

酞菁钴/铁纳米填充母粒组成的磁流变液性能*

龚荣洲**, 官建国, 袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

摘要: 采用有机/无机原位(in situ)复合方法制备得出酞菁钴/铁纳米填充母粒,与甲基硅油组成磁流变液(MRS),MRS的附加动态剪切应力($\Delta\tau$)与分散介质浓度、外加磁场强度呈正比例关系;剪切速率对 $\Delta\tau$ 的影响表明磁致流变为链状结构特征; $\Delta\tau$ 对温度不敏感;MRS对外加磁场有可逆的开/关变化特征,无记忆效应,磁流变响应时间小于0.1s.

关键词: 磁流变液;性能;响应时间;酞菁钴/铁纳米填充母粒

中图分类号: O648.12⁺5, O645.16⁺2 **文献标识码:** A

1 前言

磁流变液(Magnetorheological Suspension, MRS)是由可磁化微粒分散在基液中组成的悬浮液。在外加磁场作用下,其流体的结构和性能在瞬间变化,粘度陡增几个数量级,甚至失去流动性,表现出类固体行为。它产生一定屈服强度,且随外加磁场强度的增加,其屈服强度增加。其性能可由外加场强连续调控,当外场撤除后,流体的结构和性能迅速复原。MRS现已成为工程技术领域中的研究热点^[1]。在高屈服强度的获得、无漏电流的产生、无焦耳热能耗等方面,MRS比电致流变液^[2]有更优良的性能。在机械、智能和机电一体化等领域,磁流变液作为一种性能优良的智能材料应用于离合系统、阻尼器、刹车系统、抗震和减振系统而引起研究的广泛关注^[1, 3, 4]。一般说来,良好的MRS必须具备下列性能:① MRS具有可逆变化磁流变效应;② 具有高的附加动态、静态屈服应力;③ 粒子必须始终保持均匀分布及其稳定性;④ 适应温度范围宽;⑤ 原材料价廉。目前,MRS一般为微米级的铁磁性(包括亚铁磁性)微粒分散在一些粘度较低的绝缘油中所组成。但目前的MRS仍存在磁流变响应时间慢^[3]和磁流变性能差^[5]等问题。

本研究试图通过改善分散可磁化微粒的结构和性能来提高MRS的磁流变效应。采用原位(in situ)复合技术制备得饱和磁化强度高、密度小的酞菁钴/铁纳米填充母粒^[6],超声分散于降粘处理过的甲基硅油中组成实用型的MRS。对MRS的附加动态剪切应力($\Delta\tau$)与分散介质浓度(体积分数 ϕ)、温度(T)、剪切速率(Ω)、磁场强度(H)之间的 $\Delta\tau \sim \phi$ 、 $\Delta\tau \sim T$ 、 $\Delta\tau \sim \Omega$ 、 $\Delta\tau \sim H$ 关系和磁流变响应时间进行测试,表征此MRS的应用特性。

* 国家自然科学基金项目(No.29674021和29904005)和武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室开放基金资助。

** 通讯联系人,Email: rzhong@public.wh.hb.cn

收稿日期: 1999-10-29; 修回日期: 2000-04-03.

2 MRS 的准备

采用有机/无机原位 (in situ) 复合技术制备出酞菁钴/铁 (CoPc/Fe) 纳米复合粒子—CoPc/Fe 纳米填充母粒^[9]。纳米填充母粒为核壳结构, 核为 10~15 nm 的 α -Fe 团簇填充, 壳为 50~150 nm 的酞菁钴完全包覆层, 将纳米填充母粒在低于 100 °C 下再真空干燥 24 h, 添加适量表面活性剂 Span-80, 玛瑙研钵中研磨均匀; 加入经降粘处理过的、干燥的甲基硅油, 研磨均匀, 再进行超声分散大于 30 min, 获得稳定的磁流变悬浮液备用。

