyfrekvenciás mágneses térre, noninvazív, így in vivo mérésekhez is alkalmas [60,61]. Azonban az ilyen elven működő kamerák érzékenyek a zavaró jelekre, mint például a visszatükröződés, és a pontosságuk nagyban függ a hőveszteségtől. Az IR termometria pontossága lock-in technikával növelhető. Ebben az esetben a hőkibocsátás szabályozható, így a nem kívánt jelek kiszűrhetők [62].

A másik módszer, hogy IR tartományban jó áteresztő tulajdonságokkal rendelkező optikai szállal kivezetik a jelet a detektorhoz, amely árnyékolással rendelkezik, így védve van a mágneses tér hatásaitól [63].

2.6.2.2 *Félvezető kristályos hőmérsékletmérés*

Az optikai szálal IR hőmérsékletméréshez hasonló módszerben nem a minta által kibocsátott IR sugárzást, hanem a szenzor végébe épített, hőmérsékletre érzékeny félvezető kristály által kibocsátott jelet vizsgálják. Moore és munkatársai [64] ilyen elven működő, nagy hőmérsékletű mérésekhez használható szenzort fejlesztettek. A módszer elve, hogy az érzékelő anyagát (zafír, Ga-As kristály) adott spektrumú fénnel megvilágítva a visszavert sugárzás a hőmérséklet függvényében megváltozik. A jel spektrométerrel detektálható.

A szenzor pontszerű mérést tesz lehetővé, emiatt a mérési hiba forrása a nem megfelelő elhelyezés lehet, továbbá a mérés válaszideje 100 ms-250 ms nagyságrendű [65].

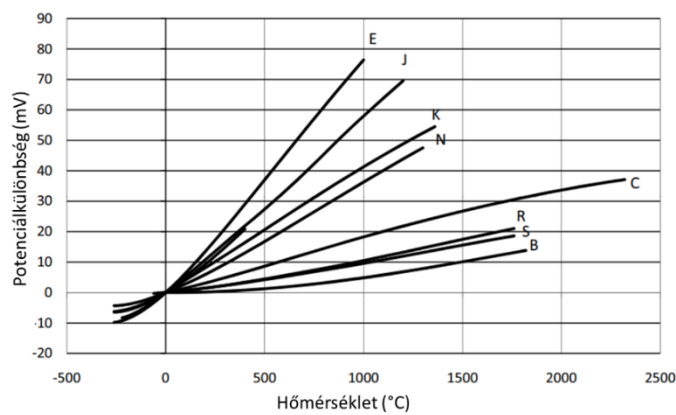
2.6.2.3 *Termoelemes hőmérsékletmérés*

A termoelemek két különböző anyagi minőségű fémből (félvezetőből) állnak, amelyeket egy pontban saját anyagukban összeolvasztanak, így hőmérsékletre érzékeny pontot hoznak létre. A két fém között hőmérsékletfüggő potenciálkülönbség jön létre a Seebeck effektus miatt. A vezetékek nyitott végét a hőmérséklet szempontjából referenciapontnak is hívják [66].

Anyagukat tekintve többféle vezeték-konfigurációval készítenek termoelemeket (lásd: 2.2. táblázat). Érzékenységük a két fémhuzal anyagától függ (2.17. ábra). A félvezető kristályos hőmérőkhöz hasonlóan pontszerű mérést tesznek lehetővé. Előnyük, hogy az infravörös és félvezető kristályos hőmérőkkel ellentétben a termoelemek meglehetősen olcsók és egyszerű műszerezettséget igényelnek. További előnyük, hogy a válaszidejük 10 ms körüli (tokozás nélküli kialakítás) [67]. A gyors válaszidőnek köszönhetően a melegedési görbe kezdeti tartománya nagy pontossággal rögzíthető. A fő hátrányuk, hogy a fémhuzalok érzékenyek a váltakozó mágneses térre. További probléma, hogy a mágneses tér elektromos áramot indukál a vezetékekben, amely önmelegedéshez vezet, emiatt a minta abszolút hőmérsékletét jelentősen túlbecsülhetjük. A termoelemeket (és az ellenálláshőmérőket) szintén gyakran alkalmazzák hipertermiás méréseknél [57,68,69], azonban a mágneses mező által kifejtett hatásokat legtöbbször figyelmen kívül hagyják.

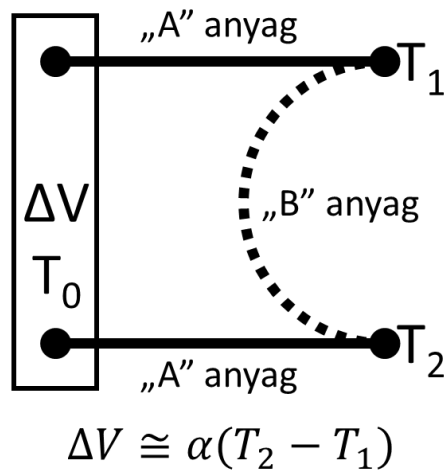
2.2. táblázat Különböző termoelem típusok

Típus	Anyag
J	vas-konstantán (réz-nikkel)
T	réz-konstantán
K	kromel (nikkel-króm)-alumel (nikkel-mangán-szilícium-alumínium)
E	kromel-konstantán
N	nicrosil (nikkel-króm-szilícium)-nisil (nikkel-szilícium)
C	wolfram-rénium ötvözetek
S, R, B	platina-ródium ötvözetek



2.17. ábra Termoelemek érzékenysége [66]

Két termoelemet megfelelően összekötve (2.18. ábra) a két mérési pont hőmérsékletének különbségével arányos jelet mérhetünk a kivezetésen (α a termofeszültség hőmérsékleti együtthatója). Ez az elrendezés megfelelő a differenciális hőmérsékletméréshez.



2.18. ábra Differenciális elrendezés

Kísérleti rész

3. Folyadékcseppre ható erő meghatározása

A mágneses folyadékot megfelelő koncentrációban a szervezetbe juttatva el kell szállítani az alkalmazási helyre és a kezelés idejére helyben kell tartani változtatható inhomogén mágneses mezővel vagy állandó mágnessel. Ahhoz, hogy ezt a két lépést megfelelően végre lehessen hajtani, fontos a folyadék mágneses tulajdonságainak ismerete, amelyek alapján a mágneses folyadékcsepp mozgása modellezhető a különböző szövetekben. Továbbá fontos annak ismerete is, hogy a mágneses tér hatására a folyadékcsepp és a környező szövetek között milyen erők ébrednek.

A mágneses tér által az anyagra kifejtett erőt a minta mágnesezettségének ismeretében Faraday módszerrel határozhatjuk meg. Mefford és munkatársai [33] a gömb alakú ferrofluidum cseppre ható erőt az alábbi egyenlet alapján számolták:

$$F = VM(y)\mu_0 \frac{dH_k}{dy}, \quad (3.1.)$$

ahol V a minta térfogata, $M(y)$ a minta mágnesezettsége a mágnes felületétől mért távolság függvényében, μ_0 a vákuum permeabilitása, dH_k/dy a külső mágneses tér gradiense.

Terápiás célokra híg mágneses folyadékokat alkalmaznak, ezért a mágnesezettség jól közelíthető a megfelelő Langevin függvénnyel, ennek megfelelően az erő:

$$F = VM_s L(\alpha H_k) \mu_0 \frac{dH_k}{dy}, \quad (3.2.)$$

ahol M_s a telítési mágnesezettség, L a Langevin függvény, H_k a külső térerősség, $\alpha = (m\mu_0)/(k_B T)$, melyben m a részecskék mágneses momentuma, k_B a Boltzmann állandó és T a hőmérséklet.

A modellszámítások során ismernünk kell a mágneses folyadékcsepp alakját. Az anyag belsejében a mágneses tér csak annak irányával párhuzamosan tű alakú minta esetében egyezik meg a külső mágneses térrel. Egyéb esetekben a belső térerősséget iterációval számolhatjuk a minta alakjától függő demágnesezési együttható ismeretében [34]:

$$(H_b)_{i+1} = H_k - N_z M_s L(\alpha (H_b)_i), \quad (3.3.)$$

ahol H_b a belső térerősség, N_z a demágnesezési együttható. A kísérletek során henger alakú cseppekkel foglalkoztam, amelyek az oblát ellipszoid (lencse) paramétereivel jól közelíthetők és így a demágnesezési együttható [70]:

$$N_z = \frac{1 + e^2}{e^3} (e - \tan^{-1}(e)), \quad (3.4.)$$

$$e = \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1},$$

ahol a az ellipszoid nagytengelye és c az ellipszoid kistengelye.

A 3.4. egyenlettel figyelembe vettem a folyadékcsepp alakját, így a 3.2. egyenletbe a belső térerősséget írhatjuk:

$$F = VM_s L(\alpha H_b) \mu_0 \frac{dH_b}{dy}. \quad (3.5.)$$

A ferrokolloidokra felírt Langevin modell nem veszi figyelembe a részecskék közötti kölcsönhatásokat. Az effektív térerősség (H_e) kiszámításához az úgynevezett másodrendű modified mean-field modell (MMF2) egyenletét használtam [71], amely figyelembe veszi a mágneses dipólus-dipólus kölcsönhatást. A Langevin függvényben az alábbi egyenlettel számolt effektív térerősség jelenik meg:

$$H_e = H_b + \frac{1}{3} M_L(H_b) \left(1 + \frac{1}{48} \frac{dM(H_b)}{dH_b} \right). \quad (3.6.)$$

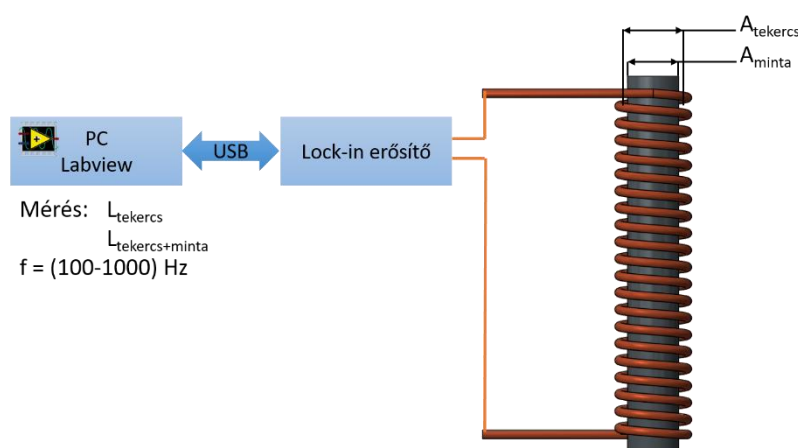
A folyadékcseppekre ható erő kiszámításához alkalmazott 3.5. egyenletben tehát H_b helyett az effektív térerősséggel számolunk:

$$F = VM_s L(\alpha H_e) \mu_0 \frac{dH_b}{dy}. \quad (3.7.)$$

3.1 Anyagok és módszerek

A vizsgált PAM polielektrolittal stabilizált magnetit nanorészecskéket tartalmazó biokompatibilis SPM folyadékot (biocompatible magnetic nanoparticles, BCMNPs) a Szegedi Tudományegyetem Vizes Kolloidok Kutatócsoportja készítette ko-precipitációs eljárással. A minta magnetitkoncentrációja 5,19 m/m% volt. A vizsgálatokhoz 25% és 50%-os hígítású mintákat készítettem. Magnetitkoncentrációjuk (m/m) 5,19%; 3,89% és 2,58%, az átlagos részecskeátmérő $d=9,4$ nm volt.

A minták AC szuszceptibilitásának meghatározása Signal Recovery 7270 DSP típusú Lock-in erősítővel történt kis tereknél alkalmas, induktivitásmérésen alapuló módszerrel 100 Hz és 1 kHz között [72]. A módszer lényege, hogy a kiválasztott frekvenciatartományban felvesszük egy tekercs induktivitását, majd ugyanezt megismételjük úgy, hogy a tekercs belsejét a vizsgálándó minta tölti ki (3.1. ábra).



3.1. ábra A szuszceptibilitás meghatározása

Mivel a szuszceptibilitás függ a mérési frekvenciától, a mérést minél alacsonyabb frekvenciatartományban kell végezni. A tekercsben indukált feszültségjel a Maxwell egyenlet alapján:

$$U_{\text{ind}} = n \frac{\partial}{\partial t} \int_{A_0} B dA, \quad (3.8.)$$

ahol n a tekercs menetszáma és A_0 a tekercs keresztmetszete. A mágneses indukció a következőképpen írható fel:

$$B = \mu_0 \mu_r H_0 e^{i\omega t} \quad (3.9.)$$

$$\text{és } H_0 = \frac{nI_0}{l},$$

ahol B a mágneses tér indukciója és μ_r az anyag relatív permeabilitása, H_0 az alkalmazott váltakozó mágneses tér (AC tér) amplitúdója, $H=H_0 e^{i\omega t}$ az AC tér időfüggése és l a tekercs hossza, valamint $\mu=\mu_0 \mu_r$.

A tekercs belsejében állandó H_0 és permeabilitás esetén

$$\frac{U_{ind}}{I} = \frac{in^2}{l} A_0 \omega \mu = i\omega L_0 \mu, \quad (3.10.)$$

ahol i a képzetes egység és L_0 az üres tekercs induktivitása. Így az egyenlet a mért U_{ind} jel és a keresett mennyiség között kapcsolatot teremt.

A μ mennyiséget komplex mennyiségként írhatjuk fel:

$$\mu^* = \mu' - i\mu''. \quad (3.11.)$$

Ezután a tekercs és a benne levő minta teljes impedanciáját a következőképpen írhatjuk fel:

$$Z_{tot} = R_{tot} + i\omega L_{tot} = R_{tek} + i\omega L_0(\mu' - i\mu''), \quad (3.12.)$$

ahol R az impedancia ohmos komponense.

A permeabilitás valós és képzetes részét külön felírva a következő egyenleteket kapjuk:

$$\mu' = \frac{L_{tot}}{L_0} \quad (3.13.)$$

$$\text{és } \mu'' = \frac{R_{tot} - R_{tek}}{\omega L_0}.$$

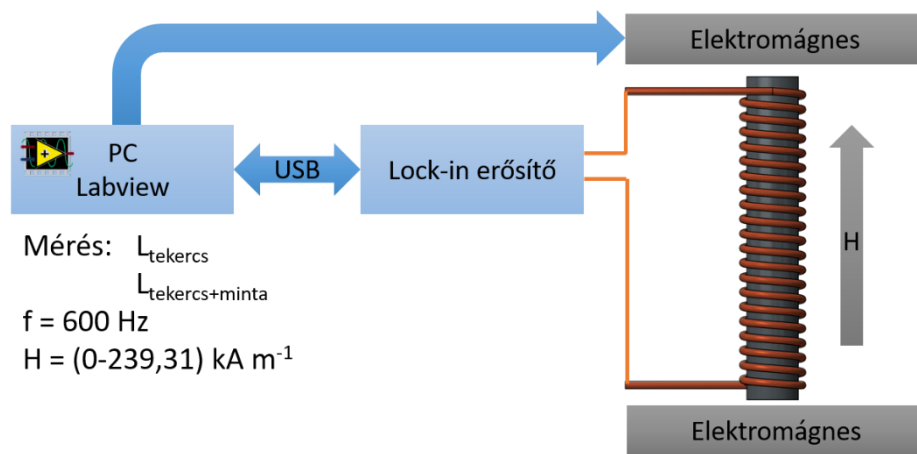
Felhasználva a komplex szuszceptibilitást ($\chi^* = \mu^* - 1$) és a kitöltési tényezőt (A_0/A_m , A_m a minta által kitöltött térrész keresztmetszete) a komplex szuszceptibilitás két komponense a következő lesz:

$$\chi' = \mu' - 1 = \left(\frac{L_{tot}}{L_0} - 1 \right) \frac{A_0}{A_m}, \quad (3.14.)$$

$$\chi'' = \mu'' = \left(\frac{R_{tot} - R_{tek}}{\omega L_0} \right) \frac{A_0}{A_m}. \quad (3.15.)$$

Az adatokat a megfelelő módszerrel 0 Hz-re interpolálva megkaphatjuk a minták kezdeti szuszeptibilitását (χ_0).

A szuszeptibilitás mágneses tértől való függésének meghatározása szintén Lock-in erősítővel történt $B=(0-300)$ mT mágneses indukció ($H=(0-239,31)$ kA m⁻¹) között (3.2. ábra).

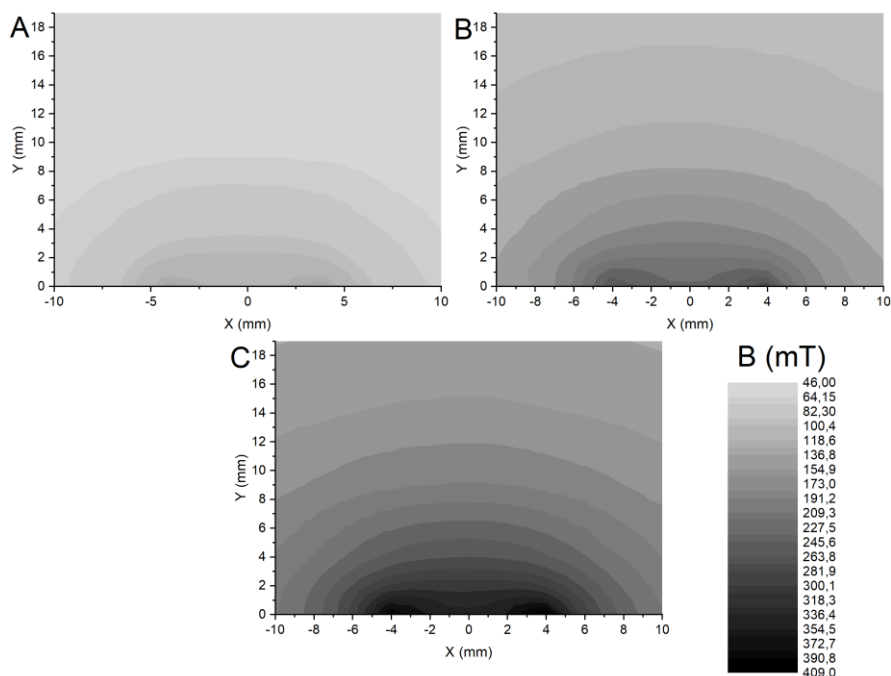


3.2. ábra Szuszeptibilitás meghatározása külső mágneses térben

A mérés során 600 Hz-es mérőfrekvencián 32 térerősség értéknél rögzítésre került a mintával töltött tekercs induktivitása, így abból az egyes térerősségekhez tartozó szuszeptibilitás (adott mérőfrekvencián) számolható. Ha az értékek és a 600 Hz-es mérőfrekvenciához tartozó $H=0$ kA m⁻¹ térnél mért szuszeptibilitás hányadosát vesszük, megkapjuk a χ/χ_0 görbét, amelyet integrálva a minta mágnesezettsége számolható az egyes térerősségeknél. Magnetométer hiányában a mágnesezettségi görbét csak számolással tudtam meghatározni.

A mintákra ható erő mérését egy $B=2$ T maximális mágneses indukciójú elektromágnesben végeztem $I=1$ A, 2 A és 3 A áramerősség melletti inhomogén mágneses terekben (3.3. ábra). Mindhárom áramerősségre felvettem a tekercs pólusai közötti mágneses tér profilját Magnet-Physik FH 54 típusú műszerrel. A mágneses indukció értékeket a mágnes pólusának középpontjából kiindulva x irányban ± 10 mm

távolságban mm-es pontossággal mértem, valamint z irányban 0, 1, 2, 4, 9, 14 és 19 mm távolságokban. Az adatokból OriginPro programmal mátrixot szerkesztettem, így a program a köztes pontokon is ki tudta számolni a mágneses indukció értékeit. A mágneses teret az adatok alapján ebben a tartományban hengerszimmetrikusnak feltételeztem.



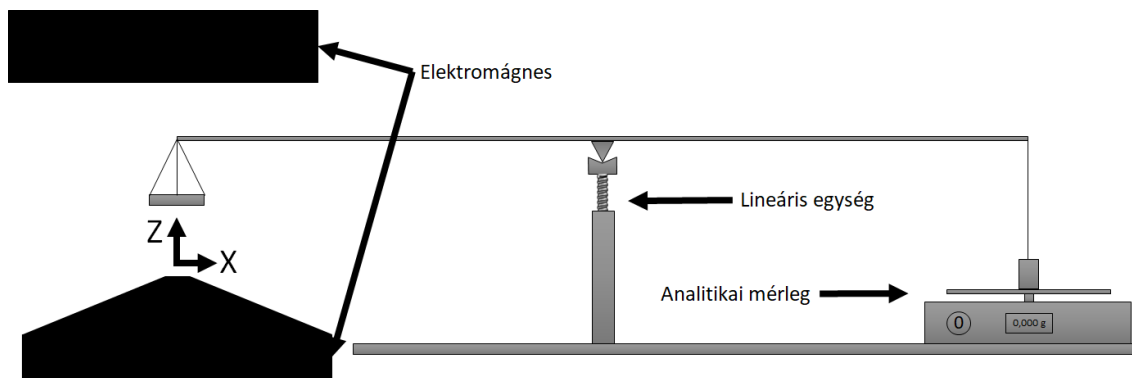
3.3. ábra Az elektromágnes mágneses tere különböző gerjesztő áramerősségek mellett
(a: $I=1$ A, b: $I=2$ A, c: $I=3$ A)

A mintára ható külső mágneses térerősséget a

$$H_k = \frac{B}{\mu_0 \mu_r} \quad (3.16.)$$

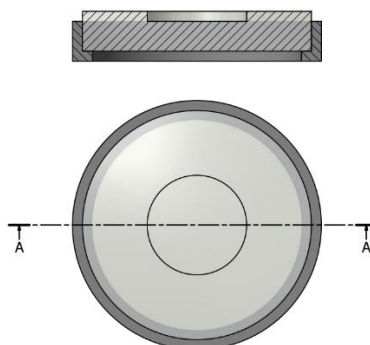
összefüggés alapján számoltam ki, ahol a teret kitöltő anyag ebben az esetben a levegő ($\mu_r=1,00000037 \rightarrow \approx 1$).

A mintára ható erőt KERN PLS 1200-3A típusú mérleg segítségével határoztam meg. A mért párhuzamos adatok szórása átlagosan 0,018 mN volt. A mérési elrendezés a 3.4. ábrán látható.



3.4. ábra A folyadékcseppekre ható erő meghatározása

A mintatartókat kétkomponensű PDMS (poli-dimetilsziloxán) anyagból készítettem (3.5. ábra). Az egyes folyadékcsepp méretekhez a 3 különböző öntőformát PVC műanyagból készítettem. Az összekevert szilikongumit felvittem a negatív öntőformára, majd 15 percig 120 °C-on melegítettem. Ezután a megszilárdult PDMS már eltávolítható az öntőformáról. A rugalmas mintatartókat PVC perselyben függesztettem fel a mágnes középpontja fölé. A mérlegkar anyaga sárgaréz volt, amely diamágneses és így nem befolyásolja érzékelhetően a mérést. A minta magasságát lineáris egységgel szabályoztam.



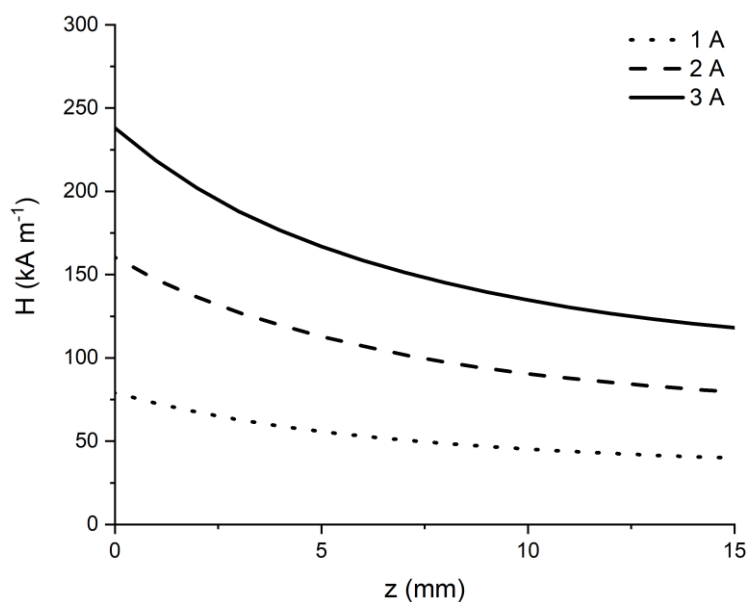
3.5. ábra A mintatartó felépítése

Mivel mindhárom mintatartó egyedi készítésű volt, a számoláshoz figyelembe kellett venni, hogy a minta középpontja milyen magasan helyezkedik el a mágnes felületétől. A mintatartókba befoglalt ferrofluidum cseppek méreteit és térfogatát, valamint a számoláshoz szükséges paramétereket a 3.1. táblázatban foglaltam össze.

