

纳米铁颗粒磁流变液的制备及性能

朱婉宁, 佟昱¹, 于秀丽², 范书群², 董旭峰¹, 黄昊¹, 齐民¹

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024;

2. 北京宇航系统工程研究所, 北京 100076)

摘要: 以直流电弧等离子体法制备的纳米铁颗粒为分散相制备磁流变液。实验表明所制备的颗粒为尺寸分布较为均一的球状颗粒, 直径为 30nm~50nm, 且具有较高的饱和磁化强度。分别以纳米铁颗粒和羰基铁粉为分散相, 二甲基硅油为基液制备颗粒含量相同的磁流变液。磁流变性能及沉降稳定性实验结果表明, 纳米铁颗粒磁流变液具有显著的磁流变效应, 且沉降稳定性优于羰基铁粉磁流变液。

关键词: 直流电弧等离子体法; 纳米铁颗粒; 磁流变液; 剪切屈服强度; 沉降稳定性

中图分类号: TB381

文献标志码: A

文章编号: 2096-4080 (2019) 01-0056-06

Preparation and Performance of Nano-iron Particles-based Magnetorheological Fluids

ZHU Wanning¹, TONG Yu¹, YU Xiuli², FAN Shuqun², DONG Xufeng¹, HUANG Hao¹, QI Min¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing 100076, China)

Abstract: Nano-iron particles which were used as the solid phase for magnetorheological fluids (MRF) in this work were prepared by DC electric arc discharge. The experimental results show that the prepared particles are spherical particles of uniform particle size (30nm~50nm in diameter) and they have high saturation magnetization. The magnetorheological fluids which dispersed nano-iron particles and carbonyl iron powder in silicone oil respectively were prepared. The mechanical properties and the sedimentation stability tests results show that the nano-iron particles-based magnetorheological fluids have a pronounced magnetorheological effect, and the sedimentation stability is better than that of carbonyl iron powder based one.

Key words: DC electric arc discharge; Nano-iron particle; Magnetorheological fluid (MRF); Shear yield strength; Sedimentation stability

0 引言

火箭液体推进剂通常具有强腐蚀性, 会对储存容器造成持续损伤, 无法保障其在长期储存和

运输中的安全性^[1-2]。向液体推进剂中加入胶凝剂, 可使其转变为半固体状态, 但推进剂在胶凝后难以均匀雾化, 燃烧性能降低。因此, 亟待探索新的方法和途径来实现火箭液体推进剂(如偏二甲

收稿日期: 2018-08-16; 修订日期: 2018-11-30

基金项目: 中国运载火箭技术研究院高校联合创新基金(CALT201702)

作者简介: 朱婉宁(1995-), 女, 硕士生, 主要研究方向为磁流变液及磁流变弹性体。

E-mail: zhuwanning@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 董旭峰(1980-), 男, 博导、副教授, 主要研究方向为智能材料。E-mail: dongxf@dlut.edu.cn

肝)的长期安全储存和运输。磁流变技术是通过磁场来调控液体流变学特征参数的一种新技术,将磁流变技术应用于液体推进剂的流变学状态控制,是提高其储存及运输安全性的潜在途径之一。

磁流变液(Magnetorheological fluids, MRF)是由磁性颗粒、非磁性液体混合制备而成的颗粒悬浮体系,其流变性特征参数可以在外磁场的调控下实现连续、快速、可逆的改变^[3-5]。在磁场的作用下,磁流变液内部的磁性颗粒由无磁场时的随机分布转变为有序排列,且有序化程度随磁场的增强而增大,最终形成沿磁场方向排列稳定的链束状结构,阻碍流体的正常流动,使磁流变液呈现 Bingham 流体行为,表现出明显的屈服应力。此外,其表观黏度可在磁场的控制下发生几个数量级的变化。目前磁流变液在建筑、航空、汽车等领域均获得了广泛的应用^[6]。传统的微米羰基铁粉磁流变液虽具有较为优异的力学性能,但其沉降稳定性较差^[7]。通过添加分散剂、表面活性剂、包覆高分子、掺杂第二相粒子等方法,虽然能减缓羰基铁粉的沉降,但制备工艺较为复杂,工艺稳定性差,且通常会显著降低磁流变液的磁流变效应^[8-9]。如何制备出兼具显著磁流变效应及良好沉降稳定性的磁流变液是实现液体推进剂流变性磁控技术的关键。铁颗粒具有较高的饱和磁化强度,具有显著的磁流变效应,将铁颗粒纳米化是改善其沉降稳定性的关键^[10]。然而,一般化学合成法难以制备出大量粒径均一的纳米铁颗粒,且颗粒表面容易氧化,导致磁性能降低,对磁流变效应有负面影响。基于此,本文采用直流电弧等离子体法制备出粒径均一、饱和磁化强度较高的纳米铁颗粒,并以这种纳米铁颗粒为分散相制备出兼具良好沉降稳定性和显著磁流变效应的新型磁流变液,为实现液体推进剂流变性磁控技术奠定基础。