3 测试

将酞菁钴/铁纳米填充母粒用适量的 Span-80 进行表面处理, 研磨、超声分散在降粘处理过的甲基硅油中, 组成纳米填充母粒的体积分数分别为 10%、25% 和 40% 的磁流变液。在本研究室设计装备的电—磁流变仪 (计算机自动采集数据) 上测定其 $\Delta\tau$ 与 Ω 、 $\Delta\tau$ 与 φ 、 $\Delta\tau$ 与 H 和 $\Delta\tau$ 与环境温度的关系; 通过加载、撤除外加磁场来表征磁流变响应时间受 Ω 、 H 、 φ 和环境温度的影响。

4 结果与讨论

4.1 剪切应力与剪切速率

CoPc/Fe 纳米填充母粒与甲基硅油组成的 MRS, 在外加磁场强度为 1200 Oe 时, 不同浓度的 MRS 附加剪切应力随着剪切速率变化特征如图 1。10% 的 MRS 的附加剪切应力随剪切速率的增加是先有小的增大而后有小的减小, 在 Ω 为 500 s^{-1} 时 $\Delta\tau$ 有一个最大值为 970 Pa; 40% 的 MRS 的附加剪切应力随剪切速率的变化与上述类似, 在 Ω 为 740 s^{-1} 时 $\Delta\tau$ 有一个最大值为 2.56 kPa。25% 的 MRS 的附加剪切应力与剪切速率也表现同样的变化特征, 只是在 Ω 为 640 s^{-1} 时 $\Delta\tau$ 有最大值, 为 1.8 kPa。

在外加磁场的作用下, 酞菁钴/铁纳米填充母粒被磁化, MRS 中的磁极子沿磁场方向呈链状结构, 磁极子在磁场方向上的定向结构产生附加剪切应力。在剪切作用下, 其链状结构可发生错位、变形、断裂; 链状结构的错位、变形、断裂不仅与剪切速率有关, 而且与组成链状结构的微粒浓度相关, 如果不能及时再生, 则附加剪切应力将会减小。10% 的 MRS 的磁化微粒浓度较小, 在剪切速率高于 500 s^{-1} 时, 其链状结构发生严重的错位、变形、断裂而不能及时再生, 因而引起它在高剪切速率时附加剪切应力减小, 高浓度的 MRS (25% 和 40%) 中的磁化微粒基本充满体系, 链与链之间的微粒间距较小, 错位、变形、断裂的链状结构能及时再生的能力强, 只能在更高的剪切速率下产

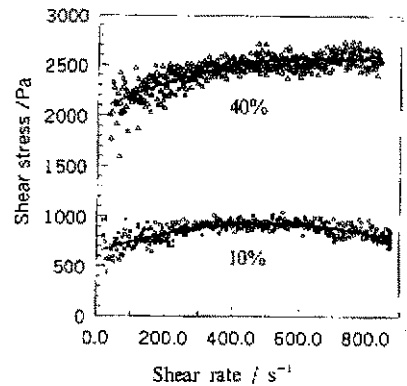


图 1 不同浓度 MRS 的附加剪切应力

Fig. 1 Variation of dynamic shear stress which external magnetic field induced adapting to the shear rate increases in MRS of various concentration

生不能复原的链状结构错位、变形和断裂。上述结果证实,在外加磁场的作用下,酞菁钴/铁纳米填充母粒与降粘处理过的甲基硅油组成的 MRS 形成链状结构产生附加剪切应力,与链状结构模型^[3,9]一致。

4.2 温度和磁场强度对剪切应力的影响

外加磁场强度对 MRS 磁流变效应的影响是 MRS 的重要应用特性, MRS 的磁致附加剪

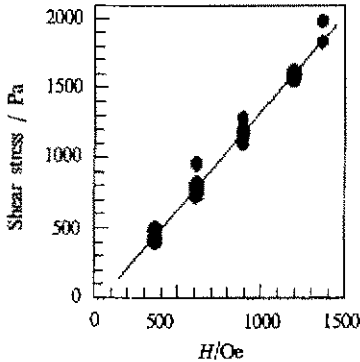


图2 MRS 的 $\Delta\tau$ 随外加 H 的变化图

Fig. 2 Relation of dynamic shear stress with the external magnetic field strength in MRS