3.1. táblázat A számoláshoz szükséges paraméterek

Mintatartó jele	d (mm)	h (mm)	V (μl)	N _z
I.	10,05	0,92	73,0	0,8577
II.	7,20	1,03	41,9	0,8276
III.	5,02	1,01	20,0	0,7562

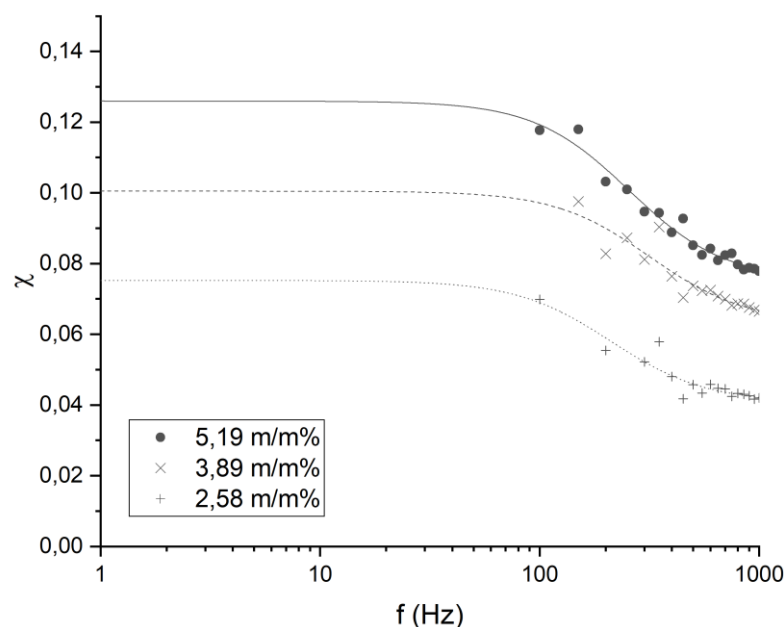
Az elektromágnes bekapcsolása után jelentkező erőhatást a mágnes felületétől távolodva több pontban mértem. Minden egyes pontban meghatároztam a mágneses térerősséget, aminek a gradiensét numerikus differenciálással számoltam ki a két mérési pont távolságának (1 mm) ismeretében. Mivel a minták x irányú kiterjedése nem elhanyagolható, ezért nem a minta középpontjához tartozó térerősséggel és gradienssel számoltam, hanem a minta x irányú kiterjedésében átlagoltam a térerősségeket (3.6. ábra).



3.6. ábra Az egyes gerjesztő áramerősségekhez tartozó térerősség profilok

3.2 Eredmények és értékelésük

A három különböző magnetit koncentrációjú biokompatibilis mágneses folyadék szuszceptibilitás-frekvencia görbéi a 3.7. ábrán láthatók.



3.7. ábra A minták szuszceptibilitás-frekvencia görbéi

A kezdeti szuszceptibilitás értéke Debye relaxációval számolható a következő egyenlet szerint [73]:

$$\chi' = \chi_{inf} + \frac{\chi_0 - \chi_{inf}}{1 + ((2\pi f)^2 \tau^2)} \quad (3.17.)$$

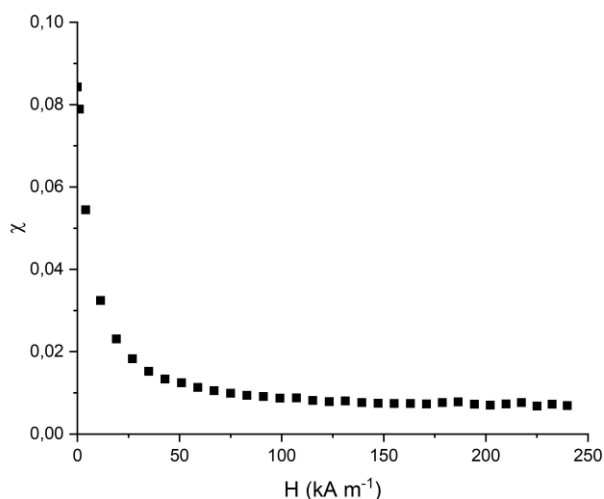
ahol χ_{inf} a szuszceptibilitás végtelen frekvencián, f a frekvencia és τ a relaxációs idő. A számolt paramétereket a 3.2. táblázat tartalmazza.

3.2. táblázat A szuszceptibilitásmérés eredménye

	5,19%	3,89%	2,58%
χ_0	$0,1256 \pm 0,0032$	$0,1005 \pm 0,0065$	$0,0752 \pm 0,0052$
χ_{inf}	$0,0754 \pm 0,0013$	$0,0633 \pm 0,0029$	$0,0407 \pm 0,0015$
τ (ms)	$0,621 \pm 0,064$	$0,500 \pm 0,139$	$0,751 \pm 0,164$

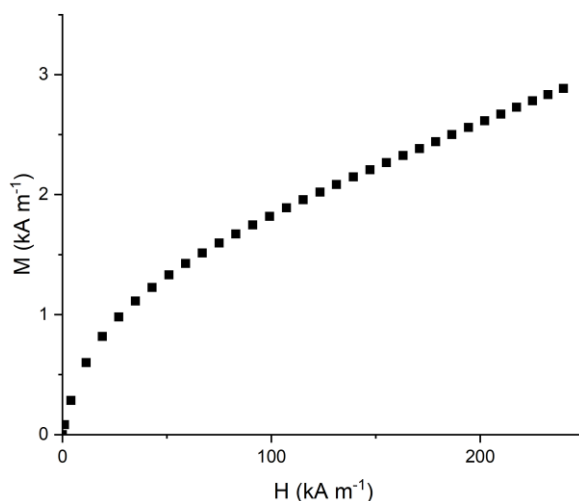
Mivel a részecskék mágneses momentumát nem ismertem, így az α paraméter a tömbfázis telítési mágnesezettségéből ($M_{s \text{ bulk}} = 92 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1} \rightarrow 480 \text{ kA m}^{-1}$ [74]) és a részecskék méretéből számolható. Azonban Li és munkatársai [75] kimutatták, hogy a telítési mágnesezettség függ a részecskemérettől, ezért méréseik alapján

$M_s=279,45 \text{ kA m}^{-1}$ -rel számoltam. A ferrokolloid telítési mágnesezettsége mérésrel a mágnesezési görbéből, számítással pedig a részecskék számsűrűségéből határozható meg. A kolloid szuszeptibilitásának mágneses térfüggését (3.8. ábra) használtam a mágnesezési görbe meghatározására. Adott frekvencián (600 Hz) az egyes térerősségek mellett mértem a kolloid szuszeptibilitását és vettem az értékek és a $H=0 \text{ kA m}^{-1}$ térhez tartozó szuszeptibilitás hányadosát, majd a görbét integráltam, így megkaptam az M - H görbét (3.9. ábra).



3.8. ábra Az 5,19 m/m%-os biokompatibilis mágneses folyadék szuszeptibilitása különböző térerősségeknél ($f=600 \text{ Hz}$)

A nagy mérési frekvencia miatt ez egy folyamatosan emelkedő görbe lett, mivel a mért szuszeptibilitás nagy térerősség mellett sem nullához közelít.



3.9. ábra Az 5,19 m/m%-os biokompatibilis mágneses folyadék mágnesezettségi görbéje

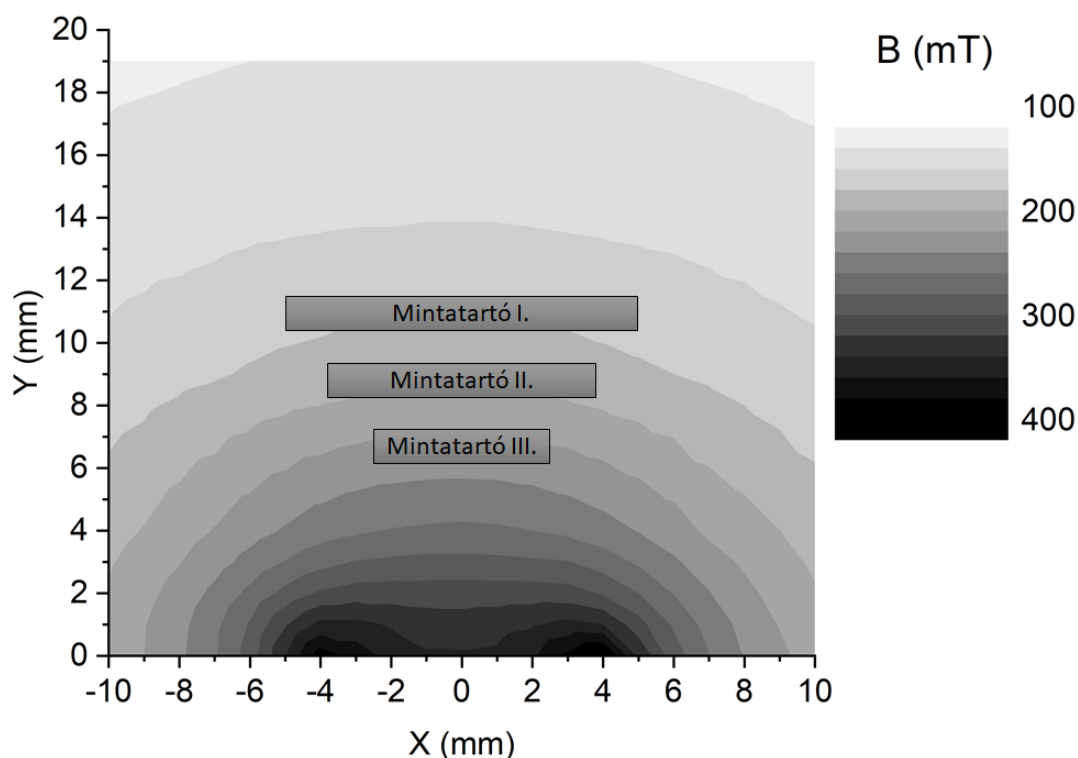
A részecskék számsűrűségéből számolt (2.3.2.1. fejezet) telítési mágnesezettség a hígítatlan kolloid esetében $2,956 \text{ kA m}^{-1}$ -nek adódott. A számítások során azonban a mért és a számított erők között eltérést tapasztaltam, így a meghatározott telítési mágnesezettség értéket kis mértékben módosítottam. A jelenséget az okozhatja, hogy a számoláshoz csak az átlagos részecskeméretet tudtam figyelembe venni, azonban a kolloid polidiszperzitása befolyásolja a telítési mágnesezettséget [71]. A végleges számításokhoz használt paramétereket a 3.3. táblázat tartalmazza.

3.3. táblázat: A számolt paraméterek

Összetétel ((m/m)%)	$M_s \text{ (kA m}^{-1}\text{)}$	$\alpha \text{ (AV s J}^{-1}\text{)}$
5,19	2,500	$3,783 \cdot 10^{-5}$
3,89	1,873	
2,58	1,100	

A mért és a számolt erő értékeit a térerősség függvényében ábrázoltam különböző gerjesztő áramoknál.

Az ábrákon (3.11.-3.14. ábrák) látható, hogy a számolt erők értékei jó közelítéssel követik a mért értékeket. A mágneses térerősség növelésével minden esetben növekszik a cseppekre ható erő. Nagyobb eltéréseket többnyire a legnagyobb gerjesztő áramerősségnél tapasztaltam. Ennek oka az lehet, hogy a mágnes pólusához legközelebb eső mérési pontokban a térerősség és a tér gradiense nem egyezik meg az átlagolt adatokból számolt térerősséggel és gradienssel. A mágnes pólusa csonkakúp alakú, így a peremén jóval nagyobb a térerősség, mint a közepe felé haladva (3.10. ábra).

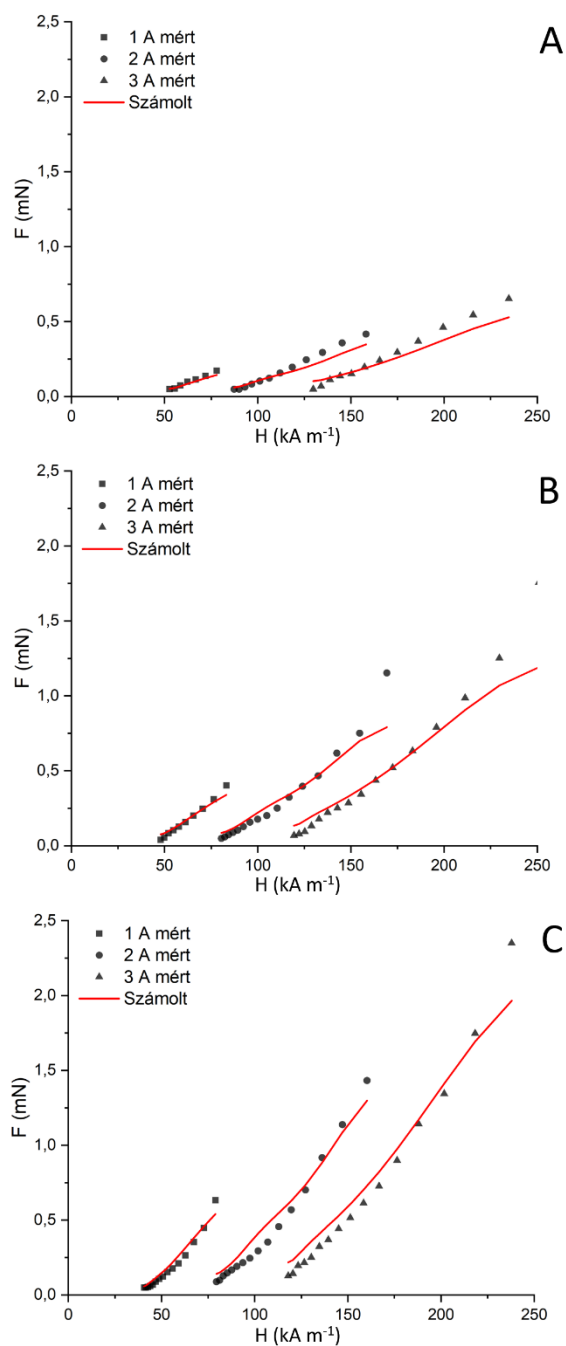


3.10. ábra: Az elektromágnes mágneses tere 3 A-es gerjesztő áram mellett és a mintatartók méretarányai

A hatás a legkisebb (1 A) gerjesztő áramerősség mellett (az ábrákon négyzet, illetve pontozott vonal) a legkisebb, így azokban az esetekben a mért és számolt értékek eltérése minimális. A mágneses tér erőssége ebben az esetben $39,9 \text{ kA m}^{-1}$ és $83,1 \text{ kA m}^{-1}$ között, a tér gradiense pedig 810 kA m^{-1} és 7195 kA m^{-2} között változott. Nagyobb eltérést az I. számú mintatartó (legnagyobb méretű csepp) esetében tapasztaltam, ekkor is a 3,89% és 5,19 m/m%-os koncentrációjú biokompatibilis mágneses folyadéknál.

A 2 A-es gerjesztő áramerősség térerőssége és gradiense mellett számolt értékek változó tendenciával követik a mért értékeket. Nagyobb eltérés többnyire a II. számú mintatartó (közepes méretű folyadékcsepp) esetén 2,58% és 3,89 m/m%-os koncentrációknál figyelhető meg. A mágneses tér erőssége $79,4 \text{ kA m}^{-1}$ és $169,3 \text{ kA m}^{-1}$, a tér gradiense 1734 kA m^{-2} és 15027 kA m^{-2} között változott.

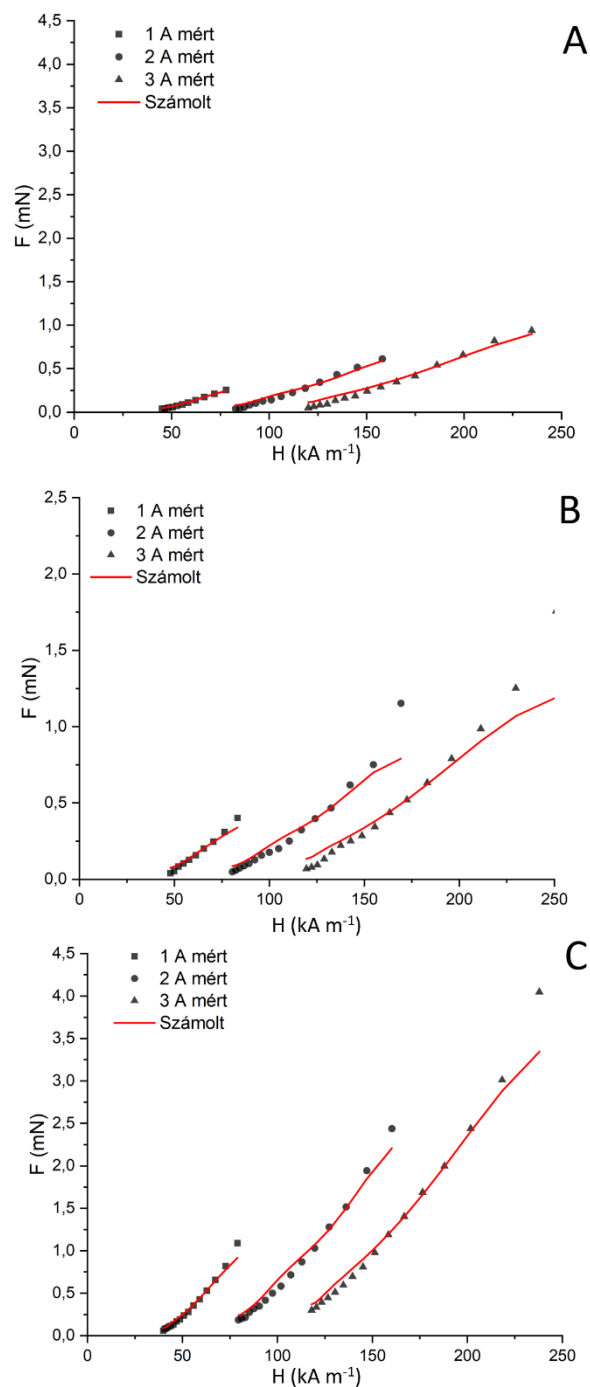
A 3 A-es gerjesztő áramerősség mellett számolt értékek esetén az I. és II. mintatartók adatainál figyelhetünk meg nagyobb eltéréseket, többnyire nagyobb térerősség (és gradiens) esetén néhány mérési pontban. Kisebb térerősségek esetén azonban a számolt értékek követik a kísérletben mért értékeket. A mágneses tér erőssége a 3 A-es gerjesztő áramerősség mellett $117,7 \text{ kA m}^{-1}$ és $251,0 \text{ kA m}^{-1}$, a tér gradiense 2440 kA m^{-2} és 21929 kA m^{-2} között változott.



3.11. ábra A 2,58 m/m%-os kolloid mérési eredményei

A: III. mintatartó, B: II. mintatartó, C: I. mintatartó

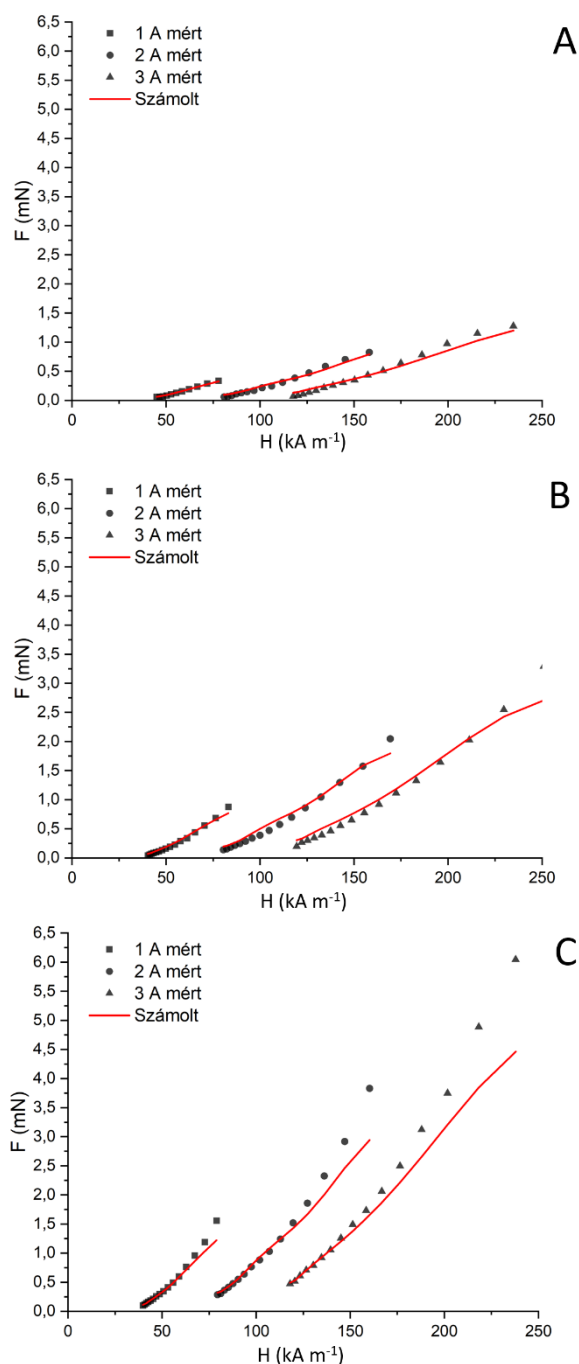
A 2,58 m/m%-os minta esetén elmondhatjuk, hogy kis cseppméretnél (3.11. ábra A) a számolt értékek rendre kisebbek, mint a mért értékek. A közepes méretű cseppnél (3.11. ábra B), kis térerősségeknél a számolt értékek nagyobbak, nagy térerősségnél pedig kisebbek, mint a kísérletben mért adatok. A legnagyobb méretű cseppnél (3.11. ábra C) pedig (a gradiens és térerősség számolásának hibája miatti értékeket figyelmen kívül hagyva) a kísérleti adatoknál rendre nagyobb értékeket számoltam.



3.12. ábra: A 3,89 m/m%-os koloid mérési eredményei

A: III. mintatartó, B: II. mintatartó, C: I. mintatartó

A 3,89 m/m%-os biokompatibilis mágneses folyadék esetében (3.12. ábra) minden cseppméretnél jó egyezés tapasztalható a számolt és a mért értékek között. A számolt paraméterek (mágneses momentum és telítési mágnesezettség) mindhárom cseppmérethez jól alkalmazhatók.

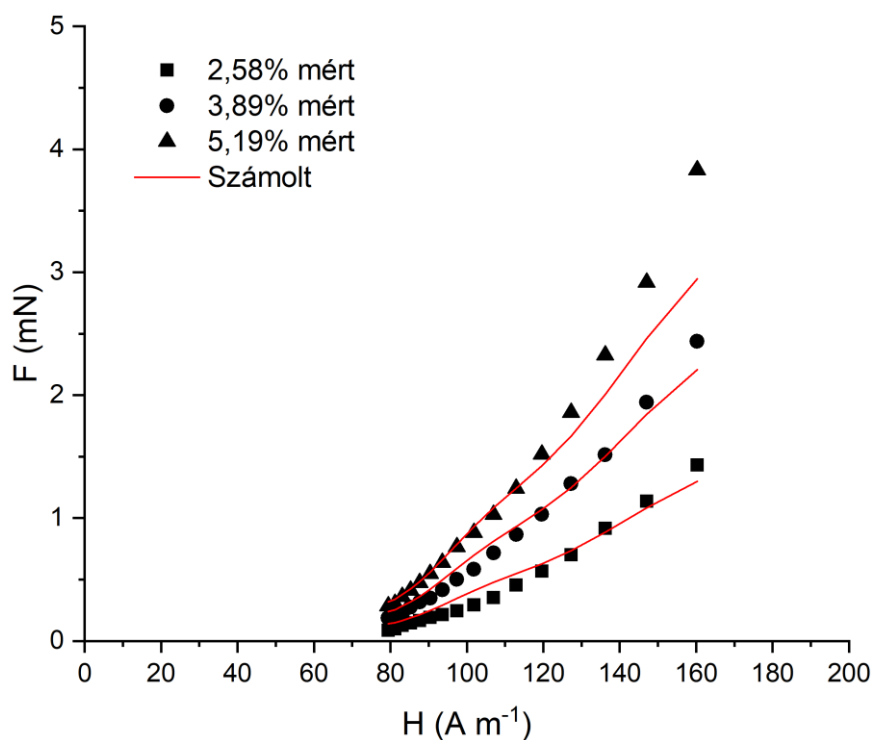


3.13. ábra: Az 5,19 m/m%-os kolloid mérési eredményei

A: III. mintatartó, B: II. mintatartó, C: I. mintatartó

Az 5,19 m/m%-os biokompatibilis mágneses folyadék esetében (3.13. ábra) kis és közepes méretű cseppek esetén a számolt és a mért adatok jó egyezést mutattak. Nagyobb eltérés a legnagyobb méretű csepp esetében fordult elő, ott is a nagyobb térerősségek esetében.

A folyadékcseppre ható erő koncentrációfüggését a 2 A gerjesztő áramerősség és legnagyobb méretű folyadékcsepp példáján mutatom be (3.14. ábra).



3.14. ábra: 2 A gerjesztő áramerősség mellett mért erők

Az ábrán látható, hogy az azonos méretű folyadékcseppekre ható erő függ a koloid magnetit koncentrációjától. A hígítatlan koloid esetében nagy térerősségnél és gradiensnél figyelhető meg nagyobb eltérés a számolt és mért adatok között. Az ok valószínűleg itt is az, hogy a méréshez használt elektromágnes pólusának kialakítása miatt a valós és a számolt térerősség nem egyezik meg.

3.3 Összefoglalás

Munkámban különböző méretű, koncentrációjú és biokompatibilis szuperparamágneses magnetit nanorészecskéket tartalmazó folyadékcseppekre ható erőt vizsgáltam inhomogén mágneses terekben.

A kísérleteket saját fejlesztésű mérőrendszerrel végeztem. A mágnes pólusa fölé réz mérlegkar segítségével felfüggesztett mintára ható erőt digitális analitikai mérleggel mértem. A mintatartókat többféle méretben készítettem el, így három különböző méretű folyadékcseppet vizsgálhattam.

