



纳米 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体的制备与粘度特性

顾 涵¹, 张 磊¹, 洪若瑜²

(1. 常熟理工学院 物理与电子工程学院, 江苏 常熟 215500; 2. 苏州大学 纳米科学技术学院, 江苏 苏州 215000)

摘要: 为了得到性能稳定的磁流体, 采用水热法制备 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体, 使用毛细法粘度计测量磁流体的粘度, 分析磁流体粘度的影响因素。结果表明: 磁流体的粘度随着磁性粒子体积分数的增大而增大, 且外加磁场的作用会加快增大的趋势; 磁流体磁性粒子体积分数不变时, 表面活性剂质量分数越大粘度也越大, 当表面活性剂质量分数小于 4% 时, 粘度增加呈线性趋势; 外加磁场强度越大, 粘度也越大, 无论外界环境有无磁场作用, 磁流体的粘度都随着温度的升高而减小, 温度的升高还会减弱外加磁场对磁流体粘度的影响。

关键词: 锰锌铁氧体; 磁流体; 粘度; 水热法

中图分类号: TM277 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2016)04-0071-04

Preparation and viscosity of nano-sized $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic fluid

GU Han¹, ZHANG Lei¹, HONG Ruoyu²

(1. School of Physics and Electronic Engineering,

Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China;

2. School of nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215000, China)

Abstract: Nano-sized $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Particles magnetic fluid was synthesized by hydrothermal method. The experimental results show that viscosity of the sample magnetic fluid increases with the increase of volume fraction of the suspended magnetic, and the effect of extra magnetic field accelerates the trend of increasing. When the volume fraction of suspended magnetic particles is invariable, the higher the concentration of the surfactants, the higher the viscosity of sample magnetic fluid, and it increases in linear trend while the concentration of surfactants is low. The stronger the extra magnetic field is, the higher the viscosity of the sample magnetic fluid is. The viscosity of the sample magnetic

fluid decreases with the rise of the temperature of the magnetic fluid, no matter the magnetic field exists or not.

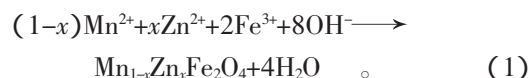
Keywords: $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$; magnetic fluid; viscosity; hydrothermal method

磁流体^[1]又称磁液, 是一种胶态悬浮液体, 它是由纳米级磁性粒子^[2] (直径一般在 10 nm 左右), 表面吸附一层活性剂, 均匀稳定地分散于水、油等基液中而形成的。作为一种新型功能材料, 由于它同时具有液体材料的流动性和磁性材料的磁性, 被广泛地应用于各个领域。制备磁流体传统的方法为化学共沉淀法^[3-4], 能够制备出 Fe_3O_4 铁磁流体, 由 Fe 原子组成的磁流体虽然化学性质相对稳定, 但同样存在着氧化老化的现象。为了克服这个问题, 得到性能稳定的磁流体, 我们采用化学性质更稳定的 Mn^{2+} 部分替代 Fe^{2+} , 采用水热法制备了新型 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体, 并对磁流体的粘度特性进行研究。

1 实验

1.1 实验原理

纳米磁性粒子是组成磁流体重要部分之一, 制备纳米颗粒的方法主要有水热法、外加场法、化学共沉淀法、相转移法和介质分散法^[5-6]等。水热法又称水热液法, 是在高温高压密封条件下, 用水作为溶剂在容器中进行的化学反应, 具有成本低、操作简单和可流程化操作等优点, 有着广泛的实际应用前景。采用水热法来制备主要分为水热氧化、沉淀、晶化和合成 4 步, 化学反应式为



1.2 实验试剂和仪器

实验试剂: $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$ 、去离子水等。

实验仪器: LBY-NW1 型毛细法粘度计、JEM-ARM200F 型透射电镜 (TEM)、铁架台、L400 型离心机、烧杯、水浴锅、红水温度计、量筒杯、搅拌玻璃棒、试剂瓶、SF-400C 型电子称等。

收稿日期: 2016-01-01, 修回日期: 2016-03-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目 编号: 11274054; 江苏省高校自然科学基金项目 编号: 14KJB480001。

第一作者简介: 顾涵 (1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为磁性功能材料制备与性能表征、集成电路设计。E-mail: guhan@csit.edu.cn。