切应力随外加磁场强度的变化关系是其磁致智能材料控制方式的决定因素, 纳米填充母粒与甲基硅油组成 25% 的 MRS 在 25 °C、176 ~ 258 s⁻¹ 时 $\Delta\tau$ 与外加 H 的关系 (图 2), $\Delta\tau$ 随外加磁场强度的增加呈线性增大, 在 300 ~ 1350 Oe 的外加磁场区间, 其关系为:

$$\Delta\tau = 1.396 \times H - 64.7 \quad (1)$$

$$R = 0.985$$

外加磁场下, 纳米填充母粒被磁化形成磁极子沿磁场方向呈链状排列, 磁极子在磁场方向上的定向结构产生的附加剪切应力与外加磁场强度成正比。

MRS 的磁流变效应对温度敏感性是磁流

变液这一智能材料的另一重要特性, 纳米填充母粒与甲基硅油组成 25% 的 MRS 在 1200 Oe、258 s⁻¹ 的磁流变效应随温度的变化关系表明: 在 25 ~ 85 °C 之间, 磁流变效应 ($\Delta\tau$) 随环境温度 (T) 变化关系:

$$\Delta\tau = 1.57 \times T + 989.5 \quad R = 0.999 \quad (2)$$

它说明此 MRS 的磁流变效应对温度敏感性较低, 是一种在应用中可不需温度补偿的、性能优良的磁致流变智能材料。

4.3 纳米填充母粒含量与剪切应力

MRS 的磁致流变效应强度与 MRS 中的分散介质 (纳米填充母粒) 的含量有关, 在相同的剪切速率、温度和磁场强度下, 其产生附加剪切应力与纳米填充母粒的浓度呈正比例关系, 在 10% ~ 40%, 1300 Oe 时:

$$\Delta\tau = 5333 \times \varphi + 433 \quad R = 0.998 \quad (3)$$

它表明, 在 40% 以内的 MRS 中, 在 MRS 中形成链状结构时, 纳米填充母粒都处在非饱和状态, 纳米填充母粒的体积分数的增加, MRS 的附加剪切应力强度呈线性增大。

4.4 磁流变响应时间

在一定剪切速率和磁场强度下, 表征 MRS 磁流变响应时间随温度的变化, 设定测定为步长 50 ms, 通过固定外加磁场强度 (1000 Oe) 和剪切速率 (167 s⁻¹), 测定不同温度下剪切应力随时间的变化 (开/关特性), 见图 3。结果表明: 25 ~ 85 °C 的磁流变响应时间皆在 100 ms 以下, 而在 85 °C 时, 磁流变响应时间小于 50 ms; 在本测量精度下, 可看出磁流变响应时间有随温度的增高而加快的趋势。

固定实验温度 (25 °C), 测定步长为 50 ms, 表征 MRS 中分散介质 (纳米填充母粒) 浓度、

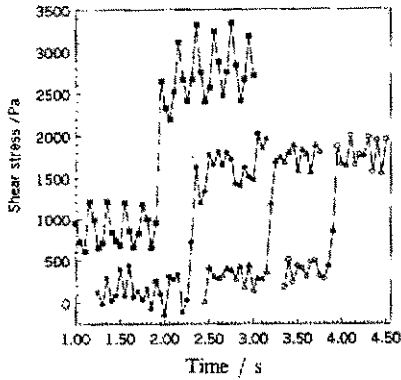


图3 磁流变响应时间与环境温度关系图

○ 25℃; ▲ 45℃; ● 65℃; ■ 85℃.

Fig. 3 Relation of rapid response with condition temperature in MRS

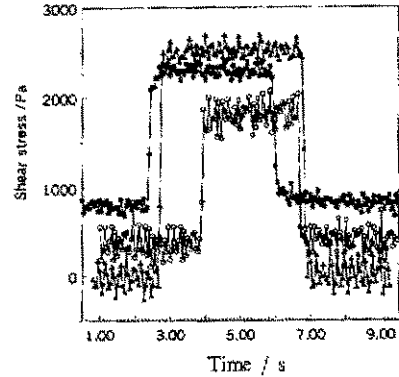


图4 在外加磁场 1200 Oe 下各体系的磁致流变特征

▲ 40%, 265 s⁻¹; ● 25%, 176 s⁻¹; ○ 25%, 500 s⁻¹

Fig. 4 Characteristics of rapid response which external magnetic field (at 1200 Oe) induced in all kinds of condition