A kísérleti adatokat elméleti számításokkal hasonlítottam össze. A számításokhoz szükséges adatokat a részecskék méretéből és a folyadék paramétereiből határoztam meg.

Megállapítottam, hogy a ferrokolloid cseppekre ható erő elfogadható pontossággal közelíthető a magnetit részecskék megfelelő paraméterekkel számolt Langevin-féle mágnesezettségével, feltéve, ha a csepp belsejében uralkodó mágneses térerősséget az MMF2 modell alapján számoljuk. Kis intenzitású inhomogén mágneses térben végzett méréskor az elméleti és kísérleti adatok nagysága közel azonos (10%-on belüli). Közepes intenzitású inhomogén mágneses térben végzett méréskor a mágnes pólusához közel nagy gradiensnél és 150 kA m^{-1} térerősség felett a számított adatoknál nagyobb, kis gradiensnél és 100 kA m^{-1} térerősség alatt pedig kisebb értékeket mértem. Nagy intenzitású inhomogén mágneses térben végzett méréskor nagy gradiensnél és 175 kA m^{-1} térerősség felett kiugróan nagyobb értékeket (25% körüli eltérés) mértem az elméleti számításhoz képest az 5,19 m/m%-os magnetit koncentrációjú minta esetében. Kis gradiensnél és 150 kA m^{-1} térerősség alatt azonban a számolt és mért adatok értékeinek nagysága közel azonos (10%-on belüli).

A legnagyobb cseppméret esetén alacsony magnetit koncentrációnál (2,58%) a modell felülbecsüli, magasabb koncentrációnál (5,19%) pedig alábecsüli a mért értékeket.

A folyadékcseppekre ható erő nagysága arányos a kolloid magnetit koncentrációjával.

4. Mágneses folyadékcseppek kontaktszögének meghatározása

A mágneses folyadékok külső mágneses tér hatására tulajdonságaikat jelentős mértékben képesek megváltoztatni. A kutatás során a legfontosabb tulajdonság a nedvesítés volt.

Munkám célja a felületi feszültség térfüggésének meghatározása a nedvesítési tulajdonságok, ezen belül kifejezetten a kontaktszögek változásának vizsgálatával. A kutatás során a goniométeres meghatározáshoz hasonló módszerrel mértem a kontaktszöget két különböző tulajdonságú (hidrofil tulajdonságú szilícium egykristály és hidrofób tulajdonságú szilikongumival (poli-dimetil-sziloxán, PDMS) bevont szilícium lap) felületen. Ennek során mikroszkópkamerával képet készítettem a megvilágított csepről, majd LabVIEW környezetben készített szoftver segítségével képfeldolgozással határoztam meg a szöget. A szilícium egykristály felületen végzett mérések eredményeit egy már publikált modellel készített számításokkal hasonlítottam össze [76].

4.1 Anyagok és módszerek

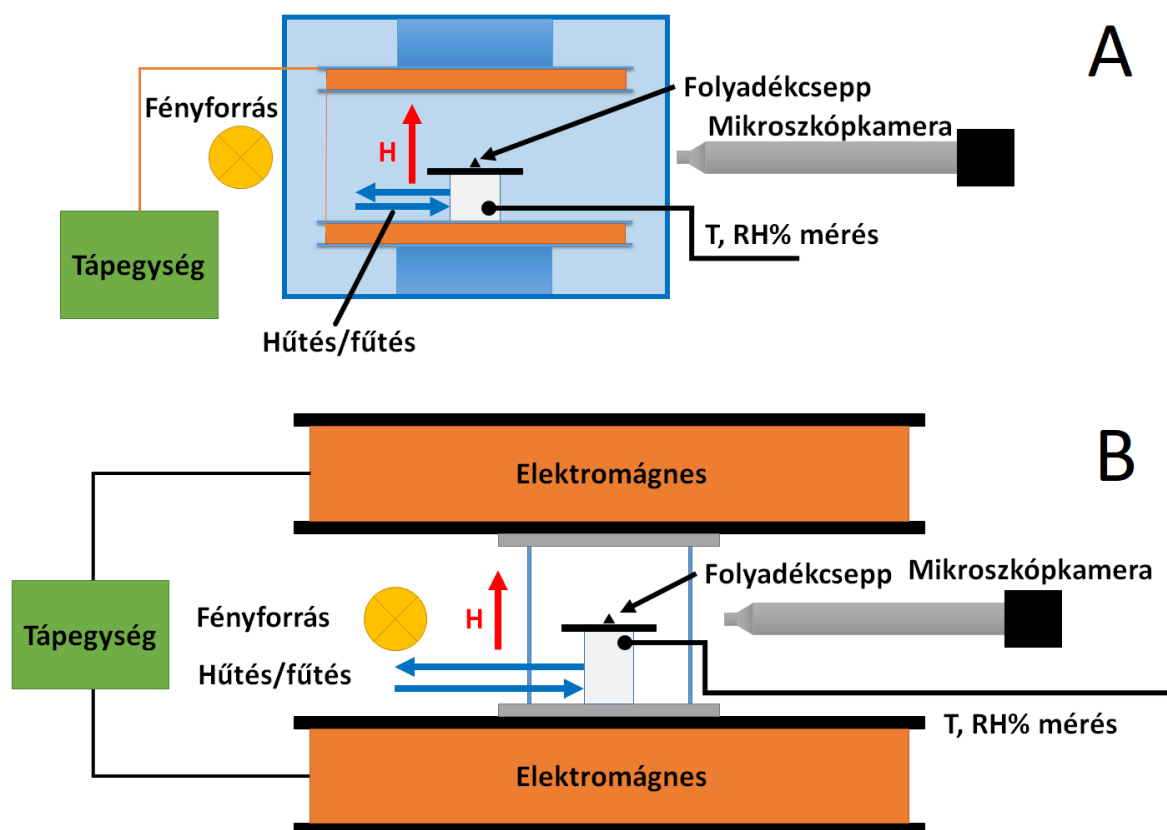
A vizsgált ferrokolloid a FerroTec által gyártott EMG 700 típusú vízbázisú folyadék volt. A folyadék fizikai-kémiai tulajdonságait az 5.1. táblázat tartalmazza. A ferrokolloidból a mérésekhez az eredeti folyadékhoz képest 25%, 50% és 75%-os hígítású mintákat is készítettem. A minták összetétele a 4.1. táblázatban látható.

4.1. táblázat A minták térfogatszázalékos összetétele

Hígítás (%)	Magnetitkoncentráció (V/V %)
0	5,80
25	4,35
50	2,90
75	1,45

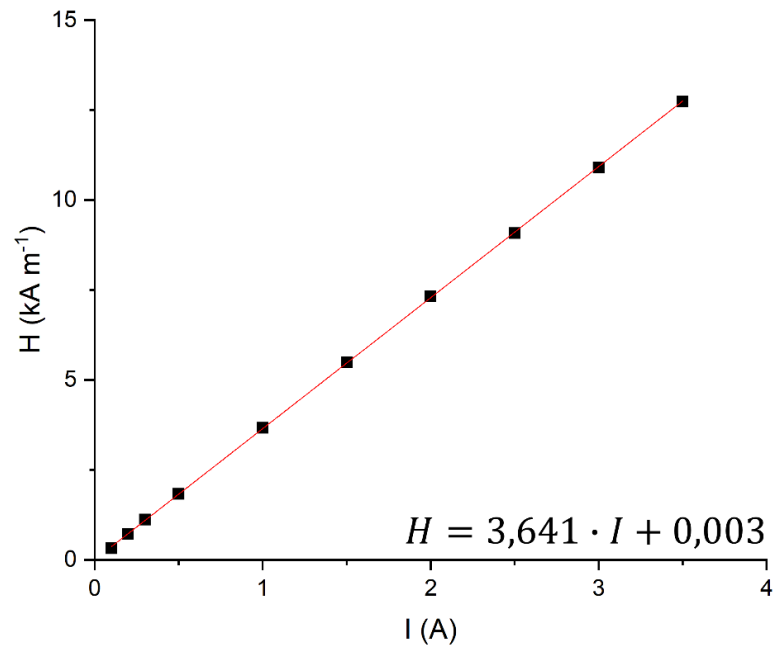
Felületként 111 orientációjú szilícium egykristály lapot és Elastosil RT 604, kétkomponensű PDMS gumival bevont szilícium lapot használtam. A PDMS felületet „spin coating” technikával vontam be. A módszer lényege, hogy a szilícium lapot adott szögsebességgel forgatva oszlattam szét a folyékony gumikeveréket, így egyenletes, vékony réteget kaptam. Ezután 20 percen keresztül 105 °C-os szárítószekrényben térhálósítottam a keveréket. A ferrokolloiddal szemben szilícium lap hidrofil, a PDMS felület hidrofób tulajdonságokkal rendelkezett.

A homogén mágneses teret Helmholtz tekercspárral, illetve vasmagot tartalmazó elektromágnissel hoztam létre (4.1. ábra), ahol az elérhető maximális térerősség a Helmholtz tekercspár esetében $H=15 \text{ kA m}^{-1}$, az elektromágnes esetében pedig $H=73 \text{ kA m}^{-1}$ volt. Mindkét mérési elrendezés saját tervezésű volt.



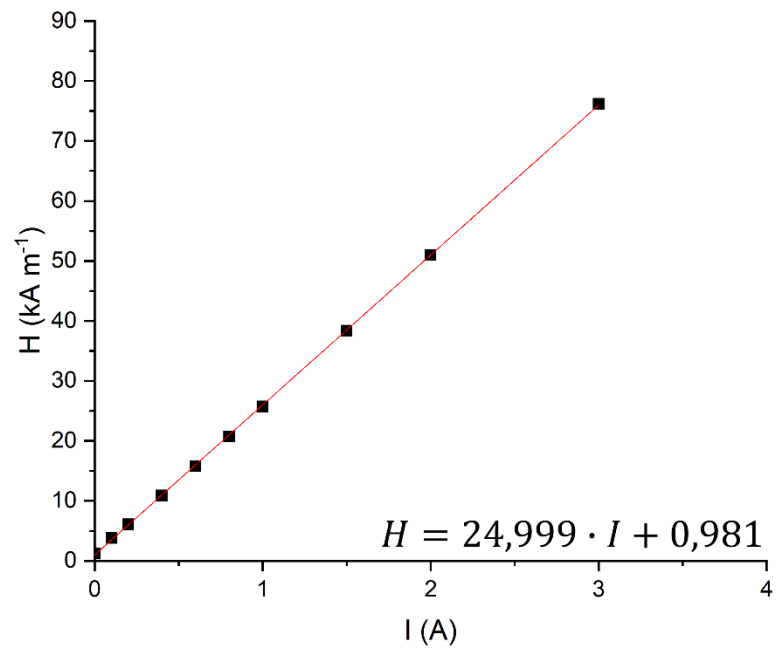
4.1. ábra A kísérleti elrendezések, A: Helmholtz tekercspár, B: elektromágnes

A Helmholtz tekercspár esetében a megfelelő mágneses tér előállításához szükséges áramerősség miatt 0,6 mm-es átmérőjű lakkozott (szigetelt) rézhuzalt használtam. A plexiből készült tekercstest átmérője 80 mm, hossza 10 mm volt. A tekercsek egyenként 233-as menetszámmal készültek. Az eszköz összeállítása után a tekercspár által befoglalt térrész közepén mértem a mágneses tér erősségét Magnet-Physik FH 54 típusú műszerrel különböző áramerősségek mellett (4.2. ábra). A pontokra illesztett egyenes paramétereiből bármely beállított áramerősséghez tartozó térerősség kiszámolható. Az egyenes tengelymetszete nem nulla, ezt valószínűleg minimális mértékű mérési hiba okozta, amely mértékét tekintve a Föld mágneses térerőssége is lehet.



4.2. ábra A mágneses térerősség különböző áramerősségek mellett a Helmholtz tekercspár esetében

A mágneses tér erősségét az elektromágnes esetében is mértem $I=0-3$ A áramerősségek mellett (4.3. ábra). Az egyenes tengelymetszete ebben az esetben sem nulla, itt azonban fontos kiemelni, hogy az elektromágnes vasmagjainak maradó mágnesezettsége okozta ezt az eltérést.



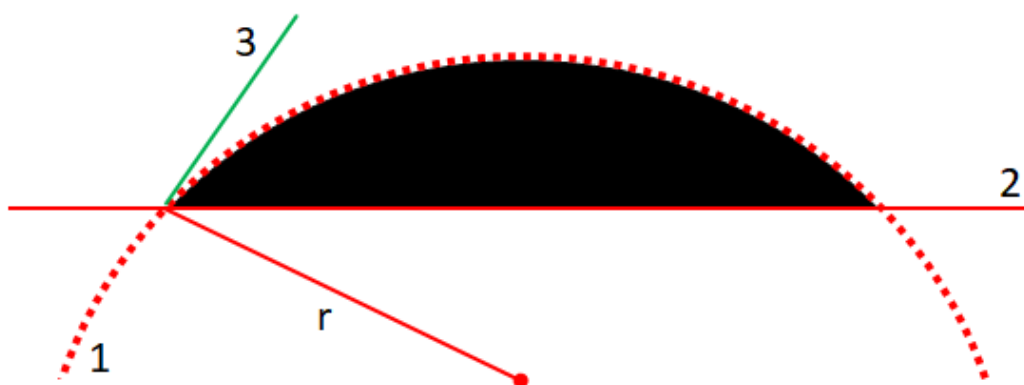
4.3. ábra A mágneses térerősség különböző áramerősségek mellett az elektromágnes esetében

A kísérlet zárt rendszerben történt, folyamatosan mértem a minta hőmérsékletét és a levegő páratartalmát. Mivel a ferrokolloid hordozóközegének párolgása befolyásolja a mérést, a páratartalmat desztillált vízen átbuborékolgatott levegővel állítottam be. A zárt rendszer páratartalmának növelésére azért volt szükség, mert a mérési idő térerősség értékenként 4 s volt, és a több párhuzamos felvétel sor elkészítésének idejében a csepp alakja a helyiség páratartalmán a párolgás miatt megváltozott. A minta állandó hőmérsékletét Huber CC K6 típusú termosztát biztosította. A méréseket 10 °C, 15 °C, 20 °C és 24 °C hőmérsékleteken végeztem.

A felületekre Hamilton fecskendővel kis méretű cseppeket ($V \sim 0.5 \mu\text{l}$) vittem fel. A felületeket előzetesen etanollal tisztítottam, mielőtt a következő cseppeket ugyanarra a pontra vittem volna fel. Ez azért volt lényeges, mert a felületek nedvesítési tulajdonságai eltérőek lehetnek attól függően, hogy a felület előzetesen nedvesített volt-e mágneses folyadékkal vagy sem [77].

A kamerát és a tápegységet LabVIEW környezetben készített program vezérelte. A cseppekről mikroszkópkamerával (Point Grey Flea3 kamera, mikroszkóp objektív lencsével) készítettem képeket. A mikroszkópkamera nagyítása 231-szeres volt. A mérés során a Helmholtz tekercspárban és az elektromágnes tekercseiben adott időközönként változtattam az átfolyó áram erősségét $I = 0$ és 4 A (az elektromágnes esetén 3 A) között, így egy csepről több mágneses térerősség mellett tudtam képet készíteni. Két mérési pont között a kívánt térerősségérték beállítása után várakozási időt kellett beiktatni, ugyanis a csepp alakváltozása nem azonnali volt. A jelenséget a ferrokolloid viszkozitásának mágneses tér hatására bekövetkező változása okozhatja. A folyadék dinamikai viszkozitását Anton Paar Physica MCR 301 típusú reométerrel mértem le lap-lap konfigurációban különböző hőmérsékleteken és térerősség értékek mellett.

A képeket szintén LabVIEW-ban készített programmal dolgoztam fel. A $H = 0 \text{ kA m}^{-1}$ esetben a cseppek kontúrvonalára eső pontokra körívet (4.4. ábra /1) illesztettem [40], a kör paramétereiből, valamint az alapvonal (4.4. ábra /2) és a körvonal metszéspontjából a körvonal érintője (4.4. ábra /3) meghatározható. Az érintő és az alapvonal által közbezárt szög a kontaktszög.



4.4. ábra A kontaktszög meghatározása $H = 0 \text{ kA m}^{-1}$ térerősség esetén

Mágneses térben végzett mérés esetén ezt a módszert nem minden esetben lehetett alkalmazni. Ekkor a csepp kontúrvonalán kijelöltem a kép pixelben mért magasságának 10%-ával egyező magasságú területet. Ezekre a pontokra egyenest illesztve az egyenes kezdeti meredekségéből (m) a kontaktszög számolható (4.1. egyenlet).

$$\theta = \tan^{-1}(m) \quad (4.1.)$$

A számolás hasonló az ún. „half-angle” módszerhez [78]. A módszer csak abban az esetben alkalmazható, ha a képen a felszín (és így az alapvonal) vízszintes volt (4.5. ábra). Néhány esetben ezt a kép forgatásával korrigáltam. A forgatást $0,01^\circ$ pontossággal lehetett végrehajtani.



4.5. ábra A kontaktszög meghatározása mágneses térben

Legalább 3 csepp adatait átlagoltam minden mérési pontban. A mérések hibája két tényezőtől függött. Az egyik a cseppek reprodukálhatóságának hibája, a másik a képfeldolgozás hibája. Adott térerősségnél a különböző cseppek kontaktszöge közötti legnagyobb eltérés $6,4^\circ$, az adott cseppre vonatkozó ismételt kontaktszög meghatározások közötti eltérés pedig $0,08^\circ$ volt. Tehát a legnagyobb hiba forrása a cseppek előkészítésének bizonytalansága.

4.2 Modellszámítások

A kontaktszögek térfüggő tulajdonságainak meghatározására is használható a Szalai és munkatársa publikációja alapján kidolgozott perturbációs sűrűségfunkcionál elmélet (DFT) [76]. A mikroszkópikus rendszer jellemzésére Stockmayer folyadék modellt használtak. A folyadék-fal kölcsönhatáshoz a megfelelő Lennard-Jones falpotenciált alkalmazták.

Az inhomogén folyadék egyensúlyi sűrűségeloszlása $\rho(\mathbf{r}, \omega, T, \mu)$ egy külső térben ($u_{\text{ext}} = u_{\text{wall}} - Hm \cos \theta$) minimalizálja a nagy kanonikus potenciált

$$\begin{aligned} \Omega[\{\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega)\}, T, \mu] &= F[\{\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega)\}, T] \\ &+ \int d^3r d\omega \hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) u_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) - \mu \\ &+ \int d^3r \kappa(\mathbf{r}) \left(1 - \int d\omega \hat{\alpha}(\mathbf{r}, \omega)\right), \end{aligned} \quad (4.2.)$$

és így kielégíti az Euler-Lagrange egyenletet

$$\left. \frac{\delta \Omega[\{\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega)\}, T, \mu]}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega)} \right|_{\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) = \rho(\mathbf{r}, \omega; T, \mu)} = 0. \quad (4.3.)$$

A 4.2. és 4.3. egyenletekben $\hat{\rho}(\mathbf{r}, \omega) = \hat{\rho}(\mathbf{r})\hat{\alpha}(\mathbf{r}, \omega)$, ahol $\hat{\rho}$ a sűrűség és $\hat{\alpha}$ az orientációs eloszlásfüggvény, μ a kémiai potenciál $\mathbf{r}$ a helyvektor, $\omega = (\theta, \phi)$ a polárszög és T a hőmérséklet. A számításokban 3 féle egyensúlyt vettek figyelembe (folyadék-gőz, szilárd-gőz és szilárd-folyadék). A szilárd-gőz és szilárd-folyadék felületi feszültség a következőképpen számolható:

$$\gamma_{si} = \frac{1}{2} \lim_{L \rightarrow \infty} (Lp + \Omega_L[\{\rho(z, T, \mu), \alpha(z, \omega, T, \mu)\}, T, \mu]), \quad (4.4.)$$

ahol i a megfelelő fázis és L a két fal távolsága. Mivel $\rho_g \ll \rho_l$ a folyadék-gőz felületi feszültség számolásához a Fowler közelítés használható

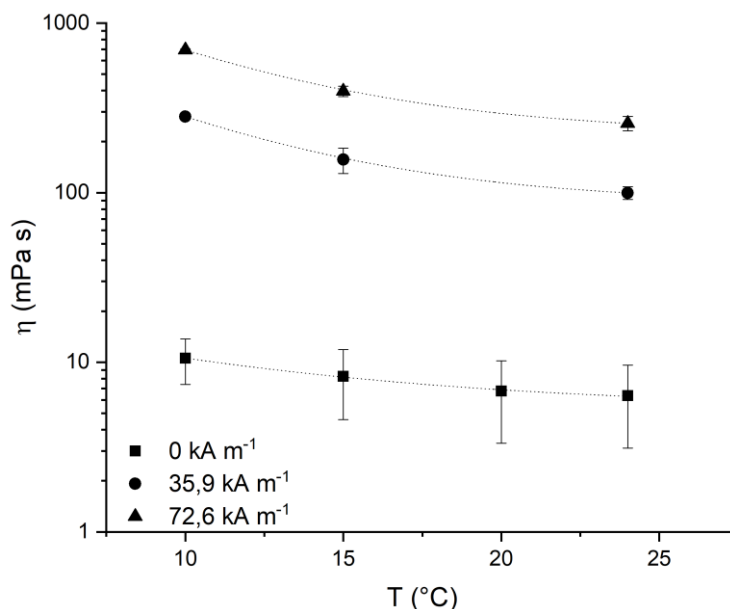
$$\gamma_{lg} = \frac{\pi}{8} \rho^2 \int_0^\infty dr_{12} r_{12}^4 \langle g(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) \partial u_S(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2) / \partial r_{12} \rangle_{\omega_1, \omega_2, \omega_{12}}, \quad (4.5.)$$

ahol g a párkorrelációs függvény a folyadékfázisban. A kontaktszögek a Young-egyenlet (2.24.) alapján voltak számolva.

4.3 Eredmények és értékelésük

Az EMG 700 típusú ferrokolloid anionos felületaktív anyagot tartalmaz. Emiatt a különböző felületeken jelentős különbségeket tapasztaltam a kontaktszögek között. Továbbá a nedvesítési tulajdonságokat a felületaktív anyag hígítása is befolyásolta.

A ferrokolloid dinamikai viszkozitása a mérések alapján az alkalmazott térerősségtől és a hőmérséklettől is függ (4.6. ábra), ezért a különböző térerősségeken végzett mérések között indokolt volt a megfelelő várakozási idő beiktatása annak érdekében, hogy a képeken a kontaktszögek a valós állapotot mutassák.

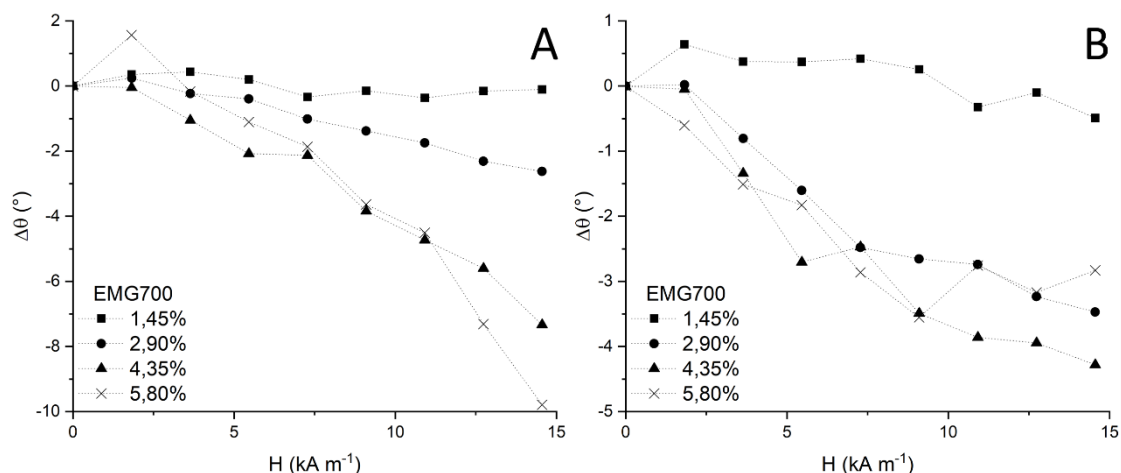


4.6. ábra Az EMG 700 típusú ferrokolloid viszkozitásának változása a hőmérséklet függvényében különböző térerősség értékek mellett (pontozott vonallal az illesztett görbét jelöltem)

Szilícium egykristály felületen a desztillált vízcseppek kontakt szöge $(60,4 \pm 3,1)^\circ$, PDMS felületen pedig $(103,3 \pm 1,3)^\circ$ volt. A ferrokolloid cseppek esetén a kiindulási ($H = 0 \text{ kA m}^{-1}$) kontaktszögek szilícium egykristály lapon $\sim(10-40)^\circ$ körül, PDMS felületen pedig $\sim 80^\circ$ körül változtak. A desztillált vízcseppek kontaktszögeitől való jelentős különbségek a ferrokolloid felületaktív anyag tartalma miatt lehetségesek.

A Helmholtz tekercspárral végzett méréseknél a hőmérsékletet 20°C -ra állítottam be, a maximális térerősség $H = 15 \text{ kA m}^{-1}$ volt, a páratartalmat 85% körül tartottam. A Helmholtz tekercspárral végzett mérések előnye, hogy alacsonyabb térerősségeknél nem

jelentkezik az elektromágnes vasmagjaira jellemző maradó mágnesezettség torzító hatása.



