

纳米 Fe_3O_4 / Fe 复合磁流变液的流变性

程海斌, 李立春, 官建国, 陶剑青, 张清杰, 袁润章

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 用化学共沉淀法合成了纳米 Fe_3O_4 粒子, 平均二次粒径为 51.2 nm, 比表面积为 $109.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以合成的纳米 Fe_3O_4 粒子与羰基铁粉复合配制了纳米复合磁流变(MR)液, 并测定了其流变性。结果显示: 纳米复合 MR 液对温度比较稳定; 复合 MR 液在接近零场的低磁场强度下表现为牛顿流体, 随着磁场强度提高转变为非牛顿流体; 反复加载或撤除磁场, 具有“开/关”特性, 响应迅速, 施加磁场时的响应时间 Δt 约为 50~100 ms, 撤除磁场时约为 100~150 ms。

关键词: 磁流变液; 纳米 Fe_3O_4 粒子; 磁致剪切应力; 响应时间
中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2003)04-0022-04

Key words: magnetorheological fluid; Fe_3O_4 nanoparticles; shear stress; response time

磁流变(MR)液是由软磁颗粒和载液组成的悬浮液。在外加磁场的作用下, 它的结构和流变性能迅速发生显著的变化。例如粘度实现几个数量级的突变, 甚至失去流动性, 表现出类固体的行为。利用 MR 液的这种特性, 可设计成 MR 阻尼器、离合器等智能器件^[1], 并广泛应用于抛光、密封、土木工程结构的防震抗震、汽车悬架的主动减震控制等领域, 因此, MR 液被认为是最具有前途的智能材料之一而成为研究热点。从 1948 年 Rabinow^[2] 首先发明 MR 液及其离合器以来, 羰基铁颗粒因其比饱和磁化强度高、矫顽力低、原料较易购买等优点, 一直作为制备 MR 液的主要原料, 但由于其比重大, 制得的 MR 液通常易沉淀、再悬浮性差等缺点而阻碍了它的实际应用。围绕铁基磁流变液改性的研究成为制备高性能 MR 液的主攻方向。我们曾用有机-无机纳米复合技术一步合成了密度低、磁性能优异、具有核壳结构的酞菁钴-羰基铁纳米复合粒子, 并用它组成了高性能的 MR 液^[3]。最近我们发现通过添加少量纳米金属铁粉于羰基铁颗粒组成的 MR 液中, 不仅可以显著改善其抗沉降稳定性, 而且还能明显提高 MR 液的磁流变效应。本文采用共沉淀法制备高性能的纳米 Fe_3O_4 粒子, 将其按不同体积比与羰基铁粉复合制成一系列新型纳米复合 MR 液, 系统研究其流变性变化规律。

1 实验部分

1.1 原料

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR), NaOH (AR), 十二烷基苯磺酸钠 (AR), 羰基铁粉 (工业级), 甲基硅油 (工业级)。

1.2 仪器及测试条件

电位分析仪/粒度分析仪 (美国) Brookhaven Instruments Corporation。测量温度: 25°C , 入射光波

Rheological Characteristics of Fe/Fe₃O₄ Nanocomposite-based Magnetorheological Suspension

CHENG Hai-bin, LI Li-chun, GUAN Jian-guo,

TAO Jian-qing, ZHANG Qing-jie, YUAN Run-zhang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The Fe_3O_4 nanoparticles are synthesized with the method of coprecipitation, its average second particle size is about 51.2 nm, its surface area is about $109.6 \text{ m}^2/\text{g}$. A series of magnetorheological (MR) suspension based Fe/Fe₃O₄ nanocomposites is prepared, and the rheological characteristics are measured. The results show that the MR suspension is not sensitive to temperature and has a characteristics of “on/off” responded to external magnetic field, but responds to external magnetic field a little lower at “switching off” than at “switching on”. The MR suspension changed from Newtonian fluids into non-Newtonian fluids.

收稿日期: 2003-06-02

基金项目: 国家 863 计划 (2001AA339020)、教育部优秀青年教师资助计划和武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室开放基金资助。

第一作者简介: 程海斌 (1975-), 男, 硕士。

长:635 nm, 角度:90°, 扫描时间:2 min;
X 射线衍射仪:D/MAX-ⅢA, 日本 Rigaku 公司, CuKα 靶;

Gemini2360 全自动快速比表面积分析仪;
电磁流变仪, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室自制。

1.3 纳米 Fe₃O₄ 粒子的制备

以 FeSO₄·7H₂O、FeCl₃·6H₂O 和十二烷基苯磺酸钠为原料, 按文献^[4]报道的方法, 将 NaOH 和十二烷基苯磺酸钠的水溶液逐步滴加到 FeSO₄·7H₂O 和 FeCl₃·6H₂O 的混合溶液中, 控制 pH=10~12, 得到黑色液体产物, 后经离心分离、洗涤、真空干燥处理, 得到纳米 Fe₃O₄ 粒子。