通信作者简介: 洪若瑜 (1965—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为纳米磁性材料制备与性能表征。E-mail: rhong@suda.edu.cn。

1.3 实验方法

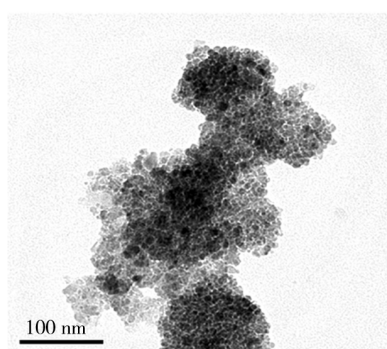
$\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体的制备过程可分为沉淀、洗涤、振荡和加热^[7-8]4步。采用化学沉淀法,按 1:2:1 质量配比的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 称量到烧杯中溶解,然后转移到三口烧瓶中进行水热反应,反应 1 h 后离心分离,将上层液体用移液管吸出,得到锰锌铁氧体颗粒沉淀物溶液。在离心的同时,用去离子水反复洗涤。将得到的沉淀物溶液用电动搅拌器先搅拌 30 min,然后缓慢适量地加入表面活性剂,用玻璃棒搅拌后超声波振荡约 30 min,放置 10 min,将没有溶解的表面活性剂颗粒用移液器取出,若液面有较多气泡,可以加入适量的磷酸三丁酯^[9-10]消除气泡,可以多次重复此步。在加热沉淀物水溶液的同时不断机械搅拌溶液,加热温度为 85 °C,加热时间至少保持 30 min 以上,这样可以使锰锌铁氧体纳米粒子完全被

表面活性剂包裹,然后,将溶液置通风环境下冷却至室温,注意冷却环境温度不宜低于 5 °C,防止溶液中磁性粒子产生不均匀性,最后经超声波振荡数次后就可得到 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体。

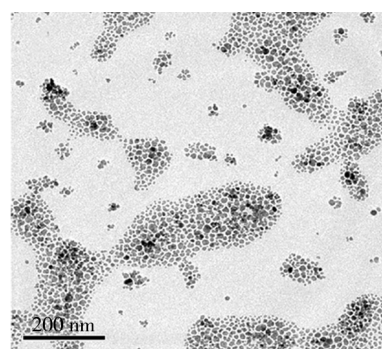
2 实验结果及讨论

2.1 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体的 TEM 检测

采用透射电子显微镜,对反应得到的磁流体进行 TEM 检测,放大误差控制在 $\pm 3\%$ 内。测试前先用乙醇对待测样品进行洗涤,反复洗涤待乙醇完全挥发后放入电子显微镜中,调节旋钮选择粒子分布相对均匀的区域进行观察,完成后选取图像清晰的磁流体样品 TEM 图像如图 1 所示。从图中可以看出,表面活性剂的添加能有效地防止颗粒的团聚。



a 未添加表面活性剂



b 活性剂质量分数为 4.0%

图 1 磁流体样品的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of Magnetic Fluid

2.2 磁性粒子体积分数对粘度的影响

实验采用毛细法粘度计测量了温度为 20 °C 时(测量温度如不作说明均为 20 °C) φ (磁性粒子体积分数)为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体的粘度,磁性粒子体积分数对粘度的影响曲线如图 2 所示。

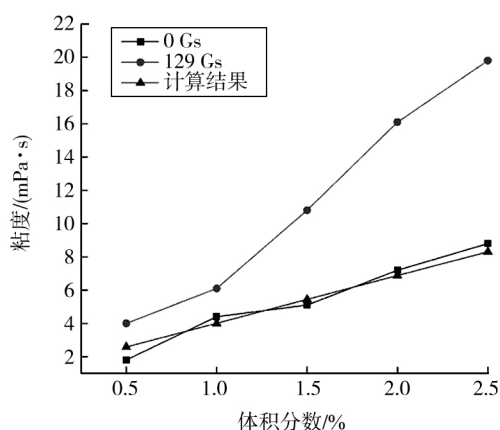


图 2 磁性粒子体积分数对粘度的影响

Fig. 2 Effect of magnetic particles volume fraction on Viscosity

由图 2 可知, $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体的粘度随着磁性粒子体积分数的增大而增大,且外加磁场后会增大增大的速度。这种现象是由能量连续损耗而引起的。由于固体磁性粒子分布于基液中,因此,流动总能量会随着运动粒子和粒子、运动粒子与基液分子以及游离基液分子相互之间的反复碰撞而不断损耗。实验数据显示,磁流体的粘度大小不断增大。无外加磁场作用时,流动能量损耗速度相对缓慢,粘度增大趋势相对缓慢;当有外加磁场作用时,固体磁性粒子会促使能量加剧损耗,粘度增大趋势会变快。粘度的理论计算公式^[11-12]为