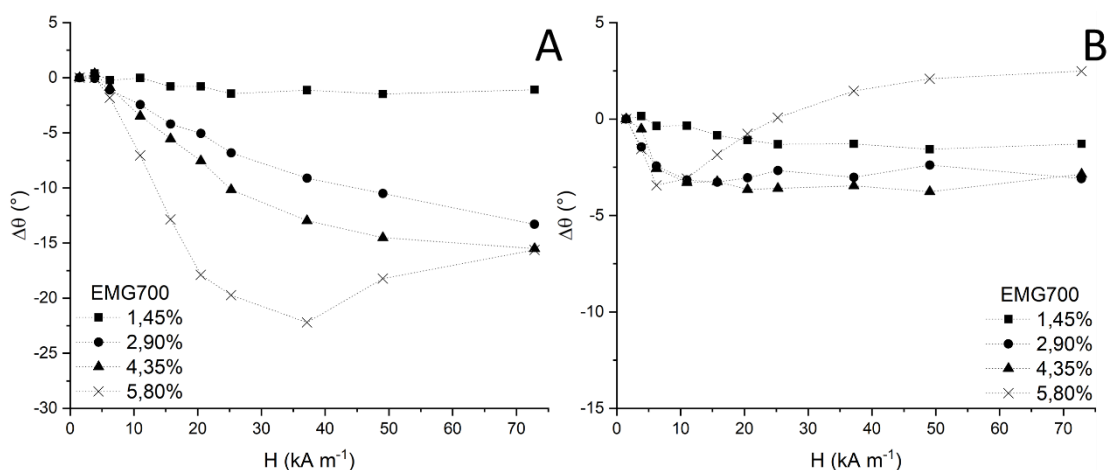
4.7. ábra A kontaktszögek változása 20 °C-on szilícium lapon (A) és PDMS felületen (B) Helmhotz tekercspárban (a pontozott vonal a jobb szemléltetést szolgálja)

Szilícium lap felületen mágneses tér hatására a kontaktszögek változása rendre csökkenő tendenciát mutat (4.7. ábra). A változás mértéke a magnetitkoncentráció növekedésével növekszik.

PDMS felületen a kontaktszögek változása szintén csökkenő tendenciát mutat. A szilícium lap felületen mért értékekhez képest eltérés tapasztalható a változás jellegében. A hígítatlan, valamint a 25% és 50%-os hígítású mintáknál a kontaktszög gyorsan csökken. A hígítatlan kolloid esetében a tendencia $H=10 \text{ kA m}^{-1}$ fölött megfordul. A kísérlet során megfigyeltem, hogy a csepp és a PDMS felszín érintkezési felülete jelentős mértékben lecsökken annak eredményeképpen, hogy a csepp a tér irányába megnyúlik. A csepp magassága 50%-kal növekedett. Ez okozta, hogy a kontaktszög a kezdeti csökkenés után adott térerősség felett újra a kiindulási szög értéke felé változik.

Az elektromágnessel végzett kísérletekben a 25% és 50%-os hígításoknál mindkét felület esetében a kontaktszög csökkenését figyeltem meg, a cseppek a mágneses tér irányába megnyúltak. Adott térerősségnél a kontaktszög változása ($\Delta\theta$) telítésbe megy. A változás mértéke arányos a magnetit koncentrációjával.

Hígítatlan folyadék esetén a trend hasonló, azonban nagyobb térerősségnél a változás tendenciája megfordul (4.8. ábra). A változás abszolút értéke a szilícium egykristály felületén nagyobb volt.



4.8. ábra A kontaktszögek változása 24 °C-on szilícium lapon (A) és PDMS felületen (B) elektromágnesben (a pontozott vonal a jobb szemléltetést szolgálja)

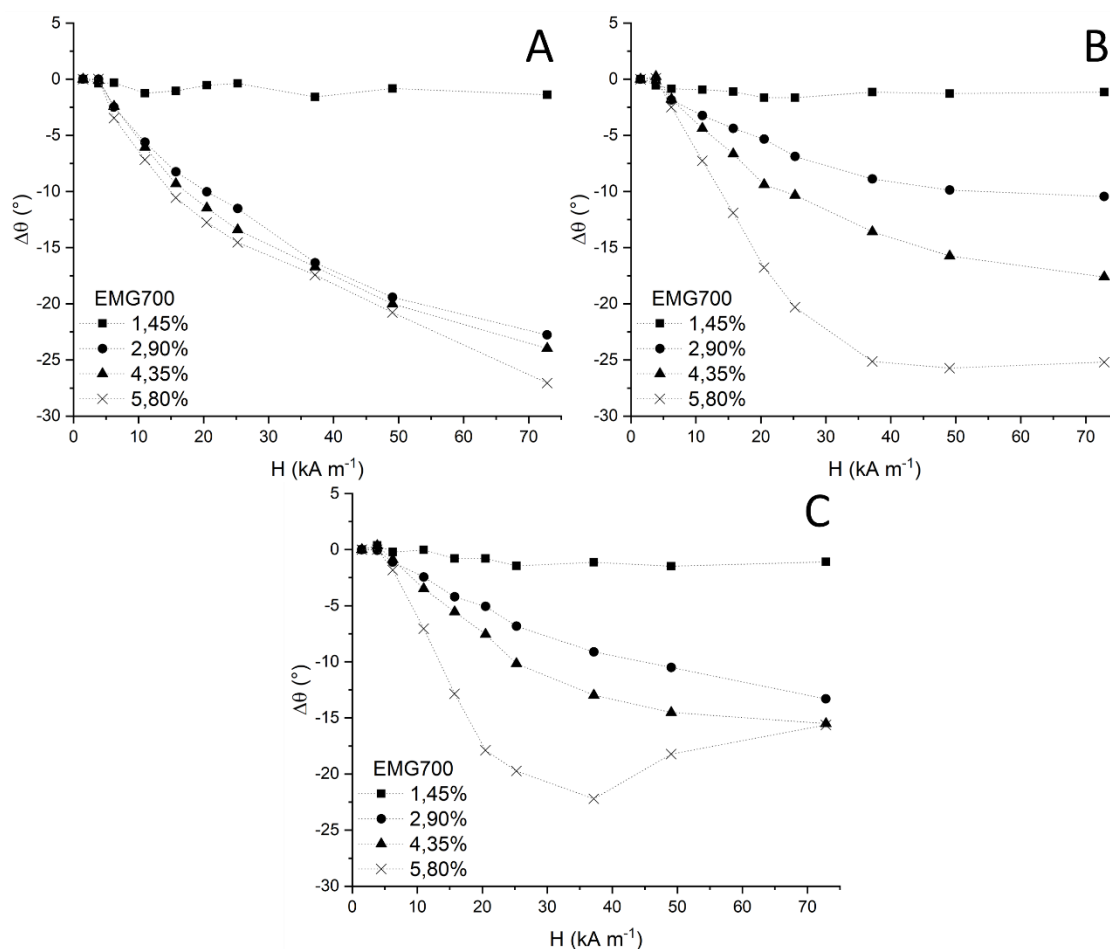
PDMS anyagon a csepp és a szilikongumi érintkezési felülete jelentős mértékben csökkent a mágneses tér hatására. A hígított kolloidok esetében a kontaktszögek folyamatos, kisebb mértékű csökkenése figyelhető meg. A hígítatlan kolloidnál $\Delta\theta$ értéke 10 kA m^{-1} térerősségig csökken, majd a trend megfordul. 25 kA m^{-1} térerősség felett a kontaktszög változása pozitív, amely azt jelenti, hogy a kontaktszög nagyobb, mint a $H = 0$ térerősségnél mért szög (4.8. ábra).

A kontaktszögek változását elektromágneses térben különböző hőmérsékleteken is vizsgáltam. A 4.9. ábrán látható, hogy szilícium lap felületen 10 °C-os hőmérsékleten a legkisebb magnetit koncentrációjú kolloidot leszámítva a többi kolloid hasonlóképpen viselkedik, a kontaktszögek a tér növekedésével folyamatosan csökkennek. Ennek egyik oka valószínűleg az, hogy a felület alacsony hőmérséklete miatt a víz kicsapódik a felületre és megváltoztatja a nedvesítési tulajdonságokat.

A 15 °C-os hőmérsékleten végzett vizsgálatnál (4.9. ábra B) a kontaktszögek változása arányos a magnetit koncentrációval. A változás trendje a hígítatlan kolloid esetében csak a legnagyobb térerősségnél mutat kis mértékű növekedést.

A 24 °C-os hőmérsékleten végzett méréseknél (4.9. ábra C) a hígítatlan kolloid kontaktszög változásának iránya már közepes térerősségeknél megfordul.

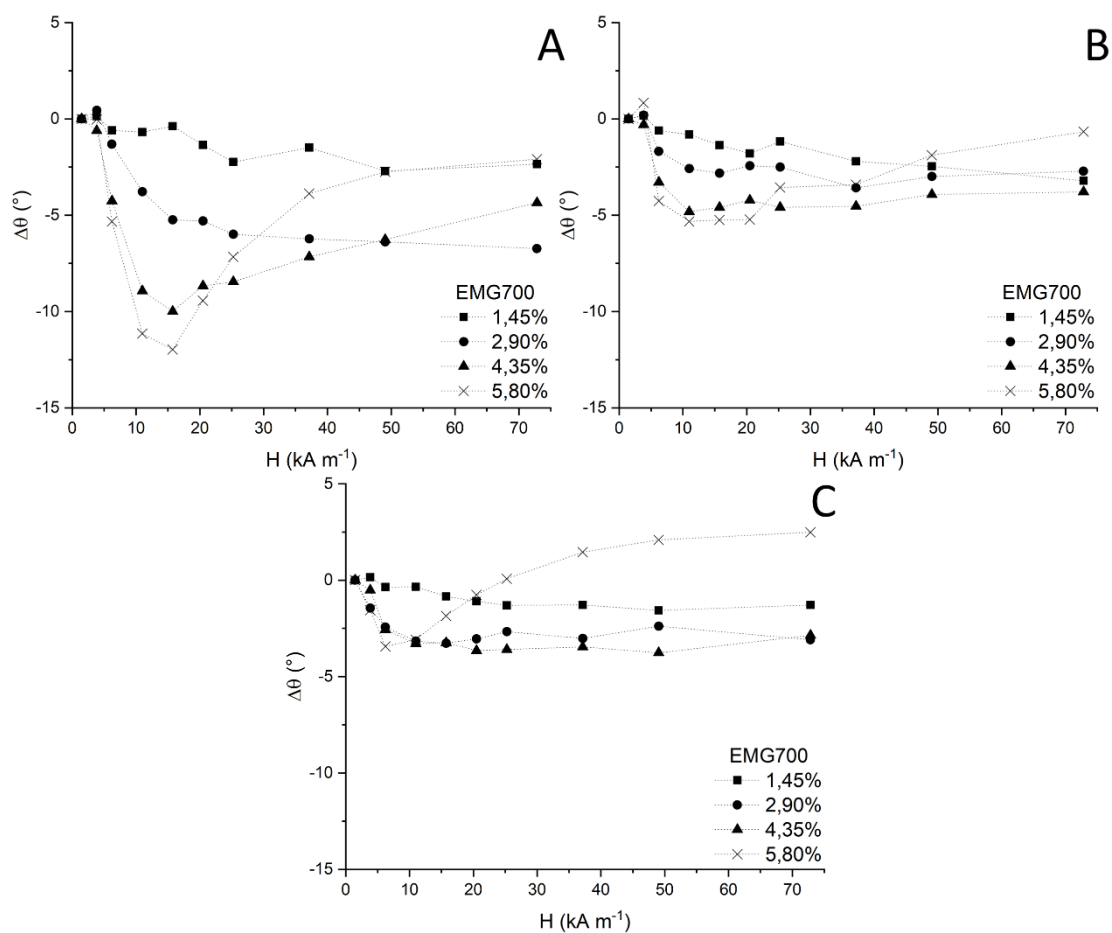
A legnagyobb hígítású kolloid kontaktszög változása mindhárom hőmérsékleten minimális volt.



4.9. ábra A kontaktszögek változása szilícium lap felületen 10 °C (A), 15 °C (B) és 24 °C (C) hőmérsékleteken (a pontozott vonal a jobb szemléltetést szolgálja)

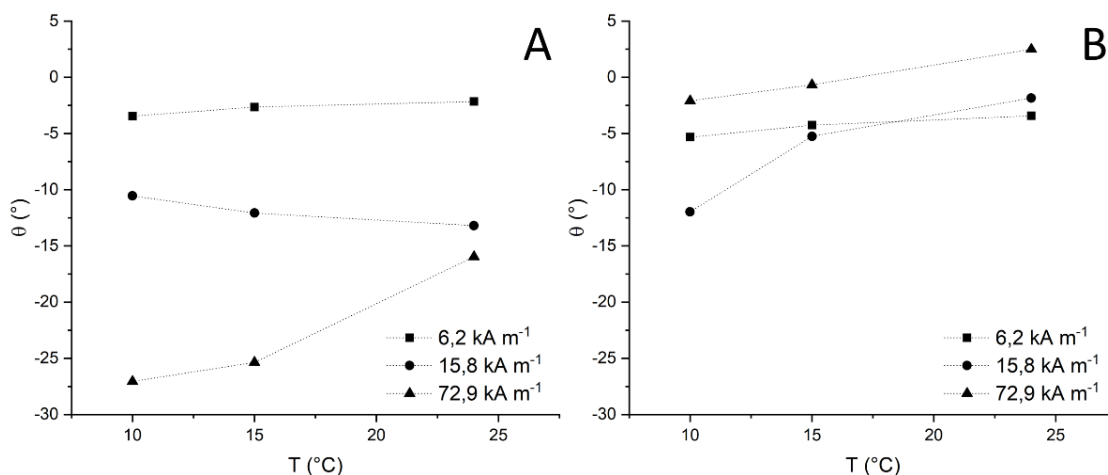
A PDMS felületen végzett mérések során megállapítottam, hogy a kontaktszög változások abszolút értéke a hőmérséklet növelésével csökken, hasonlóan a szilícium lap felülethez. Mivel a felület hidrofób tulajdonságú, az alacsony hőmérsékleten bekövetkező páralecsapódás látszólag nem játszik jelentős szerepet a kontaktszög változások alakulásában. A hígítatlan kolloidnál a 10 °C és 15 °C-os hőmérsékletek esetében megfigyelhetünk egy lokális minimumot a kontaktszög változás trendjében (4.10. ábra). Míg a szilícium lap felületen ez a minimum 35 kA m⁻¹ és 40 kA m⁻¹ között, addig a PDMS felületen alacsonyabb, 10 kA m⁻¹ és 20 kA m⁻¹ (15 °C), valamint 5 kA m⁻¹ és 10 kA m⁻¹ (24 °C) közötti térerősségeknél található.

A hígítatlan kolloid esetében 24 °C-on 25 kA m⁻¹ feletti térerősségnél a kezdeti kontaktszögnél nagyobb szögeket figyeltem meg. Ezt a 4.10. ábrán a kontaktszög változás pozitív előjele mutatja. A hidrofób tulajdonságú felület miatt a cseppek a tér irányába oszlopszerűen megnyúltak (lásd 4.15. ábra), emiatt a kontaktszög is növekedett.



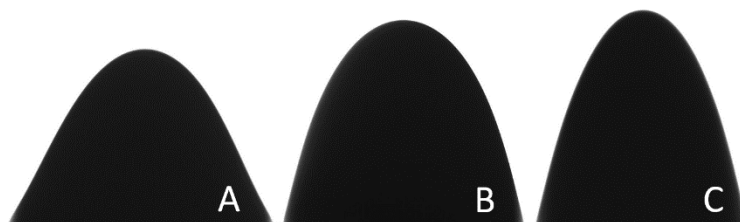
4.10. ábra A kontaktszögek változása PDMS felületen 10 °C (A), 15 °C (B) és 24 °C (C) hőmérsékleteken (a pontozott vonal a jobb szemléltetést szolgálja)

A 4.11. ábrán látható, hogy a hőmérséklet növelésével a kontaktszögek különböző módokon változnak a térerősség függvényében. Szilícium lapon (4.11. ábra A) a térerősség növelésével a kontaktszögek változása abszolút értékben nagyobb, mint a PDMS felületen. Nagyobb változás a legnagyobb térerősségnél tapasztalható. A PDMS felületen (4.11. ábra B) a legnagyobb változás a lokális minimum ($H=15,8 \text{ kA m}^{-1}$) környékén figyelhető meg. A hőmérséklet növelésével a kontaktszög mágneses tér hatására bekövetkező változása egyre kisebb mértékű.



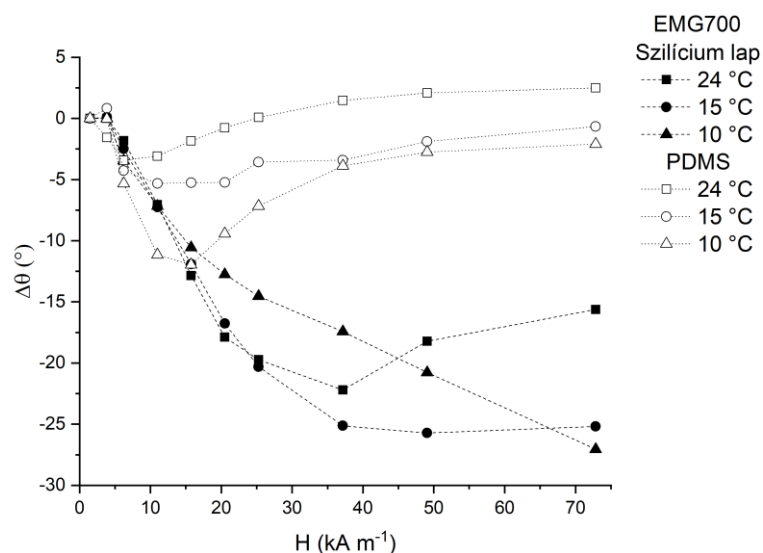
4.11. ábra A kontaktszögek változása a hőmérséklet növelésekor szilícium lap (A) és PDMS (B) felületeken (a pontozott vonal a jobb szemléltetést szolgálja)

A hőmérséklet növelésével adott térerősség mellett a cseppek jobban megnyúltak a tér irányába és az érintkezési felület is csökkent (4.12. ábra). Ez azt jelzi, hogy a mágneses tér mellett a hőmérsékletfüggő paraméterekben bekövetkező változások is jelentősen befolyásolják a nedvesítési tulajdonságokat.



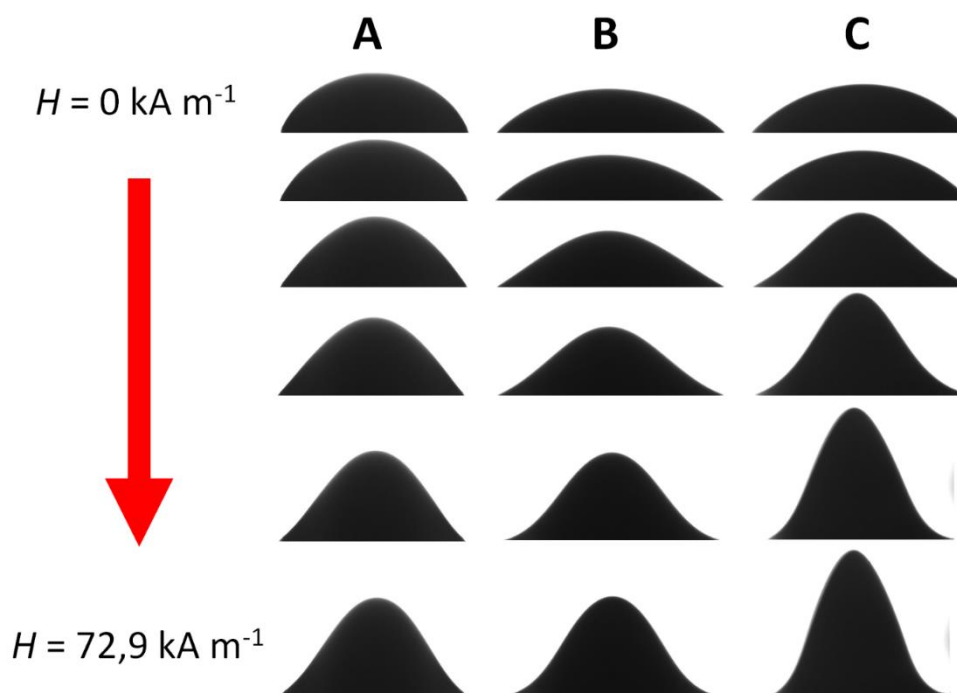
4.12. ábra Csepp alakok $H=15,8 \text{ kA m}^{-1}$ térerősségnél 10 °C (A), 15 °C (B) és 24 °C (C) hőmérsékleteken PDMS felületen

A hígítatlan kolloid esetében jól látható a hőmérséklet, térerősség és a felület minőségének együttes hatása (4.13. ábra). PDMS felületen mindhárom hőmérsékleten megfigyelhető, hogy adott térerősség felett a változás tendenciája megfordul. Ezzel szemben a szilícium lap felületen ez a jelenség 15 °C-on csak minimális mértékben figyelhető meg, 24 °C-on pedig 35 kA m⁻¹ és 40 kA m⁻¹ közötti tartományban látható. Ezt a különbséget a két felület és a cseppek közötti kölcsönhatások eltérése okozza. A hidrofil felületen a mágneses tér kisebb hatást tud kifejteni a cseppre, mert ebben az esetben a felület és a csepp közötti vonzóerők nagyobbak.



4.13. ábra A hígítatlan kolloid kontaktszögeinek változása különböző hőmérsékleteken (a pontozott vonal a jobb szemléltetést szolgálja)

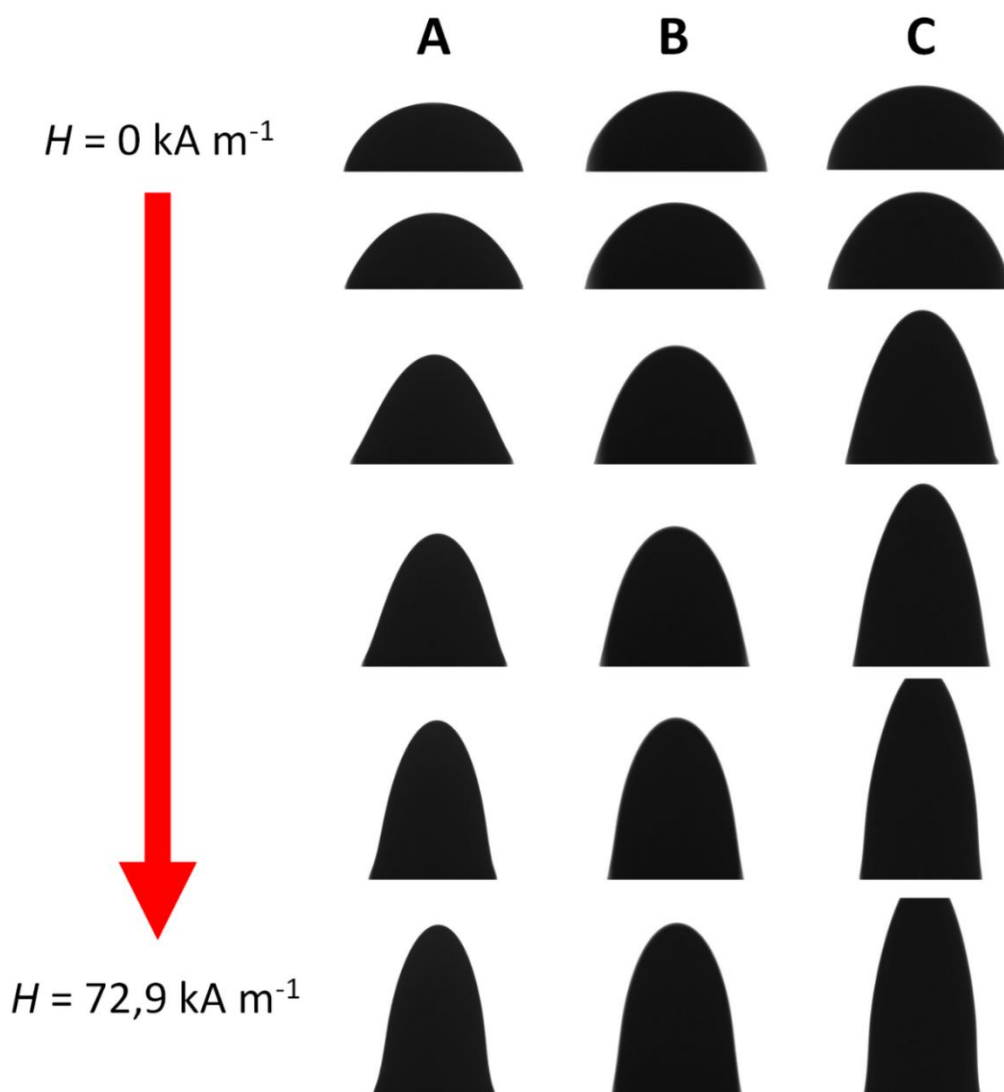
A 4.14. ábrán látható, hogy a szilícium egykristály felületen a csepp és a szilícium lap érintkezési felülete nem változott jelentős mértékben a mágneses tér növelésekor. A kezdeti kontaktszögek a 10 °C-os hőmérsékleten végzett mérésekkor voltak a legnagyobbak, azonban a kontaktszögek változása jelentősen eltér a különböző hőmérsékleteken.