1.4 磁流变液的制备

以硅油作磁流变液的连续相(基液), 羰基铁粉与纳米 Fe₃O₄ 粒子复合后作为分散相的磁性粒子, 并配合少量表面活性剂、抗沉降剂, 按配方加料混合均匀, 然后用球磨机球磨 20~30 h, 再置于真空干燥箱中在 80~90 °C 下真空干燥 16~24 h, 即得到稳定的纳米复合 MR 液样品。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe₃O₄ 粒子的表征

采用激光散射法按文献^[5]的方法对纳米 Fe₃O₄ 粒子制备过程二次粒径进行测定(见图 1), 结果表明二次粒径呈正态分布, 平均粒径为 51.2 nm, 用 BET 法测得比表面积为 109.6 m²/g, 其 X 射线衍射图显示与块状 Fe₃O₄ 相似, 其衍射峰不同程度的向低角度偏移, 且有宽化, 说明合成的 Fe₃O₄ 粒径较小, 偏离理想的晶形。

2.2 磁场强度与磁致剪切应力的关系

图 3 是复合 MR 液和 Fe 基 MR 液在 25 °C、剪

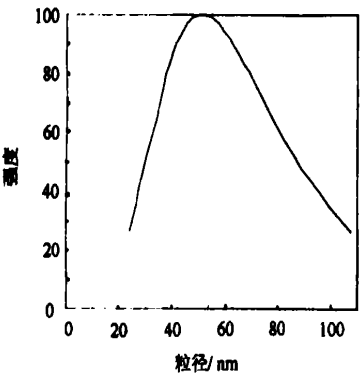


图1 Fe₃O₄ 粒子的二次粒径分布图

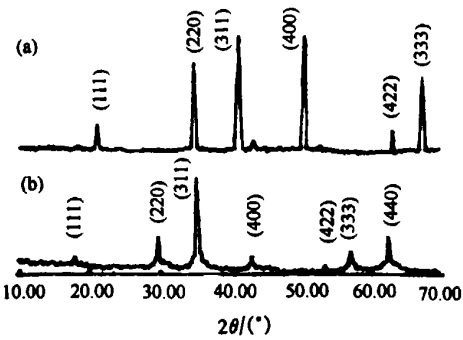


图2 X 射线衍射图
(a)标准 Fe₃O₄; (b)本试验制备的 Fe₃O₄

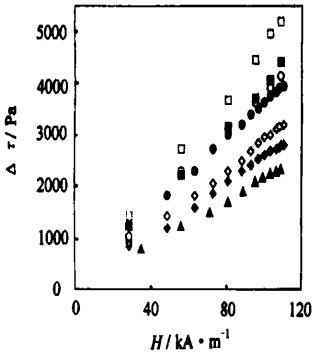


图3 不同 ϕ 的 MR 液的 $\Delta\tau$ 与 H 的关系
 ϕ : (▲)20%Fe; (◆)23%Fe; (●)28%Fe; (■)30%Fe;
(◇)20%Fe1.5%纳米 Fe₃O₄; (○)20%Fe3%纳米 Fe₃O₄;
(□)20%Fe5%纳米 Fe₃O₄

切速度 $\dot{\gamma}$ 为 178 s⁻¹下, 磁场强度 H 与 $\Delta\tau$ 的关系曲线。可见: 两种 MR 液的 $\Delta\tau$ 都随 H 的增大呈线性增加, 这与文献^[3, 6, 7]的结果相似。经拟合都满足同样的关系式(相关系数>0.99)

$$\Delta\tau_H = k_H H \tag{1}$$

其中, k_H 值(见表 1)是由 MR 液的配方决定, 与纳米 Fe₃O₄ 和 Fe 粉的体积分数($\Delta\phi$)有线性关系, 经拟合满足关系式(相关系数>0.99)

$$k_H = k_0 + k_\phi \Delta\phi \tag{2}$$

其中, k_0 是羰基铁粉体积分数为 20% 的 MR 液的 k_H 值(=21.42), k_ϕ 分别为 518.9(复合 MR 液)和 184.7(Fe 基 MR 液), 由此可见用相同体积纳米 Fe₃O₄ 与羰基铁粉复合后所提高的 $\Delta\tau$ 约为同体积 Fe 粉的 3 倍, 证明纳米 Fe₃O₄ 对 MR 液的增强效应远大于 Fe 粉。实验中还发现复合纳米 Fe₃O₄ 对 MR 液的稳定性有明显的改进, 但复合量不宜过多, 否则零场粘度太大, 一般以 2%~6% 为宜。所以用少量纳米 Fe₃O₄ 与羰基铁粉复合是提高 MR 液剪切应力的有效措施。