$$\eta = \eta_s (1 + 2.5\varphi) \quad (2)$$

式中 η 为磁流体的粘度, η_s 为载液的粘度, φ 为磁性粒子的体积分数。当固体粒子质量分数低于 5% 时,可以忽略颗粒间的相互作用,磁流体的粘度可用式(2)精确地计算出来。从图中可以看出,实验测量值和理论计算值的偏差非常小,实验数据表明,在误差允许的范围内,用式(2)计算的结果可靠性很高。

2.3 表面活性剂质量分数对粘度的影响

实验在无外加磁场作用时进行 φ 为 1% 测量了

w (表面活性剂质量分数)为 3%、4%、5%、6%时的 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体的粘度,表面活性剂质量分数对粘度的影响曲线如图 3 所示。

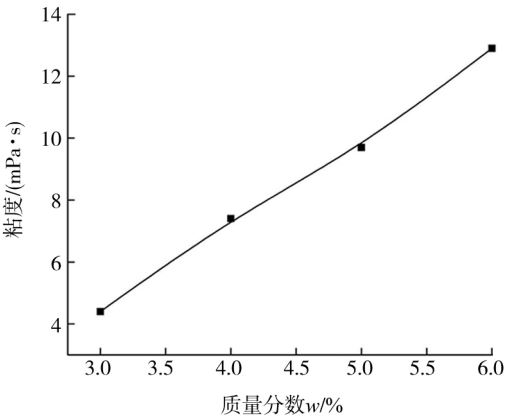


图 3 表面活性剂质量分数对粘度的影响

Fig. 3 Effect of surfactant mass fraction on viscosity

由图可以看出,在无外加磁场作用且 φ 不变时,磁流体的表面活性剂质量分数越大粘度也越大,当 w 小于 4%时 粘度的增加呈现线性趋势。这种现象的产生是由于当 w 小于 4%时,活性剂分子会吸附在固体磁性粒子上,数量会随着加入活性剂分子数量的增加呈线性增加,分子间相互作用后,实验数据表现为磁流体的粘度线性增加;当质量分数不断增加大于 4%时,吸附在粒子上的活性剂分子会呈现饱和平铺状态,多余的活性剂分子无法再吸附,转而与基液分子作用,形成网状和链状胶束^[13-15]。随着表面活性剂含量的继续增大,分子之间、分子和胶束之间以及胶束和胶束之间的碰撞、摩擦和缠绕作用会加剧,导致流动总能量的损耗不断加大,实验数据表现为磁流体的粘度增加趋势变快。

实验还测量了有外加磁场作用 φ 为 1% μ 分别为 3%、4%、6%的粘度比,表面活性剂质量分数对粘度比的影响曲线如图 4 所示。

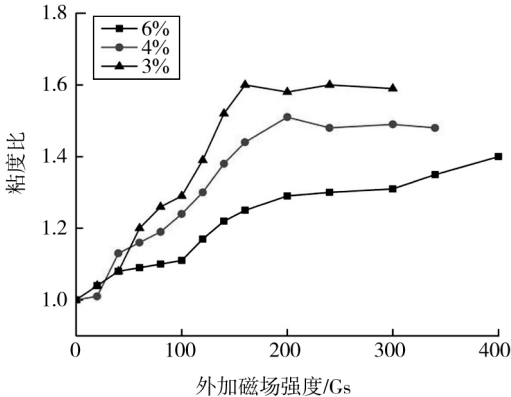


图 4 表面活性剂质量分数对粘度比的影响

Fig. 4 Effect of surfactant mass fraction on viscosity ratio

由图中曲线可知,磁流体最终稳定的粘度比随着表面活性剂质量分数的增大而减小。当 w 为 6%时,最终稳定的粘度比最小,当 w 为 3%时,最终稳定的粘度比接近 1.6 为最大,由此可以知道,表面活性剂质量分数越大,外加磁场对磁流体粘度的影响越小,反之越大。