4.14. ábra A hígítatlan kolloidcseppekről készült fényképek 10 °C (A), 15 °C (B) és 24 °C (C) hőmérsékleteken szilícium lap felületen

Szilícium felületen a kontaktszögváltozás tendenciájának megfordulását a mágneses tér hatására a felület közelében kialakuló koncentrációkülönbség és a részecskék közötti kölcsönhatás eredményeképpen kialakuló láncosodás folyamatának versengése okozhatja.

A PDMS felületen az érintkezési felület minden hőmérsékleten jelentős mértékben változik a mágneses tér hatására (4.15. ábra). A kontaktszögek változása emiatt közel azonos mértékű, a cseppek mindhárom hőmérsékleten oszlopszerűen megnyúlnak. A képeken észrevehető a kontaktszög kezdeti csökkenése, majd növekedése. A C oszlop utolsó két képén a cseppek felső része nem látható, mert a csepp magassága meghaladta a kép magasságát.



4.15. ábra A hígítatlan kolloidcseppekről készült fényképek 10 °C (A), 15 °C (B) és 24 °C (C) hőmérsékleteken PDMS felületen

A DFT modell alapján végzett számításokat a szilícium lap felülettel hígítatlan ferrokolloid esetében végeztük el két térerősség érték mellett 15 °C és 24 °C hőmérsékleteken. Az elméleti számítások adatai a 4.2. táblázatban láthatóak.

4.2. táblázat A kísérleti (θ_{exp}) és elméleti számítások (θ_{calc}) adatai $c = 5,8$ V/V% koncentrációnál

T (K)	H (kA m ⁻¹)	$\theta_{\text{exp}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{calc}}(^{\circ})$
297	15,8	32,9±2,7	34,3
297	49,1	19,1±3,6	20,1
288	15,8	28,9±4,9	28,2
288	49,1	23,6±1,6	25,1

A modellparamétereket a $H = 0$ kA m⁻¹-es térerősség adatai alapján határoztuk meg. Ezek a következők voltak: $\sigma = 12,1$ nm, $\varepsilon/k_B = 275,2$ K, $m^* = 2,1$, $\varepsilon/\varepsilon_w = 0,75$ és $\sigma/\sigma_w = 1$. Az elméleti számítások és a kísérleti adatok jó egyezést mutatnak.

4.4 Összefoglalás

Munkám során saját fejlesztésű mérőrendszerekkel mértem folyadékcseppek kontaktszögének mágneses tér hatására bekövetkező változását hidrofíli és hidrofób felületeken, különböző hőmérsékleteken. A kísérleteket Helmholtz-tekercspár és vasmagos elektromágnes segítségével létrehozott homogén mágneses terekben végeztem el zárt rendszerben. A cseppekről mikroszkópkamerával készítettem képeket. A kontaktszögeket saját készítésű LabView programmal, képfeldolgozással határoztam meg. A kísérleti adatokat perturbációs sűrűségfüggvény elmélettel számolt eredményekkel hasonlítottam össze.

Szilícium egykristály felületen a desztillált vízcseppek kontakt szöge $(60,4 \pm 3,1)^\circ$, PDMS felületen pedig $(103,3 \pm 1,3)^\circ$ volt. A ferrokolloid cseppek esetén a kiindulási ($H = 0 \text{ kA m}^{-1}$) kontaktszögek a hőmérséklet függvényében szilícium egykristály lapon $\sim(10-40)^\circ$ körül, PDMS felületen pedig $\sim 80^\circ$ körül változtak. Kis térerősségnél ($(5-10) \text{ kA m}^{-1}$ alatt) mindkét felületen a kontaktszögek csökkenését figyeltem meg. A hidrofíli felületen a cseppek megnyúlása a mágneses tér irányába kisebb, mint a hidrofób felület esetében.

A hidrofób PDMS felületen a változás hasonló, azonban a hőmérséklettől és a magnetit koncentrációtól függően 5 kA m^{-1} és 20 kA m^{-1} közötti tartományban lokális minimum értékeket tapasztaltam néhány koncentrációértéknél. A jelenség alapján elmondható, hogy a vonzóerők alapvető szerepet játszanak a cseppek kialakításában. Feltételezhető, hogy a lokális minimum megjelenésében két ellentétes hatás játszik szerepet: az egyik a lokális koncentrációváltozás a magnetoforézis miatt, a másik a részecskék közötti láncképződés, ami szintén befolyásolja a lokális magnetitkoncentrációt.

Szilícium lapon a PDMS felületen tapasztalt minimum 35 kA m^{-1} és 40 kA m^{-1} közötti térerősségeknél található.

A néhány mérési pontban elvégzett elméleti számítások eredménye és a kísérleti adatok jó egyezést mutattak.

5. Differenciálcellás mérési elrendezés és differenciális hőmérsékletmérés hipertermiás vizsgálatoknál

A mágneses folyadékok megfelelő frekvenciájú váltakozó mágneses térbe kerülve a relaxációs mechanizmusok miatt hőt disszipálnak. A hőmennyiség meghatározása során differenciális hőmérsékletmérést alkalmaztam és többféle szenzort vizsgáltam. Differenciális hőmérsékletmérés esetén abszolút hőmérsékletmérés helyett egy referencia szenzorhoz képesti hőmérsékletváltozását (Pt100 érzékelő), illetve a hideg és melegpont potenciálkülönbségét (termoelemek) detektálok. A módszer alkalmas arra, hogy a nagyfrekvenciás mágneses tér zavaró hatása kiküszöbölhető legyen és így a mérési módszer egy költséghatékony hőmérsékletmérési alternatíva lehet a hipertermiás alkalmazásoknál.

5.1 Anyagok és módszerek

5.1.1 A mérőrendszer felépítése

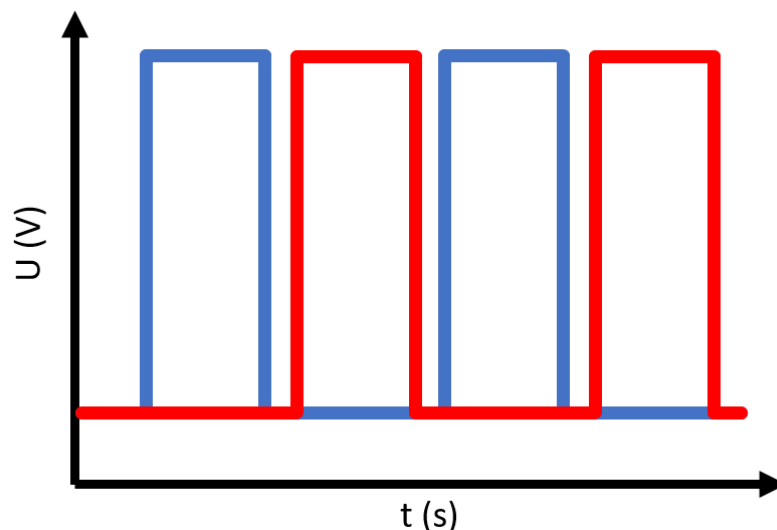
5.1.1.1 A váltakozó mágneses mező előállítása

A hipertermiás vizsgálatok egyik legelterjedtebb módszere a hőmérsékleti görbe kezdeti meredekségének meghatározásán alapuló kaloriméteres mérés, melyben a váltakozó mágneses tér előállítására nagyfrekvenciás tekercset alkalmaznak [58].

A mérések során változtatható amplitúdójú és frekvenciájú szinuszos mágneses teret kell létrehozni. A Fizika és Mechatronika Intézetben egy diplomadolgozat [79] keretében már készült egy berendezés, amelyet kisebb átalakításokkal a kísérletek végrehajtására használtam.

A mérőrendszer két fő része a vezérlő és az erősítő/meghajtó egység. Az eredeti mikrovezérlős vezérlő egységet adatgyűjtő kártyára (National Instrument USB-6221) cseréltem, így a hőmérséklet adatok fogadását és a rendszer vezérlését egy műszer végzi.

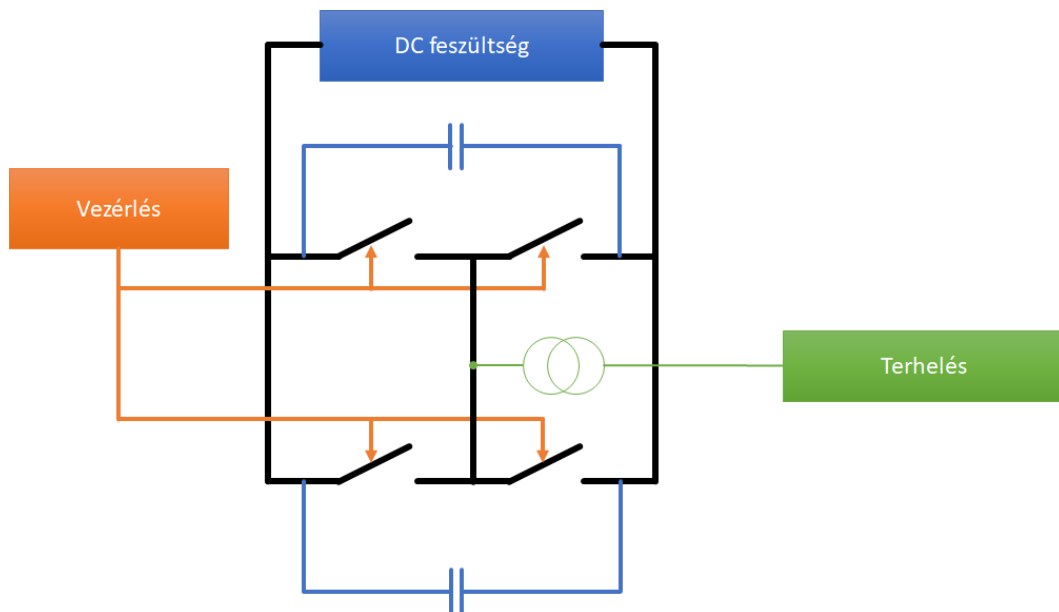
Az LC kör táplálását PWM (pulse width modulation) meghajtó vezérli, amely egy H-híd négy FET elemét felváltva kapcsolja. A PWM jeleket (és a teljes mérés vezérlését) LabView környezetben írt program generálja. Fontos kiemelni, hogy a kvázi szinuszos tér előállításához két, egymáshoz képest 180° -kal eltolt PWM jelre van szükség (5.1. ábra), melyek kitöltési tényezőjét 0,47-re állítottam be. Továbbá a PWM jelek között holtidőt kell közbeiktatni a meghajtó elektronika védelmében.



5.1. ábra A kiegészítő PWM jel

A PWM jelek közötti holtidőt az adatgyűjtő kártya tulajdonságai miatt a beállított frekvencia függvényében változtatni kell, de ezt a LabView program automatikusan elvégzi. A beállításokkal 100 és 800 kHz közötti tartományon lehetséges a frekvencia beállítása. Az előállított mágneses tér frekvenciatartományát az LC kör rezonanciafrekvenciájának változtatásával tudjuk beállítani. Ezt úgy tudjuk elérni, hogy a kondenzátor elemet kicseréljük és a meghajtó frekvenciáját a rezonanciafrekvenciához hangoljuk. Ekkor az áramkorlát üzemmódban használt tápegység [Voltcraft VSP 2403] feszültsége egy minimum értékhez közelít. A tekercs és a kondenzátor egység L/C aránya lehetővé teszi, hogy a rezonanciafrekvencia környezetében a csúcsáram jelentős csökkenése nélkül lehessen a mérési frekvenciát változtatni [80]. A mágneses tér erősségét a meghajtó áramkörön keresztül folyó áram szabályozásával változtathatjuk 0 kA m^{-1} és $3,2 \text{ kA m}^{-1}$ között.

A meghajtó/erősítő áramkörben a H-híd négy MOSFET (IRF510) elemét a kiadott PWM jel két IRS21864 IC-n keresztül páronként kapcsolja. Az erősítő áramkör egy 1:5 menetszámarányú transzformátoron keresztül a munkatekercsekhez kapcsolódik (5.2. ábra). A transzformátor szerepe az áram növelése és az LC kör galvanikus leválasztása.

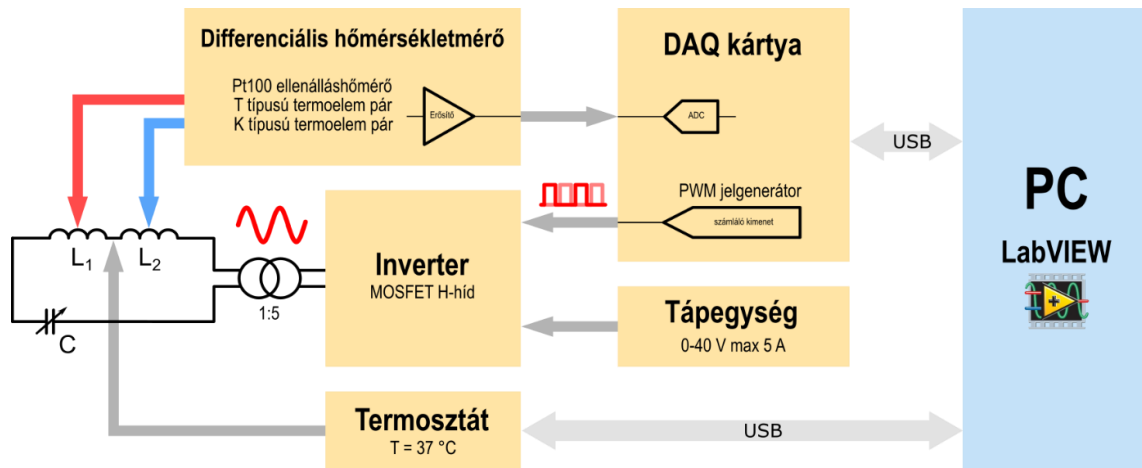


5.2. ábra A H-híd felépítése

Az LC körben az induktív tag ebben az esetben egy légmagos tekercs, amelybe a mintát helyezzük. Mivel differenciálcélás elrendezésben differenciális hőmérsékletmérést szerettem volna megvalósítani, az induktív tagot két, sorba kötött tekercssel valósítottam meg. Az egyikben a ferrokolloid, a másikban a referencia anyag foglal helyet. A referencia anyag a kolloid részecskék hordozóközege (EMG 900 típusú kolloid esetén n-dekán). A tekercsek közepén a mágneses tér homogén. A tekercsek hossza 93 mm, belső átmérőjük 18 mm, menetszámuk 13 és 5 mm külső átmérőjű üreges rézcsőből készültek. A tekercsüket hőszigetelő anyaggal vettem körbe a hőveszteség csökkentésére. Az üreges cső alkalmazásakor a terhelés ellenállása nem növekszik, ugyanis a mérőrendszer működési frekvenciatartományában az áram csak a vezető külső rétegében folyik a skin-effektus miatt.

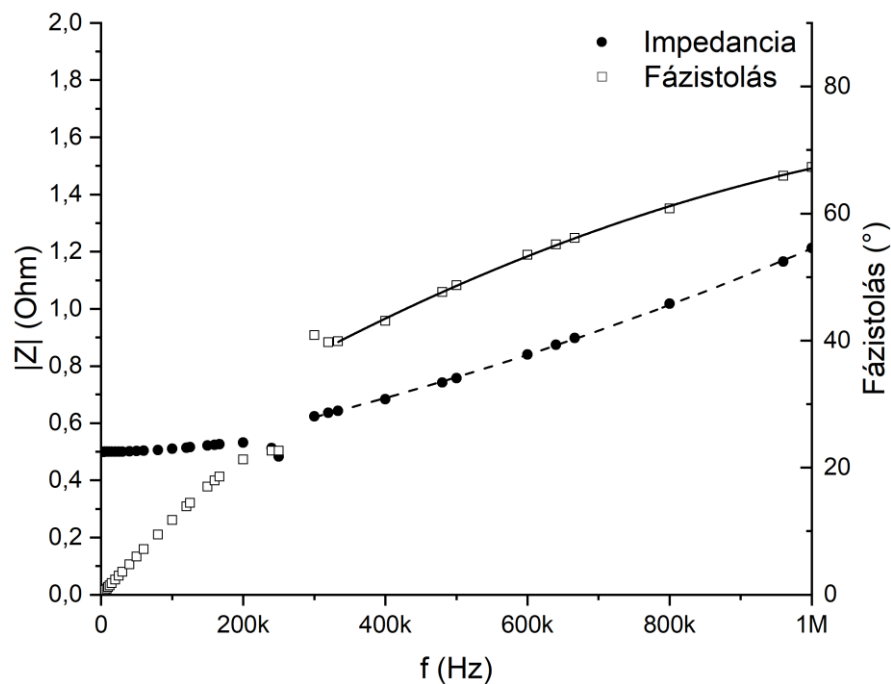
A tekercsek belsejében termosztátóanyag keringtethető. A mérések során a tekercsüket HUBER K6 és K6-NR termosztátokkal 37 °C hőmérsékleten tartottam, így a rendszer a valós körülményekhez hasonlóan működik.

A teljes mérőrendszer felépítése a következő ábrán látható (5.3. ábra).



5.3. ábra A teljes mérőrendszer [81]

A mérőrendszerben lehetőség van a mágneses tér nagyságának mérésére egy kis impedanciájú ellenálláson átfolyó áram meghatározásával. Ehhez szükség van az LC kör és az alkalmazott ellenállás impedanciájának ($|Z|$) és a fázistolásának (θ) a frekvenciafüggésére (5.4. ábra), amit Agilent 4284A típusú LCR analízátorral mértem meg.



5.4. ábra Az LC kör impedanciájának és fázistolásának frekvenciafüggése

A számoláshoz használt paraméterek a következők:

$$|Z| = 0,45226 + 4,75727 \cdot 10^{-7} f + 2,83339 \cdot 10^{-13} f^2, \quad (5.1.)$$

$$\theta = 18,11930 + 7,30056 \cdot 10^{-5} f - 2,40009 \cdot 10^{-11} f^2 . \quad (5.2.)$$

Az áramerősség mérésekor a kis impedanciájú sönt ellenálláson eső feszültséget (U_p) oszcilloszkóppal mértem, majd az áramerősség (I_p) az LC kör paraméterei alapján határozható meg.

$$I_p = \frac{U_p}{|Z|} \quad (5.3.)$$

A váltakozó mágneses tér teljesítményének számításához az áramerősség és a feszültség effektív értékét használjuk, amely szinuszosan váltakozó tér esetén:

$$I_{RMS} = \frac{I_p}{\sqrt{2}} \text{ és } U_{RMS} = \frac{U_p}{\sqrt{2}} . \quad (5.4.)$$

A mágneses térerősség így

$$H_{RMS} = \frac{NI_{RMS}}{l} \text{ és } H_p = \frac{NI_p}{l} \quad (5.5.)$$

ahol N a tekercs menetszáma, l a tekercs hossza,
a teljesítmény pedig

$$P = I_{RMS} U_{RMS} \cos \theta . \quad (5.6.)$$

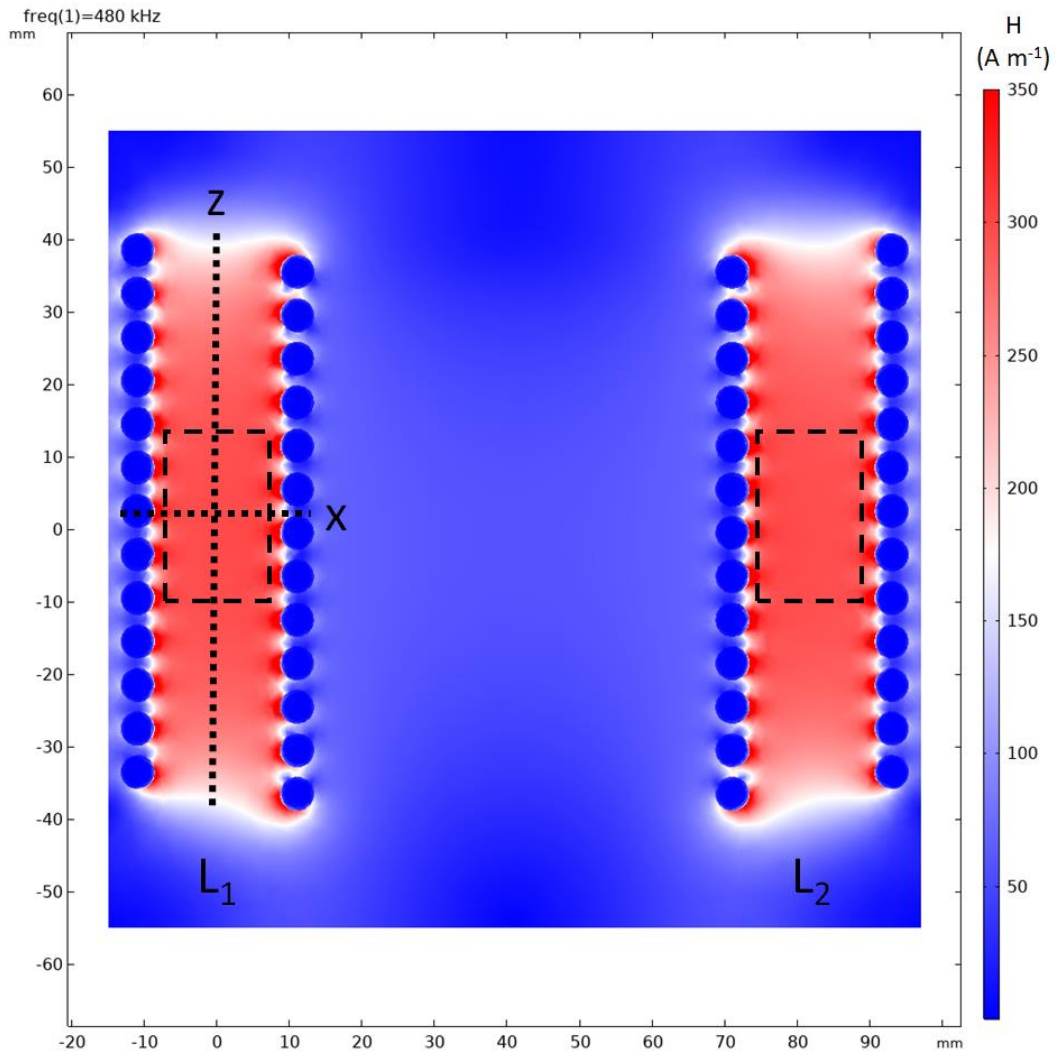
A mérési frekvenciát minden esetben $f=480$ kHz-re állítottam be, a tápegység feszültsége ezen a frekvencián minimum értéket vett fel. A meghajtón átfolyó áram erőssége $I_{be}=300$ mA volt.

5.1.1.2 A váltakozó mágneses tér erőssége és eloszlása

A minta megfelelő pozicionálásához és a mágneses tér eloszlásának (homogenitásának) meghatározásához COMSOL Multiphysics szoftverrel szimulációt végeztem. A felépített modell három, úgynevezett doménből áll:

- a tekercset alkotó cső anyaga réz,
- a csőben alacsony vezetőképességű víz található,
- a modell többi részét levegő tölti ki.

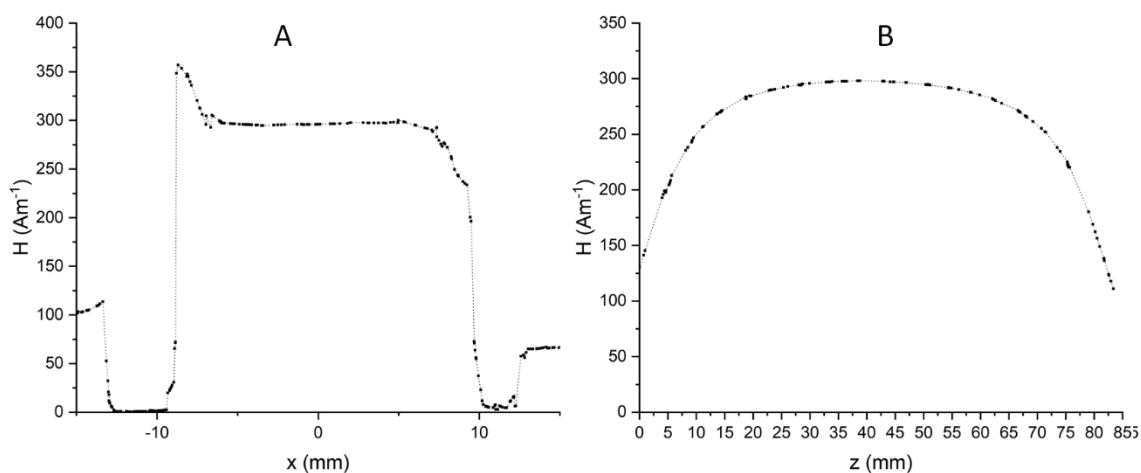
A tekercsáramot 2,28 A-re állítottam be és a szimulációhoz a „frequency domain study” modult használtam 480 kHz frekvencia beállítással. Az elemzéshez különböző metszeti síkokat és egyeneseket készítettem.



5.5. ábra A mágneses tér eloszlása a tekercsekben

Az 5.5. ábrán a tekercsek mágneses tér eloszlása látható. Szaggatott vonallal jelöltem a minta által kitöltött 16 mm × 24 mm kiterjedésű területet. A területen belül a mágneses tér 1%-os eltéréssel homogénnek tekinthető.