表 1 $\Delta\phi$ 对 k_H 的影响

$\Delta\phi$	0	0.015	0.03	0.05	0.08	0.10
$k_H(\text{Fe})$	21.42		25.64		36.12	39.31
$k_H(\text{纳米 Fe}_3\text{O}_4)$	21.42	28.94	38.03	47.03		

2.3 剪切速率与磁致剪切应力的关系

图 4 是纳米复合 MR 液在不同磁场强度下动态磁致剪切应力随剪切速率提高的变化曲线。从图中可清楚地看出：在低磁场下，磁致剪切应力几乎不随剪切速率变化，说明此状态的磁流变液呈牛顿流体性质，粒子的磁化度很低或基本没有被磁化，呈弥散状态，当磁场强度增大后，磁致剪切应力迅速增大，而且随着剪切速率提高，先是快速增大，然后缓慢增大，当剪切速率提高到某个值后，缓慢下降。这正好说明 MR 液在磁场作用下从牛顿流体变为非牛顿流体，而且表现出剪切稀化现象，反映 MR 液微观变化是磁粒子被磁场磁化，磁化后的磁偶极子沿磁场方向排列成链状，开始剪切速率提高有助于磁粒磁化和排列成链状，而当磁粒都排列成链状后再提高剪切速率，相反是破坏链状结构，导致剪切应力下降。

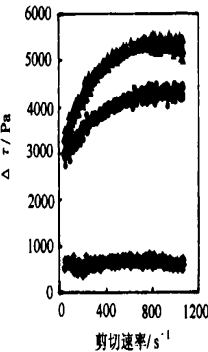


图 4 不同 H 下 $\Delta\tau$ 与 $\dot{\gamma}$ 的关系
 H : ($\diamond$)5 kA/m; ($\bullet$)103; ($\triangle$)109 kA/m
条件: 25 °C, ϕ 20%Fe, 1.5%纳米 Fe_3O_4

2.4 温度与磁致剪切应力的关系

图 5 是复合 MR 液的磁致剪切应力 $\Delta\tau$ 与温度 T 的关系曲线。 $\Delta\tau$ 随着温度升高而降低，对实验结果拟合都能满足关系式

$$\Delta\tau = \tau(T_0, H, \phi, \dot{\gamma}) - k_t \Delta T \tag{3}$$

其中, k_t 分别为 0.95($\Delta\phi=0.015$), 1.20($\Delta\phi=0.03$), 0.90($\Delta\phi=0.05$), 平均为 1.0, 说明纳米复合 MR 液的 $\Delta\tau$ 对温度是稳定的, 能够适应工程应用。将(1)、(2)、(3)式合并可得到 $\Delta\tau$ 与 H 、 $\Delta\phi$ 及 T 之

间的关系式

$$\Delta\tau = k_H H - k_t \Delta T = (21.42 + 518.8 \Delta\phi) H - 1.0 \Delta T \tag{4}$$

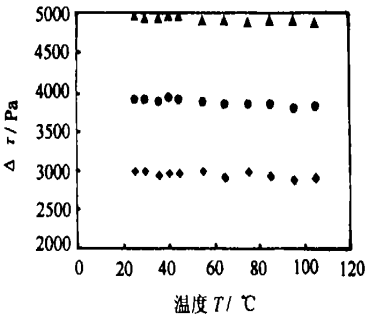


图 5 纳米复合 MR 液的 $\Delta\tau$ 与 T 的关系
纳米 Fe_3O_4 复合量 $\Delta\phi$: ($\blacklozenge$)0.015; ($\bullet$)0.03; ($\blacktriangle$)0.05
条件: 25 °C, $H=103$ kA/m, $\dot{\gamma}=178$ s⁻¹

2.5 纳米复合 MR 液的响应时间

图 6 是纳米复合 MR 液 (20% 碳基铁粉和 1.5% 纳米 Fe_3O_4) 在 25 °C 剪切速率为 178 s⁻¹ 条件下, 分步施加或撤退外加磁场时, 纳米复合 MR 液的 $\Delta\tau$ 随时间变化的关系 (测试时设定数据采集的时间间隔为 50 ms)。从图 6 可以计算出施加磁场时的响应时间 Δt 约为 50~100 ms, 而撤退磁场时响应时间 Δt 约为 50~100 ms。说明磁粒子的剩磁作用, 使磁粒子不能在磁场撤除后立即从链状分散成弥散状, 指明器件设计时需要采用附加装置帮助磁粒子从链状分散。