剪切速率、外加磁场强度等因素对磁流变响应时间的影响。MRS 具有迅速的磁致流变特征: 加载或撤除磁场, MRS 的粘度无记忆效应, 其响应时间都在 100 ms 以内, 表现为“开/关”特性; 在有限的实验测量精度 (50 ms) 下, 复合粒子浓度 (10% ~ 40%)、剪切速率 (5 ~ 870 s⁻¹)、外加磁场强度 (300 ~ 1350 Oe) 对磁流变响应时间的影响不明显, 皆在 100 ms 以内, 不可区分。图 4 为不同实验条件、不同体系下 MRS 的磁致流变“开/关”特征示例图。

5 结论

1. 在外加磁场作用下, MRS 中的纳米填充母粒被磁化形成磁极子, 沿磁场方向链状排列而产生附加剪切应力。其附加剪切应力与外加磁场强度成正比, 与纳米填充母粒在 MRS 中的浓度成正比; 剪切速率和温度对附加剪切应力影响较小。它为一种可不需温度和剪切速率补偿的、性能优良的磁致流变智能材料。

2. 它具有响应迅速的磁致流变特性。磁场的反复加载、撤除, MRS 的粘度无记忆效应, 其响应时间均小于 100 ms, 表现为“开/关”特性。MRS 中纳米填充母粒的含量、剪切速率、外加磁场强度对磁流变响应时间的影响不明显; MRS 的磁致流变响应时间随温度的增加表现有加快的趋势。

参 考 文 献

- [1] Spencer B F Jr, Sain M K. *IEEE Control Systems*, 1997, 17(6): 19
- [2] Zhou Luwei (周鲁卫), Pan Sheng (潘 胜), Qiao Haohao (乔皓浩). *Advances in Mechanics (力学进展)*, 1996, 26: 230
- [3] Hu Lin (胡 林), Pan Sheng (潘 胜), Wu Jianyao (吴建耀), et al. Properties of Magnetorheological Suspension about the Carbonyl Iron (羰基铁磁流变液的性能), *Evolution of Liquid Physics (I) (液态物理进展(I))*, Wuhan Univ. Press (武汉大学出版社), 1997: 276
- [4] Carlson J D, Spencer B F. Magneto-rheological fluid dampers for seismic hazard mitigation. The 6th

International Conference on ERF, MRS and Their Applications. Japan, 1997: 74

- [5] Huang J, Guan J G, Chen W Y, *et al.* . *J. Wuhan Univ. Tech.* (武汉工业大学学报), 1998, 13(3): 1
- [6] Gong Rongzhou (龚荣洲), Guan Jianguo (官建国), Fang Liang (方亮), *et al.* . *J. Chem. Physics* (化学物理学报), 2000, 13: 354

Properties of Magnetorheological Suspension for Filled Clusters of Cobalt – Phthalocyanine/Iron Nanoparticles*

Gong Rongzhou**, Guan Jianguo, Yuan Runzhang

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

Abstract: Magnetorheological suspension (MRS) consists of methyl silicone oil and filled clusters of cobalt–phthalocyanine/Iron (CoPc/Fe) nanoparticles, and the filled clusters have been obtained using method of composite in situ. Exhibited dynamic shear stress of the MRS induced by external magnetic field is in direct–ratio relation with strength of external magnetic field and concentration of the filled clusters in the MRS. The relation of shear stress with shear rate shows that the filled clusters of CoPc/Fe nanoparticles have arranged in chain by external magnetic field in the MRS. And it is little that the shear stress is affected by change of temperature. Response of the MRS is superior reversibility of changes in viscosity induced and the response time is faster than 0.1s by external magnetic field.

Key words Magnetorheological suspension, Properties, Response time, Filled clusters of cobalt–phthalocyanine/Iron nanoparticles

* The financial support of Chinese National Natural Science Foundation (No.29674021 and No.29904005) and Open Foundation from State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing.

** To whom correspondence should be addressed.