A tekercsek középvonalában x és z irányban egyeneseket vettem fel, melyeken szintén megfigyelhető, hogy a mágneses tér az adott térrészben homogén (5.6. ábra).



5.6. ábra A mágneses tér erőssége az x (A) és z (B) irányú egyenesek mentén

Az „A” jelű ábrán látható kiugró csúcsot az okozza, hogy a tekercs közvetlen közelében a térerősség jóval nagyobb, mint a tekercs belsejében.

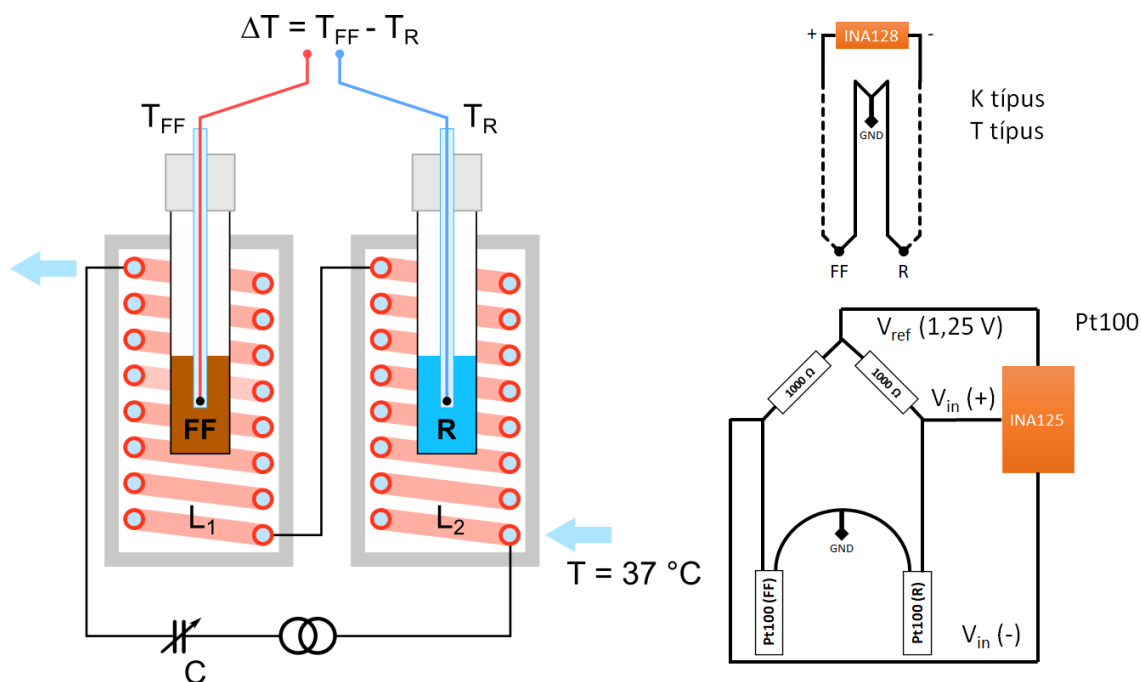
5.1.1.3 A differenciális hőmérsékletmérés

A hőmérséklet érzékelők feszültségjelét egy erősítő áramkörön (INA128) keresztül az adatgyűjtő kártya dolgozza fel. Az erősítési tényező $A=100$ volt. A Pt100 típusú ellenálláshőmérő ellenállását 1 k Ω -os precíziós ellenállások alkalmazásával Wheatstone-hídon keresztül precíziós műveleti erősítővel (INA125) mérem.

A koloid minták és a referencia anyagok egy-egy 16 mm külső átmérőjű üvegcsőben kerülnek a két tekercsbe (L_1 , L_2). A hőveszteségek csökkentése érdekében célszerű a lehető legkisebb mintamennyiséget használni, így kisebb lesz a minta felülete. Ekkor a minta kisebb felületen érintkezik az üvegcsővel és kisebb felületen tudja a hőt átadni a tekercseknek. A kísérletek során 3 cm³ koloidot (FF) és referencia (R) anyagot használtam. A hőmérséklet érzékelők (T_{FF} , T_R) a légmenteses záró kupakokban található, hővezető pasztát tartalmazó vékonyfalú üvegcsővekbe kerülnek. A szenzorok a mérésnek megfelelően könnyen kicserélhetők. A mérés során abszolút hőmérséklet mérésére nem kerül sor, csak a koloid és a referencia anyag hőmérsékletkülönbségét detektálom. Mivel a két munkatekercs hasonló kialakítású, ezzel a módszerrel nem csak a hőmérő elem saját, hanem a hordozóközeg esetleges melegedése is kiküszöbölhető. A differenciális jel csak a két oldal hőmérsékletkülönbségétől ($\Delta T = T_{FF} - T_R$) függ.

A hőmérsékletváltozás nem adiabatikus körülmények között történik, ugyanis a koloid és a fémvezetékes hőmérő szenzorok, valamint a tekercs között hőátadás történik. A differenciális hőmérsékletmérés elvi felépítése az 5.7. ábrán látható. A termoelemeket egyszerű elrendezésben használtam: az azonos anyagú vezetékeket összekapcsoltam és

földeltem, így a hideg oldal a referencia anyagot tartalmazó mintatartó csőbe kerül, a mintát tartalmazó csőben a meleg oldali hőmérsékletet a két csatlakozási pont különbségeként mérhetjük. A Pt100 szenzorok egy Wheatstone-híd elemeit képezik, a hőmérsékletkülönbség okozta ellenállásváltozás a hídon feszültségkülönbséget hoz létre, amely arányos a hőmérsékletváltozással.



5.7. ábra Differenciális hőmérsékletmérés a munkatekerceken [81]

A hőmérséklet különbség mérésére háromféle szenzort használtam, két termoelem párt (K és T típusú) és két ellenállás hőmérséklet érzékelőt (vékonyréteg PT100 szenzor). Mind a négy érzékelő tokozás nélküli volt. A termoelemek előnyei az egyszerű kialakítás, tokozás nélkül alkalmazva a kis válaszidő (<10 ms), kis hőtehetetlenség. Utóbbi tulajdonság kifejezetten szükséges a pontos hőmérséklet-emelkedés meghatározásakor. A fémet (különösen a ferromágneses elemeket) tartalmazó vezetékek hátránya, hogy „reagálnak” a mágneses térre. További probléma, hogy a vezetékekben áram indukálódik, amely önmelegedéshez vezet [67], így a mért érték abszolút hőmérsékletméréskor erősen felülbecsüli a valós hőmérsékletet.

A K típusú hőelem kromel-alumel anyagú, általánosan használt termoelem. Érzékenysége átlagosan $41 \mu V ^\circ C^{-1}$, méréstartománya $-200 - +1350 ^\circ C$. Anyaga miatt (nikkel, króm) ferromágneses, így alapesetben sem ideális a mágneses térben való alkalmazásra [68].

A T típusú termoelem réz-konstantán anyagú. Érzékenysége átlagosan $43 \mu\text{V } ^\circ\text{C}^{-1}$, méréstartomány -200 - +350 $^\circ\text{C}$. A konstantán vezeték a K típusúhoz hasonlóan szintén tartalmaz ferromágneses anyagot (nikkelt), azonban kisebb mennyiségben.

A két termoelem karakterisztikája a kívánt hőmérséklet tartományban közel azonos.

A Pt100 ellenálláshőmérő érzékelő felülete vékony platinaréteget tartalmaz kerámia hordozón. Kiegészítő védőréteg vagy tokozás nélkül kb. +300 $^\circ\text{C}$ -ig használható.

A hőmérő szenzorokat használat előtt kalibrálni kellett. A kalibráció referenciahőmérséklete 37 $^\circ\text{C}$ volt. A szenzorokat a referencia hőmérséklethez képest - 10 $^\circ\text{C}$ és +35 $^\circ\text{C}$ között kalibráltam. A hőmérsékletmérés pontossága $\pm 0,1$ $^\circ\text{C}$ volt.

Fontos megjegyezni, hogy a differenciális mérés sajátossága miatt az érzékelőpároknak jó közelítéssel egyformának kell lenniük. A szenzorok mágneses térben való alkalmazhatóságát különböző mérési elrendezésekkel vizsgáltam:

- Minta oldali szenzor az 1. munkatekercsben, referencia szenzor a 2. munkatekercsben
- Minta oldali szenzor az 1. munkatekercsben, referencia szenzor tekercsen kívül, termosztátban
- Minta oldali tekercsen kívül, termosztátban, referencia szenzor a 2. munkatekercsben

5.1.1.4 A vizsgált ferrokolloidok

A vizsgálatokhoz kétféle mágneses kolloidot használtam, a FerroTec cég vízbázisú EMG 700 és az olaj bázisú EMG 900 kolloidjait. Mindkét folyadékból 50%-os (m/m) hígítású mintákat is készítettem. A kolloidok gyártó által megadott fizikai és kémiai tulajdonságait és a saját szárazanyag-tartalom-mérés eredményeit a következő táblázatban foglalom össze.

5.1. táblázat A kolloidok fizikai és kémiai tulajdonságai

	EMG 700	EMG 900
Részecskeátmérő (nm)	10	
Telítési mágnesszettséghez tartozó mágneses indukció (mT)	32,5	99
Sűrűség (kg m^{-3})	1290	1740
Kezdeti mágneses szuszceptibilitás	12,57	18,6
Magnetit tartalom (gyártó által megadott, V/V%)	5,8	17,7
Szárazanyag-tartalom (m/m%)	40,55	72,37
Hordozóközeg	víz + anionos felületaktív anyag	könnyűolaj keverék + olajsav

A kolloidok szárazanyag-tartalmát szárítási módszerrel határoztam meg. A szárítási módszer esetében analitikai mérlegem lemeztégelybe 200 µl mintát pipettáztam, lemértem a tömegét, 24 órán keresztül 105 °C-os szárítószekrényben szárítottam, majd lemértem a maradék tömegét is. A bemért folyadék térfogatából és tömegéből a különböző koncentráció egységek számolhatók.

A hipertermiás mérésekhez a gyári kolloid mellett 50 m/m%-os mintákat is készítettem. Az EMG 700 típusú kolloidot desztillált vízzel hígítottam. A hígítás során a kolloid hosszú távon stabil maradt. Az EMG 900 típusú kolloid esetében a gyártó nem tette közzé a pontos összetételt, ezért többféle szerves oldószert próbáltam ki. Legmegfelelőbbnek a n-dekán bizonyult. Etanol, acetone és 2-propanol oldószer esetén a mágneses részecskék aggregálódtak és kiülepedtek.

A négy fajta kolloid minta fajlagos hőkapacitását a Pannon Egyetem Fizikai Kémia Intézeti Tanszék munkatársai mérték kaloriméteres módszerrel 30 °C és 50 °C közötti hőmérsékleten Setaram C80 Differential Scanning Calorimeter típusú berendezéssel állandó nyomás mellett [82].

5.1.2 Számítások és adatfeldolgozás

A kolloidok SLP értékeit az idő függvényében felvett melegedési görbe kezdeti meredekségéből számoltam. Általánosságban a görbék legmeredekebb szakaszára illesztett egyenes paramétereinek használata az ajánlott, még akkor is ha a szakasz 5 s-10 s hosszúságú. Ebben a kezdeti szakaszban a minta és környezete közötti hőátadás minimális, kvázi-adiabatikus állapottal számolhatunk. A megfelelő intervallum kiválasztásához a hőmérséklet-idő görbe első deriváltjának grafikonja nyújt segítséget, ahol azt a szakaszt keressük, ahol a derivált értéke konstans.

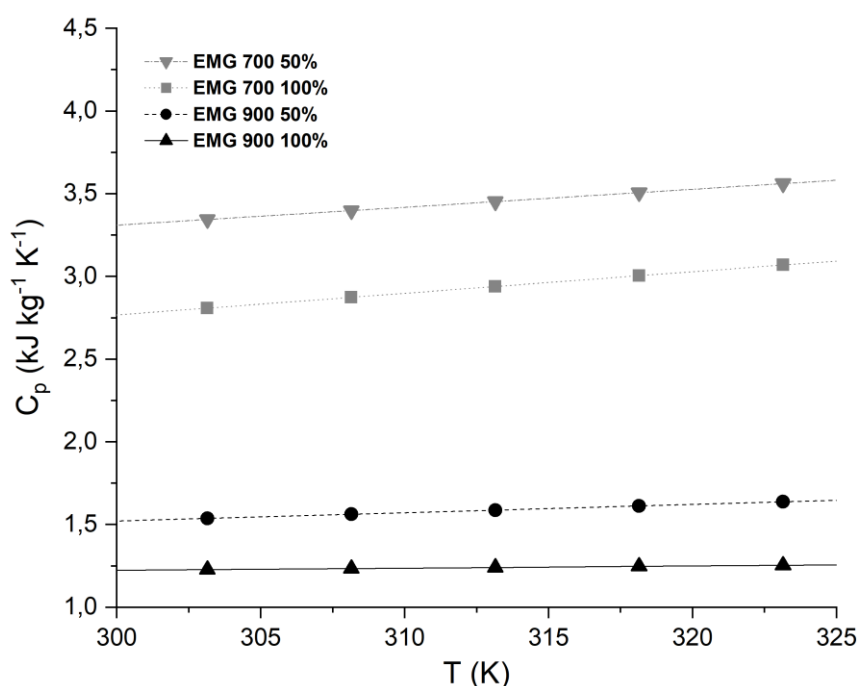
A kiválasztott szakaszra a legkisebb négyzetek módszerével egyenest illesztettem és az egyenes paramétereiből a meredekség meghatározható. A meredekségből a (2.31.) egyenlet alapján a hőkapacitás 37 °C-on mért értékéből és a magnetit koncentrációból a minták SLP értéke számolható. Az ILP (belső teljesítményvesztesség) értékek az SLP-ből (fajlagos teljesítményvesztességből), a mágneses tér erősségéből és frekvenciájából számolhatók.

A számítások során minden hőmérsékletmérési módszerhez három párhuzamos melegedési görbét vettem fel. A kezdeti meredekséget az egyes görbék közül számolt meredekségek átlagaként számoltam. A mérés hibáját az egyes számítási és mérési lépések együttes hibájaként adtam meg.

5.2 Eredmények és értékelésük

5.2.1 Fajlagos hőkapacitás

A minták teljesítményvesztésének meghatározásához szükség van a fajlagos hőkapacitás ismeretére. Az 5.8. ábrán látható a négy féle kolloid fajlagos hőkapacitás-hőmérséklet diagramja.



5.8. ábra A minták fajlagos hőkapacitásának hőmérsékletfüggése

Megfigyelhetjük, hogy a hígított kolloidok fajlagos hőkapacitása nagyobb, mint az eredeti, hígítatlan kolloidoké. Összehasonlításképpen a víz és a n-dekán fajlagos hőkapacitása $c_p=4,186 \text{ kJ kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$ és $c_p=2,217 \text{ kJ kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$ [83]. A hígítás során a kolloid fajhője a hordozóközeg fajhőjéhez közelít. A vízbázisú kolloid hőkapacitása alapesetben magasabb és a hőmérséklet hatására kis mértékű növekedés látható ($0,02 \text{ kJ kg}^{-1} \text{°C}^{-1}$). Az olajbázisú kolloid esetében ez a növekedés elhanyagolható. A hőkapacitás mérések hibája 0,8% alatti.

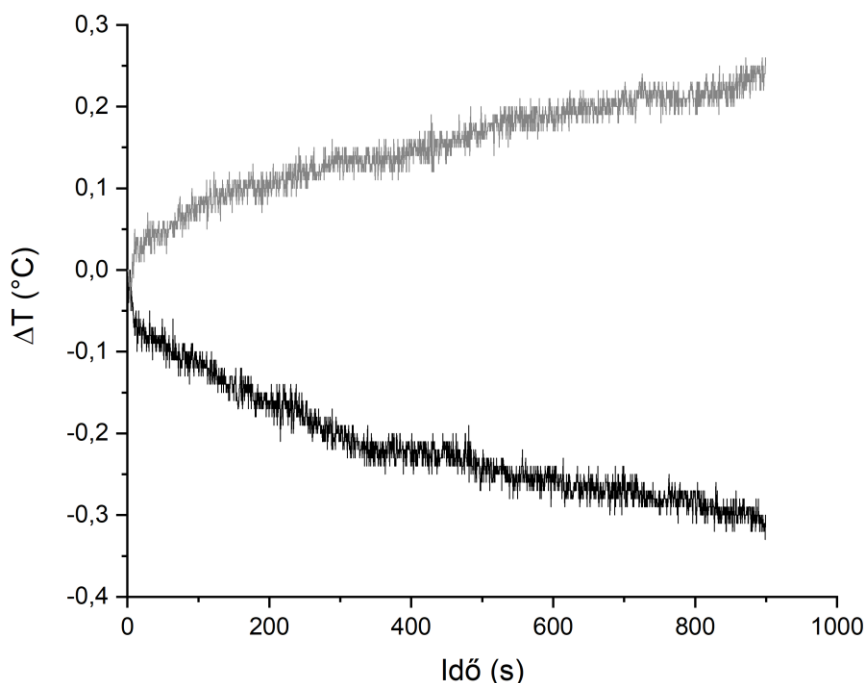
5.2. táblázat A számoláshoz használt fajhő értékek és referencia anyagok (37 °C-on)

Minta	c_p ($\text{kJ kg}^{-1} \text{°C}^{-1}$)	Választott referencia anyag
EMG700 50%	$3,420 \pm 0,015$	desztillált víz
EMG700 100%	$2,900 \pm 0,012$	desztillált víz
EMG900 50%	$1,571 \pm 0,013$	dekán
EMG900 100%	$1,236 \pm 0,008$	dekán

5.2.2 Differenciális hőmérsékletmérés

A szenzorok és a differenciális hőmérsékletmérés alkalmazhatóságát mágneses térben különböző mérési elrendezésekkel teszteltem. Ha az egyik szenzor a munkatekericsben, a másik a referencia hőmérsékletre beállított termosztátban foglal helyet, a hőmérsékletkülönbség változásából következtethetünk a szenzor mágneses térben való viselkedésére. A mintatartókba ebben az esetben desztillált vizet töltöttem.

A K típusú termoelemnél (5.9. ábra) megfigyelhetjük, hogy ha az egyik szenzor a munkatekericsben, a másik a termosztátban van, akkor a két szenzor között $0,28\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletkülönbség tapasztalható a mágneses tér bekapcsolása után. A mágneses tér hatással van a szenzor anyagára.

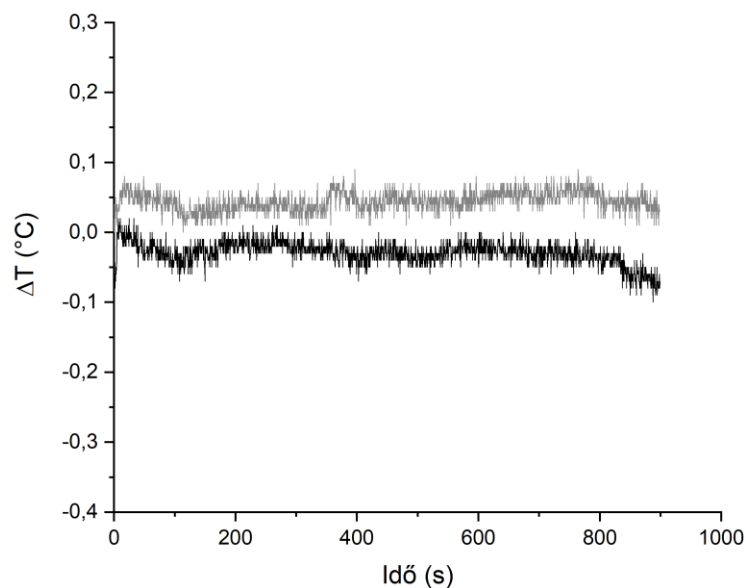


5.9. ábra A K típusú termoelemek viselkedése mágneses térben

világos: minta oldali szenzor a munkatekericsben,

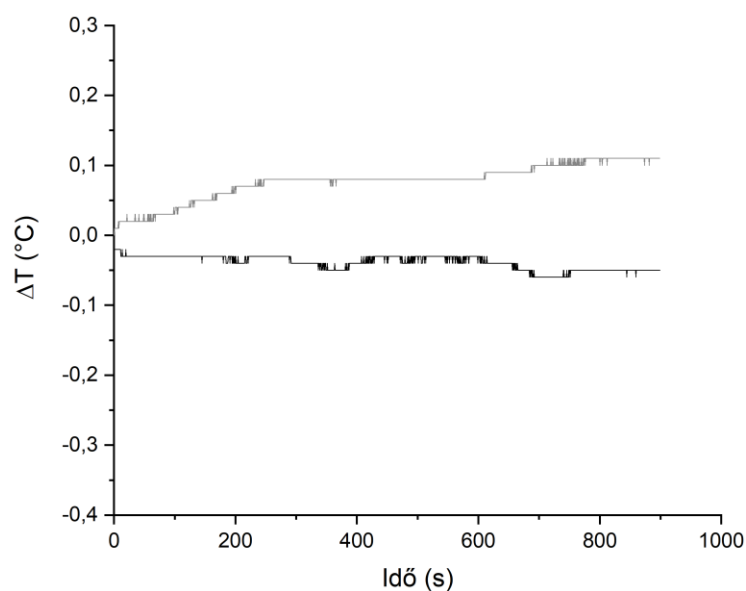
sötét: referencia szenzor a munkatekericsben

A T típusú termoelem esetén (5.10. ábra) nem tapasztaltam jelentős hőmérsékletváltozást a mágneses tér bekapcsolása után. Mindkét elrendezésnél egy minimális hőmérséklet ugrást követően $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on belül marad a hőmérséklet a mérés ideje alatt. A hőmérséklet ugrást valószínűleg az okozza, hogy a hirtelen bekapcsolt mágneses tér hatással van a mérőrendszerre, ez azonban az eredményt nem befolyásolja, ugyanis ez nem valós hőmérséklet változás.



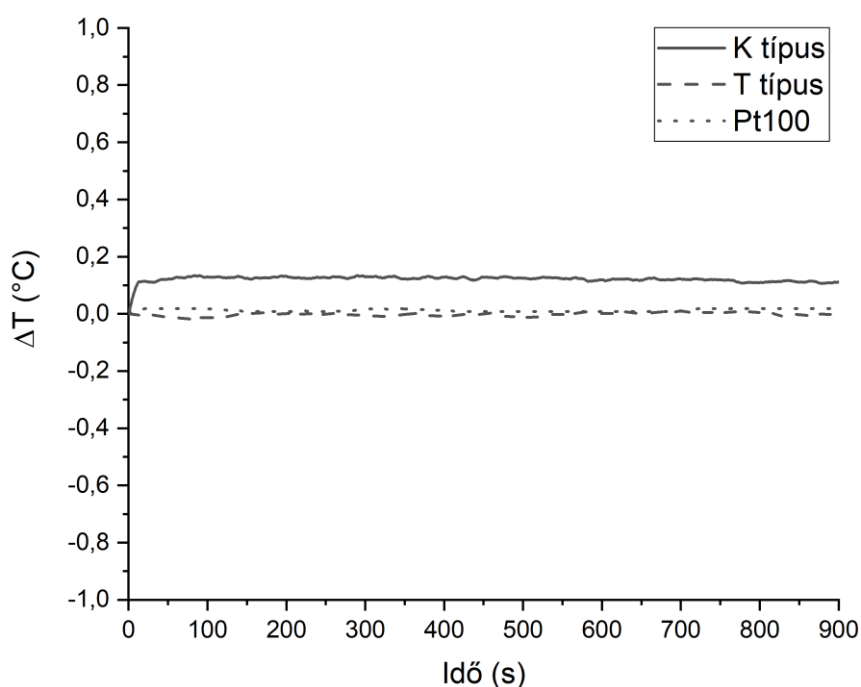
5.10. ábra A T típusú termoelemek viselkedése mágneses térben
világos: minta oldali szenzor a munkatekercsben,
sötét: referencia szenzor a munkatekercsben

A Pt100 hőmérő szenzor esetében (5.11. ábra) kis mértékű hőmérséklet emelkedés látható abban az esetben, amikor a kolloid mérésére szolgáló szenzor a munkatekercsben van. A változás mértéke a teljes mérési idő alatt $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, így ez a változás gyakorlatilag elhanyagolható. A jelenséget valószínűleg az okozza, hogy a két érzékelő nem pontosan egyforma, azonban az érzékelők válogatásával a hiba csökkenthető.