2.4 温度对粘度的影响

实验测量了 φ 为 0.5% μ 为 3%的 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体分别在 10、20、30 和 40℃时的粘度,温度对粘度的影响曲线如图 5 所示。

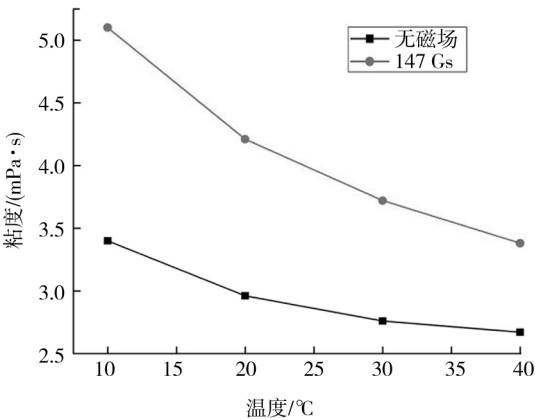


图 5 温度对粘度的影响

Fig. 5 Effect of temperature on viscosity

由图可以看出,无论外界环境有无磁场作用,磁流体的粘度都随着温度的升高而减小,呈现安德雷德温度与粘度的变化规律。对比曲线还可以发现,外加磁场的作用会加大温度对磁流体粘度的影响。

温度的升高会减弱外加磁场对 $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 磁流体粘度的影响。不同温度环境下外加磁场强度对粘度比的影响曲线如图 6 所示。

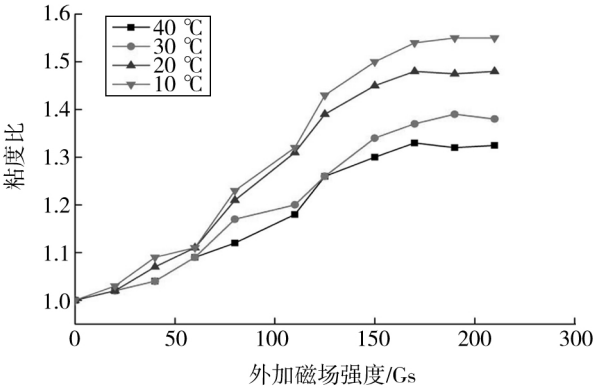


图 6 不同温度环境下外加磁场强度对粘度比的影响

Fig. 6 Effect of external magnetic field strength on viscosity ratio under different temperatures

料量逐渐增加而颗粒间的摩擦系数逐渐减小,使得研磨能耗在增大 6.5%之后又降低了 9.67%,但当细粉质量分数大于 50%时,由于黄铁矿粉硬度大,混合物料难以破碎,因此研磨能耗相较于最低时增大了 7.7%;

3)JK 矿物研究中心建立的用于模拟半工业或工业高压辊磨机输入能量与矿物粒度的数学模型,可以用于描述哈氏可磨性指数测定仪中不同质量比的粗、细颗粒混合物在研磨过程中的能耗特性。

结合 JK 矿物研究中心建立的数学模型为模拟工业磨机研磨提供了一定的参考依据,是否能用于预测产品的粒度分布有待进一步研究。

参考文献(References):

- [1] 张起民, 张显铎. 料层挤压粉碎技术及装备的发展[J]. 中国水泥, 2003(3): 49-52.
- [2] 李爱军. 中速磨煤机动态特性与试验研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- [3] AUSTIN L G, SHAH J, WANG J et al. An analysis of ball-and-race milling Part I the Hardgrove mill[J]. Powder Technology, 1981, 29(2): 263-275.
- [4] AUSTIN L G, LUCKIE P T, SHOJI K. An analysis of ball-and-race milling Part II the Babcock E 17 mill[J]. Powder Technology, 1982, 33(1): 113-125.
- [5] 张夏, 黄勇, 谢卫宁, 等. 煤炭性质对 E 型磨煤机研磨行为的影响

研究[J]. 中国煤炭, 2014(6): 98-100.