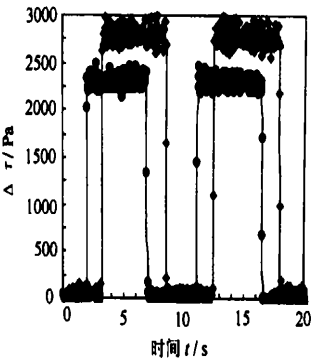


图 6 纳米复合 MR 液的“开关”特性
磁场强度 H : ($\bullet$)81; ($\blacklozenge$)103kA/m

条件: 25 °C, $\dot{\gamma}=178$ s⁻¹, ϕ 20%Fe, 1.5%纳米 Fe_3O_4

3 结 论

(1) 纳米复合 MR 液的磁致剪切应力 $\Delta\tau$ 与磁场强度 H 、温度 T 及纳米 Fe_3O_4 的体积分数 $\Delta\phi$ 之

间的关系可用经验公式表示： $\Delta\tau=k_HH-k_t\Delta T=(21.42+518.9\Delta\phi)H-1.0\Delta T$ ，常数 k_H 随 $\Delta\phi$ 增加而按比例线性增大，增大比例约为同等条件下增加铁粉 $\Delta\phi$ 的 3 倍，纳米复合 MR 液的磁流变效应大大提高，并对温度比较稳定。

(2)纳米复合 MR 液在接近零场的低磁场强度下表现为牛顿流体，随着磁场强度提高转变为非牛顿流体，随 γ 的增加， $\Delta\tau$ 增大并出现最大值。

(3)反复加载或撤除磁场，纳米复合 MR 液具有“开/关”特性，响应迅速，施加磁场时的响应时间 Δt 约为 50~100 ms，撤退磁场时响应时间约为 100~150 ms。

参考文献：

[1] Ginder J M·Encyclopedia of Applied Physics[M]·Vol. 16. VCH Publishers, New York, 1996. 487.

[2] Rainbow J·Magnetic Fluid Torque and Force Transmitting Device [P]·美国专利, 2575360, 1951.

[3] Gaun Jianguo, Wang Wei, Gong Rongzhou, et al·One-step synthesis of cobalt-phthaloyanine/iron nanocomposite particles with high magnetic susceptibility [J]·Langmuir, 2002, 18; 4198—4204.

[4] 程海斌, 刘桂珍, 李立春, 等·纳米 Fe₃O₄ 的 ξ 电位和分散稳定性[J]·武汉理工大学学报, 2003, 5; 4—6.

[5] 程海斌, 刘桂珍, 李立春, 等·激光散射法测定粒径的样品处理方法[J]·武汉理工大学学报, 2003, 3; 7—9.

[6] 龚荣洲, 官建国, 袁润章·酞菁钴/铁纳米填充母粒组成的磁流变液性能[J]·化学物理学报, 2000, 13(4); 508—512.

[7] Phule P P, Ginder John M·Synthesis and properties of novel magnetorheological fluids having improved stability and redispersibility [A]·Nakano M, Kovama K·Proceedings of the 6th International Conference on Electro-rheological Fluids, Magneto-rheological Suspensions and Their Applications [C], Japan, World Scientific 1997. 445—453.

信息之窗

XJF 型废旧橡胶常温精细粉碎设备被评为国家重点新产品

浙江绿环橡胶粉体工程有限公司开发的 XJF 型废旧橡胶常温精细粉碎设备，日前经专家评审被认定为国家重点新产品。这是该设备继获得国家专利，通过国家石油和化学工业局科技成果鉴定，列入浙江省技术创新项目之后的又一殊荣。专家认为该设备采用水冷锥形磨体式的新颖结构设计和特殊耐磨材质，可使预碎后的 5~15 目橡胶粉粒、塑料片粒等在常温下一次粉碎成 60~200 目细度之粉体，FRP 出粉率达 80% 以上，技术处于国内领先，并达到国际先进水平。该设备已实现了产业化，适用于胶粉企业工业化连续生产。

随着浙江绿环公司常温法废旧橡胶（轮胎）精细胶粉成套生产线这一专利技术设备的广泛应用，终将废旧轮胎变成“宝贝”。该设备采用水冷锥形磨体式结构，设计新颖，转子和定子通过合理配置成具有剪切与研磨等多重作用的结构，工作时对物料进行充分剪切、研磨，达到粉碎细化之目的。易损件采用高硬度、高强度、高耐磨的 YG8 硬质合金制成，专为用常温粉碎法制取橡胶胶粉而设计制造，适用于废旧轮胎、鞋底及其他废胶等物料的粉碎。

采用该设备制取精细胶粉，具有投资省、流程简单、操作方便、能耗低等特点，是一种适合我国国情的在常温下利用废旧橡胶精细粉碎设备。该设备通过浙江省技术检测研究院 Q/SH01—1999 标准。经国际国内多家用户生产使用表明：该设备结构先进、运行稳定，使用寿命长，出料细度均匀、顺畅、稳定；所生产的精细胶粉质量符合优质产品标准，可广泛应用于化工、轻工、交通、建材和橡胶制品等领域。

(吴宏富)