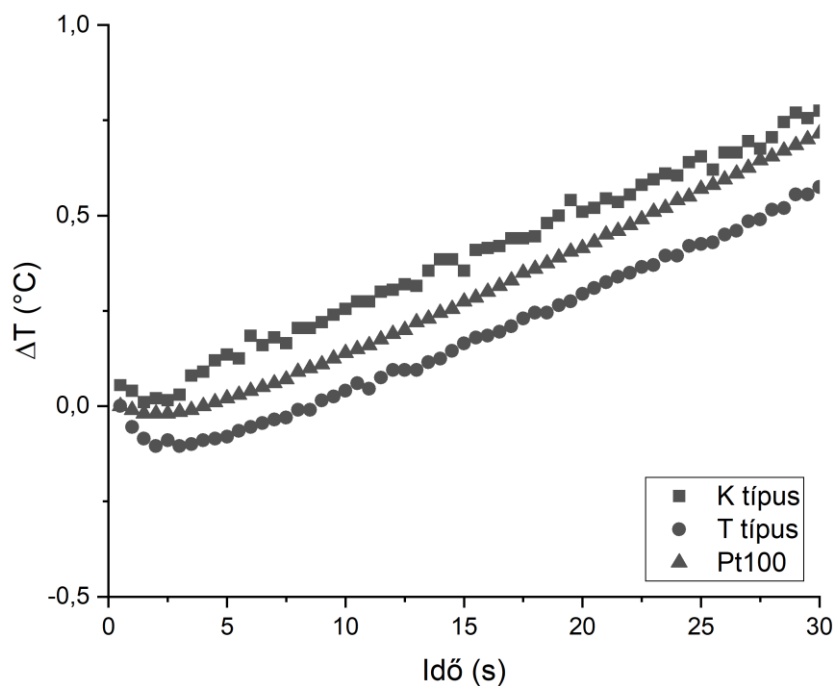
5.11. ábra A Pt100 típusú hőmérők viselkedése mágneses térben
világos: minta oldali szenzor a munkatekercsben,
sötét: referencia szenzor a munkatekercsben

Az 5.12. ábrán a három féle hőmérő szenzor viselkedése látható differenciális mérés esetén, a mintatartókba ezúttal is desztillált vizet töltöttem. A K típusú termoelem esetén szintén megfigyelhetjük a mágneses tér bekapcsolása utáni ugrást. Látható, hogy a különböző szenzorok jele a mérés során elhanyagolható mértékben ingadozik, de a kezdeti hőmérséklethez képest nagy változás nem tapasztalható. Differenciális mérés esetén a szenzorok önmelegedése kompenzálja egymást, így egyéb kiegészítő mérések nélkül alkalmas a relatív hőmérsékletváltozás követésére, megerősítve a differenciális hőmérsékletmérés jogosultságát. Megemlítendő továbbá, hogy a módszerrel a referencia közeg esetleges melegedése is kompenzálható, ami az 1 MHz-et megközelítő frekvenciák esetén lehet lényeges.



5.12. ábra A szenzorok viselkedése differenciális mérés esetén

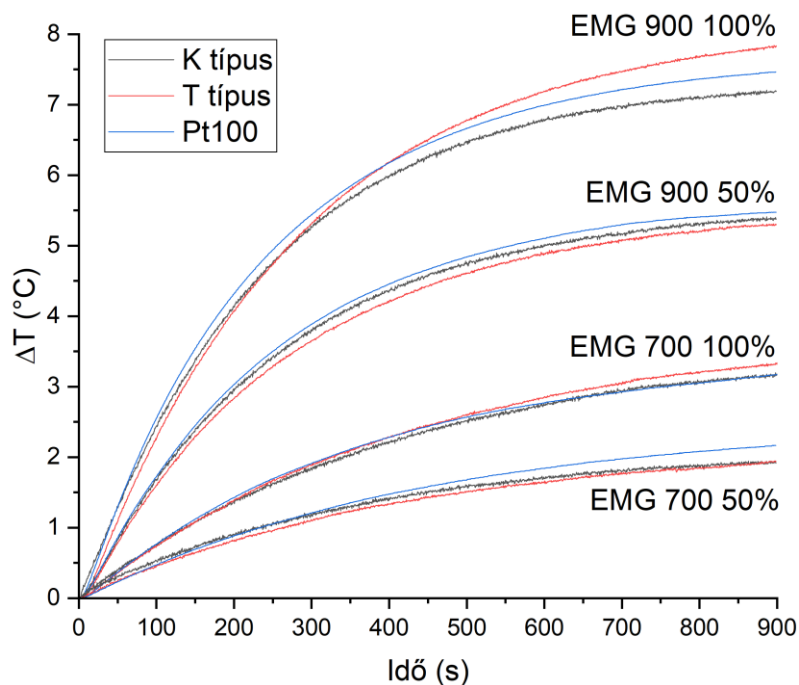
A hőmérséklet érzékelő szenzorok reakcióidejének vizsgálatára az EMG 900 típusú kolloidot választottam. A mágneses teret létrehozó meghajtó áramkör sajátosságai miatt a tekercseken átfolyó áram a beállított értéket csak a bekapcsolás után pár másodperccel éri el. Az 5.13. ábrán látható, hogy átlagosan a mérés 3. másodpercétől a hőmérséklet emelkedése egyenletes, ekkor érte el az áramerősség a maximális értéket. Emellett a szenzorokat tartalmazó vékonyfalú üvegcsövek korlátozott hővezető képessége és a szenzorok saját reakcióideje is szerepet játszik a késleltetésben.



5.13. ábra A szenzorok válaszideje

5.2.3 Az SLP értékek meghatározása

A különböző kolloidok SLP értékeinek meghatározásához szükség van a hőmérséklet-idő görbék (5.14. ábra) kezdeti meredekségének meghatározására.



5.14. ábra A különböző szenzorokkal mért hőmérséklet emelkedés az egyes ferrokolloidok esetén

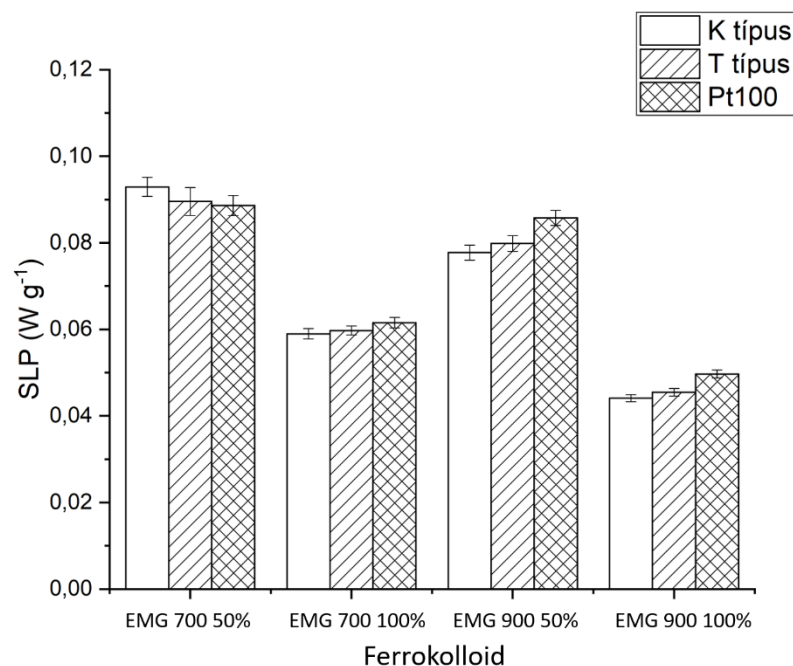
A görbén látható, hogy a különböző szenzorokkal mért hőmérséklet emelkedések jó egyezés mutatnak, különösen a lassú hőmérséklet-emelkedésnél. A méréseket minden esetben a 37 °C-os egyensúlyi hőmérsékletről indítottam, így szimulálva az in vivo körülményeket. A klinikai felhasználásnál a frekvencia és térerősség szorzata nem haladhatja meg a $4,85 \cdot 10^8 \text{ A m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket [52]. Mellkasi, nyaki és fej kezelésekkor magasabb térerősség (10 kA m^{-1}) is tolerálható [84]. A méréseket klinikai körülményeknek megfelelő frekvencia ($480 \pm 1 \text{ kHz}$) és térerősség ($0,32 \pm 0,01 \text{ kA m}^{-1}$) értékeken végeztem. Alacsony térerősség értékeknél a gyors hőmérsékletváltozás elkerülhető, így a nagy hőmérsékleti gradiens okozta hővesztesség nem csökkenti az SLP mérések pontosságát.

A kezdeti meredekség kiszámításához a görbék lineáris szakaszára egyenest illesztettem. Az adiabatikus hőmérsékletváltozás okozta hiba csökkentésére célszerű a mágneses tér bekapcsolása utáni szakasszal számolni. A lineáris szakaszt a mágneses tér bekapcsolását követő 6. másodperctől az 50. másodpercig határoztam meg. Az adott tartományban a hőmérséklet emelkedés értéke $0,2$ - $1,2 \text{ °C}$ közötti. A hőmérséklet-idő görbékre illesztett egyenesek adatait az 5.3. táblázatban foglalom össze.

5.3. táblázat A ferrokolloidok kezdeti hőmérsékletváltozása ($\cdot 10^{-2} \text{ °C s}^{-1}$)

	EMG 900 100%	EMG 900 50%	EMG 700 100%	EMG 700 50%
K típus	2,58	1,79	0,83	0,55
T típus	2,66	1,84	0,84	0,53
Pt100	2,91	1,98	0,86	0,52

Az SLP értékek meghatározásához a beállított referencia hőmérséklethez tartozó fajlagos hőkapacitást és a kolloidok tömegszázalékos összetételét használtam (5.15. ábra).



5.15. ábra A ferrokolloidok SLP értékei a mérési hibákkal

A diagramon látható, hogy a hígított kolloidok minden esetben nagyobb teljesítményvesztést mutatnak, ennek oka, hogy a hígítással a minták fajlagos hőkapacitása növekedett. A különböző hőmérséklet érzékelő szenzorokkal mért hőmérsékletváltozás alapján kiszámolt SLP értékek jó egyezést mutatnak.

A termoelemekkel mért SLP értékek 3%-on belül vannak, a Pt100 érzékelővel mért értékek kis mértékben eltérnek az EMG900-50 és EMG900-100 kolloidok esetében 9% illetve 11%-kal. A mért értékek szórása az egyes szenzorok esetén 5% alatt van. Az SLP bizonytalansága magába foglalja a kolloidok anyagi minőségének bizonytalanságát is. Esetemben a fajlagos hőkapacitások értéket kis hibával sikerült meghatározni (<0,8%), de a kolloidok koncentrációjának bizonytalansága 1,7%. Egyéb hibaforrások lehetnek a termodinamikai paraméterek, például a hőveszteség a nem adiabatikus rendszer miatt és a görbék kezdeti meredekségének meghatározására választott módszer.

Natividad és munkatársai [57] összehasonlították a termoelemekkel végzett adiabatikus és nem adiabatikus kalorimetrikus mérési módszereket és arra a következtetésre jutottak, hogy a hőveszteség akár 34%-os hibát okozhat. Garaio és munkatársai [54] kutatásai alapján az SLP meghatározásának pontossága függ a melegedési görbék kezdeti szakaszára illesztett függvény kiválasztásától és a szakasz hosszától. Ezek a paraméterek 12%-os hibát is okozhatnak.

A differenciális mérési módszer nagyobb térerősségen való alkalmazhatóságát az EMG900-100 típusú kolloid mérésével igazoltam $H_0=(0,53\pm0,02)$ kA m⁻¹ térerősségen, az előzőekhez képest változatlan frekvencia mellett. A kolloid SLP értéke $(0,131\pm0,004)$ W g⁻¹-nak adódott, amely alapján négyzetes összefüggés tapasztalható az SLP és a mágneses tér erőssége között.

5.4. táblázat A ferrokolloidok SLP értékei (W g⁻¹)

Érzékelő	EMG 900 100%	EMG 900 50%	EMG 700 100%	EMG 700 50%
K típus	0,093±0,002	0,059±0,001	0,078±0,002	0,044±0,001
T típus	0,090±0,003	0,060±0,001	0,080±0,002	0,045±0,001
Pt100	0,089±0,002	0,062±0,001	0,086±0,002	0,050±0,001

A minták SLP értékei $(0,050\pm0,001)$ W g⁻¹ és $(0,093\pm0,002)$ W g⁻¹ között alakultak. Ezeket az adatokat nehezen lehet más kutatások eredményeivel összehasonlítani, ugyanis legtöbbször jóval magasabb térerősségeknél végzik a méréseket annak ellenére, hogy a nagyobb térerősség okozta hőtermelő mechanizmus nem releváns a valós felhasználásoknál. Az ILP definíciója feltételezi, hogy a térerősség jóval a kolloid telítési térerőssége alatt van. A méréseim esetében ez a feltétel teljesül, tehát az adatok összehasonlíthatók más kutatások eredményeivel. A minták ILP értékei $(1,01\pm0,07)$ nH m² kg⁻¹ és $(1,80\pm0,13)$ nH m² kg⁻¹ között változtak. A ferrokolloidok ILP értéke függ a mágneses részecskék méretétől. Nagyobb részecskék nagyobb ILP értéket okoznak. Kallumadil és munkatársai [53] kutatása alapján az $(1-2)$ nH m² kg⁻¹ közé eső ILP értékek a 10 nm részecskemérettel rendelkező kolloidokra jellemző. A két vizsgált kolloid részecskemérete ebbe a tartományba esik, így az ILP mérések alátámasztják ezt a megfigyelést. Ebben a mérettartományban (11 nm alatt) a teljesítményvesztéseget többnyire a Néel-relaxáció okozza [27] és megfigyelhető, hogy az SLP ebben az esetben fordítottan arányos a mágneses részecskék koncentrációjával [85]. Összehasonlítva a saját méréseket, hasonló trendet figyeltem meg: az SLP értéke a hígítással 77% és 57%-ot növekszik, rendre az EMG700 és EMG900 kolloidoknál.

5.2.4 A mágneses tér intenzitásának és a kolloidok ILP értékeinek meghatározása

A mágneses tér erősségét és a teljesítményt az 5.1.1. fejezetben leírtak alapján határoztam meg az EMG 900 100%-os kolloid esetében. A mért és számolt paraméterek a következők voltak:

5.5. táblázat A számolt és mért paraméterek

f	480 kHz
I _{be}	300 mA
Z	0,746 Ohm
θ	47,63°
U _{RMS}	1,20 V
I _{RMS}	1,61 A
H _p	0,320 kA m ⁻¹
P _{rezgőkör}	1,30 W

A kolloidok ILP értékeit a 2.29. egyenlet alapján határoztam meg a mágneses tér nagyságának és frekvenciájának ismeretében. A mérési körülményektől független teljesítményveszteség értékei az 5.6. táblázatban láthatóak.

5.6. táblázat A ferrokolloidok ILP értékei (nH m² kg⁻¹)

Érzékelő	EMG 900 100%	EMG 900 50%	EMG 700 100%	EMG 700 50%
K típus	0,90±0,06	1,58±0,11	1,20±0,08	1,89±0,13
T típus	0,93±0,06	1,62±0,11	1,22±0,08	1,82±0,14
Pt100	1,01±0,07	1,74±0,12	1,25±0,08	1,80±0,13

5.2.5 Teljesítmény és hatások

A ferrokolloidok tömegének (*m*), koncentrációjának és SLP értékeinek ismeretében a hőteljesítmény a

$$P_{koll} = SLP \cdot m \quad (5.7.)$$

egyenlet alapján számolható.

Az EMG 900 100%-os kolloid példájánál maradva a számolt teljesítmény és hatások az 5.7. táblázatban láthatóak. A mágneses részecskék össztömege 3,6747 g volt.

5.7. táblázat Az EMG 900 100%-os kolloid elnyelt hőteljesítménye és a melegítés hatásfoka

Érzékelő	P_{be} (W)	SLP (W g ⁻¹)	P_{koll} (W)	η (%)
K típus	7,65	$4,41 \cdot 10^{-2}$	0,16	2,12
T típus		$4,54 \cdot 10^{-2}$	0,17	2,18
Pt100		$4,97 \cdot 10^{-2}$	0,18	2,38

A táblázatban látható P_{be} a meghajtó áramkört tápláló tápegység leadott teljesítménye (25,5 V; 0,3 A). Az adatokból látható, hogy a kolloid melegítésének hatásfoka 2% körüli, amely közelíti az irodalmi adatot [86]. Morales és munkatársai 363 W tápegység teljesítmény mellett kolloidra 0,11 %, mágneses mikroszálakra 24 W teljesítmény esetén 5,8 %-os hatásfokot számoltak különböző térerősség és frekvencia értékek mellett.

5.2.6 A differenciális hőmérsékletmérésen alapuló módszer jellemzői

A differenciális hőmérsékletmérés különösen hatékony hígított kolloidok és/vagy alacsony intenzitású mágneses tér esetén. Ilyen esetekben kismértékű hőmérséklet-emelkedést kell detektálni és az önmelegedés fontos hibafaktor lehet.

A termoelemekből vagy ellenállás-hőmérőkből álló rendszer hasonló, vagy akár jobb pontosságot ($\pm 0,01$ °C) biztosít a mágneses térre érzéketlen hőmérsékletmérési módszerekkel szemben (az optikai szálal hőmérők pontossága $\pm(0,1-0,2)$ °C körüli). A költséghatékonyság további szempont lehet: a differenciális mérőrendszer ára csak töredéke egy optikai szálal hőmérőnek [87]. A második tekercs (és így egy második szenzor) ára a teljes műszer árát csak elhanyagolható mértékben növeli meg. A hátránya, hogy a tekercsek, mintatartók és a hőmérő párok nagymértékben kell, hogy hasonlítsanak egymásra.

A rendszer működőképességét mágneses folyadékok esetén bemutattam, azonban más minta elrendezésekhez is alkalmas lehet. A referenciákat a megfelelő elrendezéshez és anyagi minőséghez kell kiválasztani. In vitro mérésekhez, amelyekben szövetet vagy sejtenyészetet használnak mágneses folyadékkal, a rendszer akár változtatás nélkül alkalmas lehet. A klinikai körülményeket szimuláló testek alkalmazása szintén elképzelhető, így a valósághoz még jobban illeszkedő SLP értékeket lehet mérni.

Az in vivo mérési lehetőségek vizsgálata szintén érdekes lehet. Ebben az esetben fontos szempont egy stabil referencia alkalmazása (gyakorlatban ez egy olyan anyag amely körbeveszi a referenciaszenzort). A legkézenfekvőbb esetben a referenciaszenzort

a célterület közelében, de a mágneses részecskékkel kezelt szöveten kívül levő szövetbe lenne célszerű helyezni (ahol a mérőszenzor található). Ilyenkor a referencia és mérőszenzor ugyanolyan termikus paraméterekkel (hővezető-képesség) rendelkező környezetbe kerül és a referenciaszenzorra is ugyanakkora mágneses térerősség hat. A referenciaszenzort konstans hőmérsékleten kell tartani, de valószínűleg ez a követelmény élő szervezetben könnyen teljesíthető.

5.3 Összefoglalás

A kísérletek során különböző magnetitkoncentrációjú mágneses kolloidok hőtermelő képességét vizsgáltam in vitro kalorimetriás módszerrel differenciális mérőcellát és differenciális hőmérsékletmérést alkalmazva. A váltakozó mágneses teret termosztálható légmagos tekercsekkel hoztam létre. A tekercseket meghajtó áramkört két, egymáshoz képest 180°-kal eltolt PWM jel vezérli. A meghajtó áramkör központi része négy MOSFET-ből álló H-híd, amelyben a félvezető elemek paraméterei (kapcsolási idő, maximális áram és feszültség) lehetővé teszik alkalmazásukat a nagy frekvenciájú mérőrendszerben.

A két tekercses elrendezés lehetővé teszi, hogy a kolloiddal egyidőben a referencia anyag mérése is megtörténjen, így a mérési eredményt befolyásoló hőeffektus kiküszöbölhető.

A mérésekhez tokozás nélküli K és T típusú termoelemeket és Pt100 ellenálláshőmérőt használtam. A kolloid és a szenzor közötti hőátadást a vékonyfalú üvegcsövön keresztül hővezető paszta javította. Az infravörös és optikai szálalás hőmérsékletmérési módszer mellett ezen szenzorok alkalmazása olcsó alternatíva lehet.

Megállapítottam, hogy differenciális módszerrel olyan hőmérséklet érzékelő szenzorokat is lehet mágneses térben való relatív hőmérsékletmérésre használni, amelyek anyaguk miatt érzékenyek a nagyfrekvenciás terekre. A kísérletek során megállapítottam, hogy a váltakozó mágneses tér egyes hőmérséklet érzékelő szenzorok alkalmazása a differenciális mérési módszer nélkül jelentősen befolyásolhatja a mérési eredményeket. Megállapítottam, hogy a váltakozó mágneses tér okozta önmelegedés a differenciális mérésnél kompenzálható.

A FerroTec cég által gyártott vízbázisú EMG 700 és olajbázisú EMG 900 típusú kolloidokból desztillált vízzel és n-dekánnal 50%-os hígítású mintákat készítettem és hipertermiás készülékkel mértem a hőmérsékletváltozás mértékét nagy frekvenciájú mágneses térben. A hőmérsékletváltozások adataiból meghatároztam a kolloidok SLP és ILP értékeit. A különböző hőmérséklet érzékelő szenzorokkal mért hőmérsékletváltozás alapján kiszámolt értékek jó egyezést mutattak. $H_0=0,320 \text{ kA m}^{-1}$ térerősségnél és 480 kHz frekvencián a minták SLP értékei $(0,050 \pm 0,001) \text{ W g}^{-1}$ és $(0,093 \pm 0,002) \text{ W g}^{-1}$ között alakultak. A számolt ILP értékek jó egyezést mutattak más kutatások eredményeivel, ahol hasonló méretű részecskéket tartalmazó kolloiddal foglalkoztak.

6. Tézisek

1. Saját fejlesztésű eszközzel, többféle térerősség érték mellett mértem különböző méretű biokompatibilis szuperparamágneses magnetit nanorészecskéket tartalmazó folyadékcseppekre ható erőt. (Vonatkozó publikációk: [C3], [K5])

- 1.1. Megállapítottam, hogy a ferrokolloid cseppekre ható erő elfogadható pontossággal közelíthető a magnetit részecskék megfelelő paraméterekkel számolt Langevin-féle mágnesezettség alapján, feltéve, hogy a térerősséget a modified mean field (MMF2) modellel számoljuk.

Kis intenzitású inhomogén mágneses térben ($39,9\text{-}83,1$) kA m^{-1} térerősség és ($810\text{-}7195$) kA m^{-2} gradiens mellett végzett mérésakor az elméleti és kísérleti adatok nagysága közel azonos (10%-on belüli). Közepes intenzitású inhomogén mágneses térben ($79,4\text{-}169,3$) kA m^{-1} térerősség és ($1734\text{-}15027$) kA m^{-2} gradiens mellett végzett mérésakor a mágnes pólusához közel nagy gradiensnél és 150 kA m^{-1} felett a számított adatoknál nagyobb, kis gradiensnél és 100 kA m^{-1} alatt pedig kisebb értékeket mértem. Nagy intenzitású inhomogén mágneses térben ($117,7,9\text{-}251,0$) kA m^{-1} térerősség és ($2440\text{-}21929$) kA m^{-2} gradiens mellett végzett mérésakor nagy gradiensnél és 175 kA m^{-1} felett kiugróan nagyobb értékeket mértem az elméleti számításhoz képest az $5,19 \text{ m/m\%}$ -os magnetit koncentrációjú minta esetében. Kis gradiensnél és 150 kA m^{-1} alatt azonban a számolt és mért adatok értékeinek nagysága közel azonos (10%-on belüli).

- 1.2. A mérések során három féle magnetit koncentrációt vizsgáltam három különböző cseppmérettel. Megállapítottam, hogy a modell a legnagyobb cseppméret ($73 \text{ }\mu\text{l}$) esetén alacsony koncentrációnál ($2,58 \text{ m/m\%}$) felülbecsüli, nagyobb koncentrációnál ($5,19 \text{ m/m\%}$) pedig alábecsüli a mért értékeket.

2. Saját fejlesztésű eszközökkel mértem a mágneses folyadékcseppek mágneses tér hatására bekövetkező kontaktszög változását hidrofil (szilícium lap) és hidrofób (PDMS) felületeken különböző hőmérsékleteken. (Vonatkozó publikációk: [C2], [K2], [K3], [K4])
- 2.1. Megállapítottam, hogy a kontaktszögek kis térerősség esetén (10 kA m^{-1} -ig) a magnetit koncentrációjával arányosan csökkennek a térerősség növelésével mindkét felülettípus esetén. PDMS felületen a szilícium lap felületen mért értékekhez képest eltérés tapasztalható a változás jellegében a legnagyobb vizsgált koncentrációnál (5,80 V/V%). 10 kA m^{-1} mágneses térerősség felett a változás tendenciája megfordul (lokális minimum alakul ki).
- 2.2. Nagy térerősség esetén (10 kA m^{-1} felett) hidrofób felületen a kontaktszög változásának tendenciája megfordul (lokális minimum alakul ki), a legnagyobb vizsgált koncentráció (5,80 V/V%) esetén a kezdetinél nagyobb kontaktszögeket is mértem. Hidrofil felület esetében ezt a jelenséget a legnagyobb vizsgált koncentráció esetén tapasztaltam. Mindkét felület esetében elmondható, hogy a kontaktszög-változások tendenciája függ a hőmérséklettől, azonban a lokális minimum a különböző felületeken más-más térerősség értékeknél jelenik meg. Szilícium lap felületen ez a minimum 35 kA m^{-1} és 40 kA m^{-1} között, a PDMS felületen alacsonyabb, 10 kA m^{-1} és 20 kA m^{-1} (15°C), valamint 5 kA m^{-1} és 10 kA m^{-1} (24°C) közötti térerősségeknél található.
3. Szerves oldószer és vízbázisú ferrokolloidok SLP értékeit határoztam meg differenciálcellás műszer és saját fejlesztésű differenciális hőmérsékletmérési módszer együttes alkalmazásával. A két tekercses elrendezés lehetővé teszi, hogy a kolloiddal egy időben a referencia anyag mérése is megtörténjen, így a mérési eredményt befolyásoló hőeffektus kiküszöbölhető. (Vonatkozó publikációk: [C1], [K1])
- 3.1. Megállapítottam, hogy a differenciál cellás elrendezés és differenciális hőmérsékletmérés hatékonyan alkalmazható hígított kolloidok (5,80 V/V%) és alacsony intenzitású ($0,32 \pm 0,01 \text{ kA m}^{-1}$) mágneses tér esetén. A méréseket klinikai körülményeknek megfelelő frekvencia ($480 \pm 1 \text{ kHz}$) és térerősség értékeken végeztem.