- [6] FUERSTENAU D W, ABOUZEID A Z M. Effect of fine particles on the kinetics and energetics of grinding coarse particles[J]. International Journal of Mineral Processing, 1991, 31(3/4): 151-162.
- [7] 段希祥. 碎矿与磨矿[M]. 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 197-198.
- [8] 李启衡. 粉碎理论概要[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 226-230.
- [9] 段希祥. 选择性磨矿及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 67-70.
- [10] XIE W N, HE Y, LUO C. Energy-size reduction of coals in the hardgrove machine [J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2015, 35(2): 51-62.
- [11] XIE W N, HE Y, GE Z Z, et al. An analysis of the energy split for grinding coal/calcite mixture in a ball-and-race mill[J]. Minerals Engineering, 2016, 93: 1-9.
- [12] DELANEY G W, CLEARY P W, MORRISON R D et al. Predicting breakage and the evolution of rock size and shape distributions in Ag and SAG mills using DEM[J]. Minerals Engineering, 2013, 50/51(5): 132-139.
- [13] 刘建远. 高压辊磨机粉碎数学建模和计算机模拟研究进展[J]. 金属矿山, 2010(8): 1-6.
- [14] MORRISON R D, CLEARY P W. Using DEM to model ore breakage within a pilot scale SAG mill[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(11/12): 1117-1124.
- [15] DELANEY G W, MORRISON R D, SINNOTT M D, et al. DEM modelling of non-spherical particle breakage and flow in an industrial scale cone crusher[J]. Minerals Engineering, 2015, 74: 112-122.

(上接第 73 页)

在有外加磁场作用时,温度越高,粘度比的变化幅度越小,反之越大。这种现象是由固体磁性粒子的热运动引起的,温度越高,固体磁性粒子运动就越剧烈,运动惯性也越大,磁场对固体磁性粒子磁矩的定向作用力就会越小,宏观表现为磁流体的粘度比变化幅度越小。

3 结论

采用水热法制备了纳米 $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 颗粒磁流体,并用毛细法粘度计测量在不同条件下的粘度大小,得出如下结论:1)磁流体的粘度随着磁性粒子体积分数的增大而增大,且外加磁场的作用会加快增大的趋势;2)磁流体磁性粒子体积分数不变时,表面活性剂质量分数越大粘度也越大,当表面活性剂质量分数小于 4%时,粘度增加呈现线性趋势;3)外加磁场强度越大,粘度也越大;4)无论外界环境有无磁场作用,磁流体的粘度都随着温度的升高而减小,温度的升高还会减弱外加磁场对磁流体粘度的影响。

参考文献(References):

- [1] 刘淑艳, 赵克强. 铁磁流体及其应用[J]. 北京理工大学学报(自然科学版), 2015, 35(6): 246-251.

- [2] 杨志伊, 王坤东. 一种新型磁流体粘度测试系统的研制[J]. 物理测试, 2013, 2(13): 24-27.
- [3] 温利, 李凯. 磁流体密封技术的发展及应用综述[J]. 润滑与密封, 2002, 165(6): 86-89.
- [4] 徐明祥. 复合磁性流体的磁特性[J]. 物理化学学报, 2015, 15(7): 1-5.
- [5] 郑士杰, 周福洪. 铁磁流体的特性及其应用[J]. 功能材料, 2013, 25(3): 261-268.
- [6] 都俊超, 张元培, 朱力军. 磁性流体的制备方法及其在工程上的主要应用[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2013, 21(4): 50-52.
- [7] 谭美军, 陈洪, 汤建新. 磁性流体的制备及在防伪印刷中的应用[J]. 包装工程, 2002, 23(4): 60-62.
- [8] 邹继斌, 陆永平. 磁性流体密封原理与设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 178-180.
- [9] 祁冠方, 韩军, 胡文续. 磁性流体及其应用[J]. 旋压与气动, 2013, 56(4): 46-47.
- [10] 汪建晓. 磁流变液装置及其在机械工程中的应用[J]. 机械强度, 2015, 23(1): 31-33.
- [11] 章梓雄, 董曾南. 粘性流体力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 26-27.
- [12] 候鹤岚. 磁流体技术的发展及其应用[J]. 真空, 2013, 10(5): 8-14.
- [13] 高道江, 赖欣. 磁性流体制备技术的现状与展望[J]. 磁性材料及器件, 2013, 153(2): 20-23.
- [14] 易家训. 流体力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012: 234-236.
- [15] 杨瑞成. 纳米铁氧体磁流体的制备与表征[J]. 兰州理工大学学报(自然科学版), 2008, 31(1): 22-25.