- 3.2.** Megállapítottam, hogy differenciális üzemmódban olyan hőmérséklet érzékelő szenzorokat (T és K típusú termoelem, Pt100 RTD) is lehet váltakozó mágneses térben való relatív hőmérsékletmérésre használni, amelyek anyaguk miatt alapesetben érzékenyek a nagyfrekvenciás (300 kHz-800 kHz) terekre. A kísérletek során megállapítottam, hogy a váltakozó mágneses tér egyedi hőmérséklet érzékelő szenzorok alkalmazása esetén jelentősen befolyásolhatja a mérési eredményeket.
- 3.3.** Megmutattam, hogy a váltakozó mágneses tér okozta önmelegedés a differenciális méréssel kompenzálható, így egyéb kiegészítő mérések nélkül alkalmas a relatív hőmérsékletváltozás követésére.
- 3.4.** A különböző hőmérséklet érzékelő szenzorokkal mért hőmérsékletváltozás alapján kiszámolt $0,050 \text{ W g}^{-1}$ és $0,093 \text{ W g}^{-1}$ közötti SLP értékek jó egyezést mutattak. Megállapítottam, hogy az SLP értékek fordítottan arányosak a kolloidok koncentrációjával, a két vizsgált kolloid esetében a hígított mintáknál 77% és 57%-os növekedést tapasztaltam, rendre az EMG700 és EMG900 kolloidoknál. Az ILP értékek összhangban vannak az irodalmi adatokkal.
- 3.5.** A differenciális mérési módszer nagyobb térerősségen való alkalmazhatóságát az EMG900-100 típusú kolloid mérésével igazoltam $(0,53 \pm 0,02) \text{ kA m}^{-1}$ térerősségen, 480 kHz frekvencia mellett. A kolloid SLP értéke $(0,131 \pm 0,004) \text{ W g}^{-1}$ -nak adódott, amely alapján megállapítható, hogy négyzetes összefüggés van az SLP és a mágneses tér erőssége között.

7. Az értekezéshez kapcsolódó publikációk

- [C1] **Guba, S.;** Horváth, B.; Molnár, G. and Szalai, I.: A double cell differential thermometric system for specific loss power measurements in magnetic hyperthermia, Measurement, (2020), IF (2019): 3,364, Q1
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108652>
- [C2] **Guba, S.;** Horváth, B. and Szalai, I.: Examination of contact angles of magnetic fluid droplets on different surfaces in uniform magnetic field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2019), IF (2019): 2,954, Q2
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166181>
- [C3] **Guba, S.;** Horváth, B. and Szalai, I.: Determination of the Force Acting on Biocompatible Ferrofluid Droplets in Inhomogeneous Magnetic Field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 444 (2017), IF (2017): 3,233, Q1
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.022>
- [K1] **Guba, S.;** Horváth, B.; Molnár, G. és Szalai, I.: Mágneses folyadékok melegedésének vizsgálata váltakozó mágneses térben, XXI. Energetika-Elektrotechnika – ENELKO és XXX. Számítástechnika és Oktatás – SzámOkt Multi-konferencia
- [K2] **Guba, S.;** Horváth, B. és Szalai, I.: Mágneses folyadékcseppek kontaktszögének meghatározása mágneses térben különböző hőmérsékleteken In: Dr. Sebestyén-Pál, György; Dr. Szabó, Loránd; Dr. Biró, Károly-Ágoston (szerk.) ENELKO 2019 SzámOkt 2019: XX. Nemzetközi Energetika-Elektrotechnika Konferencia, XXIX. Nemzetközi Számítástechnika és Oktatás Konferencia, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), (2019) pp. 38-44., 7 p., Kolozsvár, Románia, 2019. október 10-13.

- [K3] **Guba, S.;** Horváth, B. and Szalai, I.: Examination os contact angles of magnetic fluid droplets on different surfaces in uniform magnetic field, International Conference on Magnetic Fluids – ICMF 2019, Párizs, Franciaország, 2019. július 8-12.
- [K4] **Guba, S.;** Horváth, B. és Szalai, I.: Mágneses folyadékcseppek kontaktszögének meghatározása különböző felületeken In: Barabás, István (szerk.) XXVII. Nemzetközi Gépészeti Konferencia OGÉT 2019,; Erdélyi Magyar Tudományos Társaság (EMT), (2019) pp. 153-156., 4 p. Nagyvárad, Románia, 2019. április 25-28.
- [K5] **Guba, S.;** Horváth, B. és Szalai, I.: Biokompatibilis szuperparamágneses folyadékcseppekre ható erő meghatározása inhomogén mágneses térben, In: Biró, K Á; Sebestyén, P Gy (szerk.) ENELKO 2016 - XVII. Nemzetközi Energetika-Elektrotechnika Konferencia, SzámOkt 2016 - XXVI. Nemzetközi Számítástechnika és Oktatás Konferencia, Kolozsvár, Románia: Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), (2016) pp. 47-52., 6 p., ENELKO, Kolozsvár, 2016. október 6-9.

8. Irodalomjegyzék

- [1] S.S. Iyer, Y.M. Haddad, Intelligent materials—An overview, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 58 (1994) 335–344. doi:10.1016/0308-0161(94)90070-1.
- [2] M. Bengisu, M. Ferrara, *Materials that Move: Smart Materials, Intelligent Design*, 2018. doi:10.1007/978-3-319-76889-2.
- [3] R. Cahn, *Encyclopledia of Smart Materials*, 2003. doi:10.1016/s0966-9795(02)00122-x.
- [4] J. De Vicente, D.J. Klingenberg, R. Hidalgo-Alvarez, Magnetorheological fluids: A review, *Soft Matter*. 7 (2011) 3701–3710. doi:10.1039/c0sm01221a.
- [5] O. Ashour, C.A. Rogers, W. Kordonsky, Magnetorheological Fluids: Materials, Characterization, and Devices, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 7 (1996) 123–130. doi:10.1177/1045389X9600700201.
- [6] R.E. Rosensweig, Magnetic Fluids, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 19 (1987) 437–461. doi:10.1146/annurev.fl.19.010187.002253.
- [7] J. Leng, Magnetorheology: advances and applications, *Int. J. Smart Nano Mater.* 5 (2014) 33–33. doi:10.1080/19475411.2014.900909.
- [8] D. Horák, M. Babič, H. Macková, M.J. Beneš, Preparation and properties of magnetic nano- and micro-sized particles for biological and environmental separations, *J. Sep. Sci.* 30 (2007) 1751–1772. doi:10.1002/jssc.200700088.
- [9] A.K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*. 26 (2005) 3995–4021. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.10.012.
- [10] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Von Rechenberg, Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system, *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 483–496. doi:10.1016/j.jmmm.2005.01.064.
- [11] W. Li, C.H. Hinton, S.S. Lee, J. Wu, J.D. Fortner, Surface engineering superparamagnetic nanoparticles for aqueous applications: Design and characterization of tailored organic bilayers, *Environ. Sci. Nano*. 3 (2016) 85–93. doi:10.1039/c5en00089k.
- [12] J. Alonso, J.M. Barandiarán, L. Fernández Barquín, A. García-Arribas, *Magnetic Nanoparticles, Synthesis, Properties, and Applications*, 2018. doi:10.1016/B978-0-12-813904-2.00001-2.

- [13] S. Rashidi, A. Ataie, One-step Synthesis of CoFe₂O₄ nano-particles by mechanical alloying, *Adv. Mater. Res.* 829 (2014) 747–751. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.829.747.
- [14] J.F. De Carvalho, S.N. De Medeiros, M.A. Morales, A.L. Dantas, A.S. Carriço, Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 84–87. doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.118.
- [15] M.M. Can, S. Ozcan, A. Ceylan, T. Firat, Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 172 (2010) 72–75. doi:10.1016/j.mseb.2010.04.019.
- [16] G. V. Kuryandskaya, S.M. Bhagat, A.P. Safronov, I. V. Beketov, A. Larrañaga, Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire, *AIP Adv.* 1 (2011) 0–10. doi:10.1063/1.3657510.
- [17] A.P. Ilyin, O.B. Nazarenko, Nanopowders produced by electrical explosion of aluminum wires in water, 2007 *Int. Forum Strateg. Technol. IFOST.* (2007) 654–656. doi:10.1109/IFOST.2007.4798686.
- [18] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller, Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2064–2110. doi:10.1021/cr068445e.
- [19] L. Vékás, M. V. Avdeev, D. Bica, Magnetic nanofluids: Synthesis and structure, *Nanosci. Biomed.* (2009) 650–728. doi:10.1007/978-3-540-49661-8_25.
- [20] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706–8715. doi:10.1021/ja00072a025.
- [21] L.C. Varanda, C.G.S. Souza, D.A. Moraes, H.R. Neves, J.B. Souza Junior, M.F. Silva, R.A. Bini, R.F. Albers, T.L. Silva, W. Beck, Size and shape-controlled nanomaterials based on modified polyol and thermal decomposition approaches. A brief review, 2019. doi:10.1590/0001-3765201920181180.
- [22] A. Zielinska-jurek, J. Nadolna, A. Zaleska-medynska, Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications, *Microemulsions - An Introd. to Prop. Appl.* (2012). doi:10.5772/2300.

- [23] C. Vasilescu, M. Latikka, K.D. Knudsen, V.M. Garamus, V. Socoliuc, R. Turcu, E. Tombácz, D. Susan-Resiga, R.H.A. Ras, L. Vékás, High concentration aqueous magnetic fluids: structure, colloidal stability, magnetic and flow properties, *Soft Matter*. 14 (2018) 6648–6666. doi:10.1039/c7sm02417g.
- [24] S. Odenbach, S. Thurm, Magnetoviscous Effects in Ferrofluids, in: 2002: pp. 185–201. doi:10.1007/3-540-45646-5_10.
- [25] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Courier Corporation, 2013.
- [26] C. Scherer, A.M. Figueiredo Neto, Ferrofluids: Properties and applications, *Brazilian J. Phys.* 35 (2005) 718–727. doi:10.1590/S0103-97332005000400018.
- [27] E. Lima, T.E. Torres, L.M. Rossi, H.R. Rechenberg, T.S. Berquo, A. Ibarra, C. Marquina, M.R. Ibarra, G.F. Goya, Size dependence of the magnetic relaxation and specific power absorption in iron oxide nanoparticles, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013). doi:10.1007/s11051-013-1654-x.
- [28] L. Agiotis, I. Theodorakos, S. Samothrakitis, S. Papazoglou, I. Zergioti, Y.S. Raptis, Magnetic manipulation of superparamagnetic nanoparticles in a microfluidic system for drug delivery applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 401 (2016) 956–964. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.111.
- [29] G.R. Iglesias, A. V. Delgado, F. González-Caballero, M.M. Ramos-Tejada, Simultaneous hyperthermia and doxorubicin delivery from polymer-coated magnetite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 431 (2017) 294–296. doi:10.1016/j.jmmm.2016.08.023.
- [30] I.J. Bruvera, R. Hernández, C. Mijangos, G.F. Goya, An integrated device for magnetically-driven drug release and in situ quantitative measurements: Design, fabrication and testing, *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 446–451. doi:10.1016/j.jmmm.2014.10.149.
- [31] S. Tokura, M. Hara, N. Kawaguchi, N. Amemiya, Contactless magnetic manipulation of magnetic particles in a fluid, *J. Magn. Magn. Mater.* 411 (2016) 68–78. doi:10.1016/j.jmmm.2016.03.021.
- [32] M.Z. Pedram, A. Shamloo, E. Ghafar-Zadeh, A. Alasty, Dynamic analysis of magnetic nanoparticles crossing cell membrane, *J. Magn. Magn. Mater.* 429 (2017) 372–378. doi:10.1016/j.jmmm.2016.12.114.

- [33] O.T. Mefford, R.C. Woodward, J.D. Goff, T.P. Vadala, T.G. St. Pierre, J.P. Dailey, J.S. Riffle, Field-induced motion of ferrofluids through immiscible viscous media: Testbed for restorative treatment of retinal detachment, *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (2007) 347–353. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.1174.
- [34] A.O. Ivanov, O.B. Kuznetsova, I.M. Subbotin, Magnetic properties of ferrofluid emulsions: The effect of droplet elongation, *Magnetohydrodynamics*. 49 (2013) 287–292.
- [35] A.O. Ivanov, O.B. Kuznetsova, I.M. Subbotin, Magnetic properties of ferrofluid emulsions: Model of non-interacting droplets, *Magnetohydrodynamics*. 47 (2011) 129–134. doi:10.22364/mhd.47.2.3.
- [36] G. Kitenbergs, K. Erglis, R. Perzynski, A. Čēbers, Magnetic particle mixing with magnetic micro-convection for microfluidics, *J. Magn. Magn. Mater.* 380 (2015) 227–230. doi:10.1016/j.jmmm.2014.10.033.
- [37] T. Jiemsakul, S. Manakasettharn, S. Kanharattanachai, Y. Wanna, S. Wangsuya, S. Pratontep, Microfluidic magnetic switching valves based on aggregates of magnetic nanoparticles: Effects of aggregate length and nanoparticle sizes, *J. Magn. Magn. Mater.* 422 (2017) 434–439. doi:10.1016/j.jmmm.2016.09.040.
- [38] A. Gholizadeh, S. Abbaslou, P. Xie, A. Knaian, M. Javanmard, Electronically Actuated Microfluidic Valves with Zero Static-Power Consumption Using Electropermanent Magnets, *Sensors Actuators A Phys.* (2019). doi:10.1016/j.sna.2019.06.037.
- [39] L. Mats, R. Young, G.T.T. Gibson, R.D. Oleschuk, Magnetic droplet actuation on natural (*Colocasia* leaf) and fluorinated silica nanoparticle superhydrophobic surfaces, *Sensors Actuators, B Chem.* 220 (2015) 5–12. doi:10.1016/j.snb.2015.05.027.
- [40] G. Bracco, B. Holst, *Springer Series in Surface Sciences*, 2013.
- [41] U. Banerjee, A.K. Sen, Shape evolution and splitting of ferrofluid droplets on a hydrophobic surface in the presence of a magnetic field, *Soft Matter*. 14 (2018) 2915–2922. doi:10.1039/c7sm02312j.
- [42] A.F. Pshenichnikov, E.A. Elfimova, A.O. Ivanov, Magnetophoresis, sedimentation, and diffusion of particles in concentrated magnetic fluids, *J. Chem. Phys.* 134 (2011). doi:10.1063/1.3586806.

- [43] S. Vinod, J. Philip, Field induced deformation of sessile ferro fluid droplets: Effect of particle size distribution on magnetowetting, *J. Magn. Magn. Mater.* 466 (2018) 295–300. doi:10.1016/j.jmmm.2018.06.074.
- [44] S. Sudo, H. Hashimoto, A. Ikeda, Measurement of the surface tension of a magnetic fluid and interfacial phenomena, *JSME Int. J.* 32 (1989) 47–51. doi:https://doi.org/10.1299/jsmeb1988.32.1_47.
- [45] N. Nair, H. Virpura, R. Patel, Magnetic field dependent measurement techniques of surface tension of magnetic fluid at an air interface, *AIP Conf. Proc.* 1665 (2015). doi:10.1063/1.4918215.
- [46] S.G. Moore, M.J. Stevens, G.S. Grest, Liquid-vapor interface of the Stockmayer fluid in a uniform external field, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 91 (2015) 1–10. doi:10.1103/PhysRevE.91.022309.
- [47] L. Liggieri, A. Sanfeld, A. Steinchen, Effects of magnetic and electric fields on surface tension of liquids, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 206 (1994) 299–331. doi:10.1016/0378-4371(94)90309-3.
- [48] J.D. Bernardin, I. Mudawar, C.B. Walsh, E.I. Franses, Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces, *Int. J. Heat Mass Transf.* 40 (1997) 1017–1033. doi:10.1016/0017-9310(96)00184-6.
- [49] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, Oleophobic monolayers. I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids, *J. Colloid Sci.* 1 (1946) 513–538. doi:10.1016/0095-8522(46)90059-1.
- [50] D. Ortega, Q.A. Pankhurst, Magnetic hyperthermia, 1 (2012) 60–88. doi:10.1039/9781849734844-00060.
- [51] M. Cobianchi, A. Guerrini, M. Avolio, C. Innocenti, M. Corti, P. Arosio, F. Orsini, C. Sangregorio, A. Lascialfari, Experimental determination of the frequency and field dependence of Specific Loss Power in Magnetic Fluid Hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 444 (2017) 154–160. doi:10.1016/j.jmmm.2017.08.014.
- [52] S. Dutz, R. Hergt, Magnetic particle hyperthermia - A promising tumour therapy?, *Nanotechnology.* 25 (2014). doi:10.1088/0957-4484/25/45/452001.
- [53] M. Kallumadil, M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe, P. Southern, Q.A. Pankhurst, Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1509–1513. doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.075.

- [54] E. Garaio, J.M. Collantes, F. Plazaola, J.A. Garcia, I. Castellanos-Rubio, A multifrequency electromagnetic applicator with an integrated AC magnetometer for magnetic hyperthermia experiments, *Meas. Sci. Technol.* 25 (2014). doi:10.1088/0957-0233/25/11/115702.
- [55] E.A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran, Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015). doi:10.1063/1.4935688.
- [56] M. Coïsson, G. Barrera, C. Appino, F. Celegato, L. Martino, A.P. Safronov, G. V. Kuryandanskaya, P. Tiberto, Specific loss power measurements by calorimetric and thermal methods on γ -Fe₂O₃ nanoparticles for magnetic hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 473 (2019) 403–409. doi:10.1016/j.jmmm.2018.10.107.
- [57] E. Natividad, M. Castro, A. Mediano, Adiabatic vs. non-adiabatic determination of specific absorption rate of ferrofluids, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1497–1500. doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.072.
- [58] I. Andreu, E. Natividad, Accuracy of available methods for quantifying the heat power generation of nanoparticles for magnetic hyperthermia, *Int. J. Hyperth.* 29 (2013) 739–751. doi:10.3109/02656736.2013.826825.
- [59] B.B. Lahiri, S. Ranoo, J. Philip, Magnetic hyperthermia study in water based magnetic fluids containing TMAOH coated Fe₃O₄ using infrared thermography, *Infrared Phys. Technol.* 80 (2017) 71–82. doi:10.1016/j.infrared.2016.11.015.
- [60] H.F. Rodrigues, G. Capistrano, F.M. Mello, N. Zufelato, E. Silveira-Lacerda, A.F. Bakuzis, Precise determination of the heat delivery during in vivo magnetic nanoparticle hyperthermia with infrared thermography, *Phys. Med. Biol.* 62 (2017) 4062–4082. doi:10.1088/1361-6560/aa6793.
- [61] H.F. Rodrigues, F.M. Mello, L.C. Branquinho, N. Zufelato, E.P. Silveira-Lacerda, A.F. Bakuzis, Real-time infrared thermography detection of magnetic nanoparticle hyperthermia in a murine model under a non-uniform field configuration, *Int. J. Hyperth.* 29 (2013) 752–767. doi:10.3109/02656736.2013.839056.
- [62] C.A. Monnier, M. Lattuada, D. Burnand, F. Crippa, J.C. Martinez-Garcia, A.M. Hirt, B. Rothen-Rutishauser, M. Bonmarin, A. Petri-Fink, A lock-in-based method to examine the thermal signatures of magnetic nanoparticles in the liquid, solid and aggregated states, *Nanoscale.* 8 (2016) 13321–13332. doi:10.1039/c6nr02066f.

- [63] A. Katzir, H.F. Bowman, Y. Asfour, A. Zur, C.R. Valeri, Infrared Fibers for Radiometer Thermometry in Hypothermia and Hyperthermia Treatment, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 36 (1989) 634–637. doi:10.1109/10.29459.
- [64] T.J. Moore, M.R. Jones, D.R. Tree, D.D. Allred, An inexpensive high-temperature optical fiber thermometer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 187 (2017) 358–363. doi:10.1016/j.jqsrt.2016.10.018.
- [65] E. Schena, D. Tosi, P. Saccomandi, E. Lewis, T. Kim, Fiber optic sensors for temperature monitoring during thermal treatments: An overview, *Sensors (Switzerland)*. 16 (2016) 1–20. doi:10.3390/s16071144.
- [66] T.W. Kerlin, *Practical Thermocouple Thermometry*, 2nd ed., Instrument Society of America, 1999.
- [67] P. Carnochan, R.J. Dickinson, M.C. Joiner, The practical use of thermocouples for temperature measurement in clinical hyperthermia, *Int. J. Hyperth.* 2 (1986) 1–19. doi:10.3109/02656738609019990.
- [68] A.A.C. De Leeuw, J. Crezee, J.J.W. Lagendijk, Temperature and SAR measurements in deep-body hyperthermia with thermocouple thermometry, *Int. J. Hyperth.* 9 (1993) 685–697. doi:10.3109/02656739309032056.
- [69] F. Henrich, H. Rahn, S. Odenbach, Investigation of heat distribution during magnetic heating treatment using a polyurethane-ferrofluid phantom-model, *J. Magn. Magn. Mater.* 351 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.jmmm.2013.09.046.
- [70] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [71] A.O. Ivanov, S.S. Kantorovich, E.N. Reznikov, C. Holm, A.F. Pshenichnikov, A. V. Lebedev, A. Chremos, P.J. Camp, Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A critical comparison between experiment, theory, and computer simulation, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 75 (2007) 1–12. doi:10.1103/PhysRevE.75.061405.
- [72] F. Söffge, W. von Hörsten, Ac-susceptibility measurements in small fields on fine superparamagnetic nickel particles, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter.* 42 (1981) 47–55. doi:10.1007/BF01298291.
- [73] J. Dieckhoff, D. Eberbeck, M. Schilling, F. Ludwig, Magnetic-field dependence of Brownian and Néel relaxation times, *J. Appl. Phys.* 119 (2016). doi:10.1063/1.4940724.

- [74] R. Thompson, F. Oldfield, Magnetic properties of natural materials, in: *Environ. Magn.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1986: pp. 21–38. doi:10.1007/978-94-011-8036-8_4.
- [75] Q. Li, C.W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama, Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles, *Sci. Rep.* 7 (2017) 9894. doi:10.1038/s41598-017-09897-5.
- [76] I. Szalai, S. Dietrich, Phase transitions and ordering of confined dipolar fluids, *Eur. Phys. J. E.* 28 (2009) 347–359. doi:10.1140/epje/i2008-10424-2.
- [77] M. Latikka, M. Backholm, J.V.I. Timonen, R.H.A. Ras, Wetting of ferrofluids: Phenomena and control, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 36 (2018) 118–129. doi:https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.04.003.
- [78] H. Gu, C. Wang, S. Gong, Y. Mei, H. Li, W. Ma, Investigation on contact angle measurement methods and wettability transition of porous surfaces, *Surf. Coatings Technol.* 292 (2016) 72–77. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.03.014.
- [79] Z. Tóth, *Mágneses felmelegítés vizsgálatára alkalmas mérőberendezés fejlesztése*, Pannon Egyetem, 2013.
- [80] M. Mohseni, A. Rajaei, Design of alternating magnetic field generator for magnetic fluid hyperthermia research application, *Sci. Iran.* 25 (2018) 3507–3516. doi:10.24200/sci.2017.4380.
- [81] S. Guba, B. Horváth, G. Molnár, I. Szalai, A double cell differential thermometric system for specific loss power measurements in magnetic hyperthermia, *Measurement.* (2020) 108652. doi:10.1016/j.measurement.2020.108652.
- [82] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996. doi:10.1007/978-3-662-03302-9.
- [83] A. Weissenberg, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification Vol. II*, 4th ed., Wiley Interscience, 1986.
- [84] P. Wust, U. Gneveckow, M. Johannsen, D. Böhmer, T. Henkel, F. Kahmann, J. Sehouli, R. Felix, J. Rieke, A. Jordan, Magnetic nanoparticles for interstitial thermotherapy - Feasibility, tolerance and achieved temperatures, *Int. J. Hyperth.* 22 (2006) 673–685. doi:10.1080/02656730601106037.

- [85] A.E. Deatsch, B.A. Evans, Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 354 (2014) 163–172. doi:10.1016/j.jmmm.2013.11.006.
- [86] I. Morales, D. Archilla, P. de la Presa, A. Hernando, P. Marin, Colossal heating efficiency via eddy currents in amorphous microwires with nearly zero magnetostriction, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–14. doi:10.1038/s41598-020-57434-8.
- [87] M.E. Cano, A. Barrera, J.C. Estrada, A. Hernandez, T. Cordova, An induction heater device for studies of magnetic hyperthermia and specific absorption ratio measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011). doi:10.1063/1.3658818.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, dr. Szalai Istvánnak, valamint Horváth Barnabásnak a szakmai támogatásért és a disszertáció elkészítésében nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozom továbbá a volt Fizika és Mechatronikai Intézet és az Anyagmérnöki Intézet munkatársainak a kísérletek és mérések megtervezésében és kivitelezésében nyújtott segítségéért.

A munkát a BIONANO GINOP-2.3.2-15-2016-00017, EFOP-3.6.2-16-2017-00002, NKFIH-843-10/2019 és EFOP-3.6.1-16-2016-00015 projektek támogatták.