1 实验

1.1 纳米铁颗粒的制备和表征

采用直流电弧等离子体法制备纳米铁颗粒的步骤如下:

使用直流电弧等离子体设备,在真空系统中通入活性气体 H_2 、惰性气体 Ar,以纯度为 99.9%的块体铁为阳极,以钨棒为阴极,利用直流电弧为热源蒸发阳极金属靶材。金属靶材被蒸

发为原子态,经历形核、长大过程,在惰性气体原子及冷却环境的作用下,形成原子团簇,进一步长大为金属纳米粒子。将制得的粉体在空气气氛中钝化 10h 左右,完成制备^[11]。

采用美国 FEI 公司 Tecnai F30 型透射电镜观察纳米铁颗粒的表面形貌。通过长春通州科教公司的 JDM-13 型振动样品磁强计(VSM)对纳米铁颗粒的磁性能进行分析。采用荷兰帕纳科 Empyrean 型号 X 射线衍射仪对颗粒进行物相分析。

1.2 磁流变液的制备和性能测试

将分散相颗粒与基液混合后充分搅拌至得到均一的悬浮液,即制得磁流变液。分别以微米羰基铁粉与纳米铁颗粒为分散相,以黏度为 100cSt 的二甲基硅油为基液,配制质量分数为 40%的纳米铁颗粒磁流变液和羰基铁粉磁流变液。

使用 Anton Paar 公司的 MCR 301 旋转流变仪测试其磁流变性能。采用剪切速率控制模式(剪切速率在 $0\sim 100s^{-1}$ 之间线性增加)测试在不同磁场强度下(0mT、115mT、234mT、350mT 和 544mT)剪切应力和黏度随剪切速率变化的关系曲线,并对剪切应力与剪切速率关系曲线进行 Bingham 模型线性拟合,得到不同磁场强度下磁流变液的剪切屈服强度,从而得到两种磁流变液的剪切屈服强度随磁场强度变化的关系曲线。

分别配制质量分数为 10%的纳米铁颗粒磁流变液和羰基铁粉磁流变液,采用静置观察法评价其沉降稳定性^[12]。具体方法是:将配制的磁流变液置于比色皿中,观察悬浮体系下层浊液的高度与原始液面高度的比值随时间的变化,以此来评价磁流变液的沉降稳定性。

2 结果与讨论

2.1 纳米铁颗粒的表面形貌及物相分析

图 1 为纳米铁颗粒的透射电镜图。由图 1 可见,实验制备得到的纳米铁颗粒为粒径分布较为均一的球状颗粒,直径为 30nm~50nm。

图 2 为纳米铁颗粒的 XRD(X 射线衍射)谱图。由图 2 可知,在 44.68° 、 65.02° 、 82.33° 位置存在 3 个较强的衍射峰,通过与编号为 06-0696 的 JCPDF 卡片对比,其分别与体心立方晶型铁的(110)、(200)、(211)晶面对应。图 3 为纳米铁颗粒内部及颗粒外层的 EDS(能谱)分析结果。由图 3 可知,颗粒内部由铁元素及碳元

素组成，外层由铁、氧及碳元素组成。说明颗粒外层存在一定程度的氧化现象。由于氧化层含量较低，在 XRD 谱图中除铁元素外，未发现其他

明显杂峰，说明实验制备的纳米铁颗粒为较纯净的单质铁。其中 EDS 谱图中 C 元素的存在可能来源于外来污染物或样品处理时的有机溶剂污染。

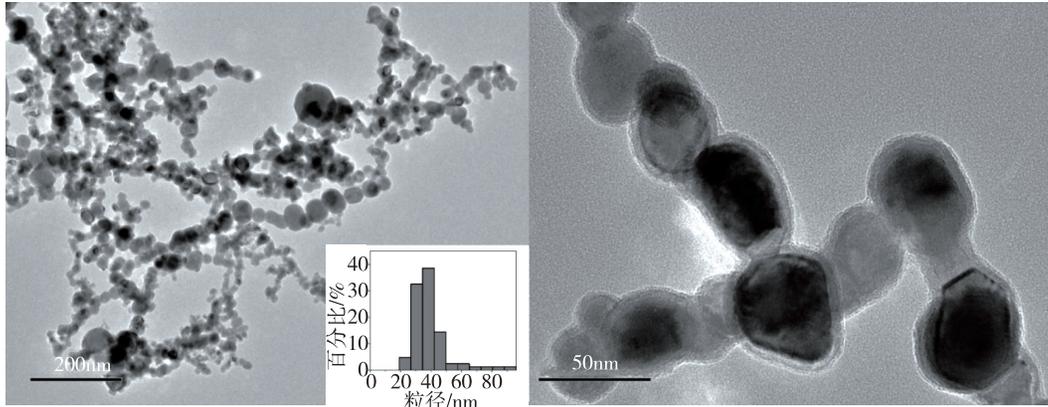


图 1 不同放大倍数下的纳米铁颗粒的透射电镜图

Fig. 1 TEM images of nano-iron particles at different magnifications

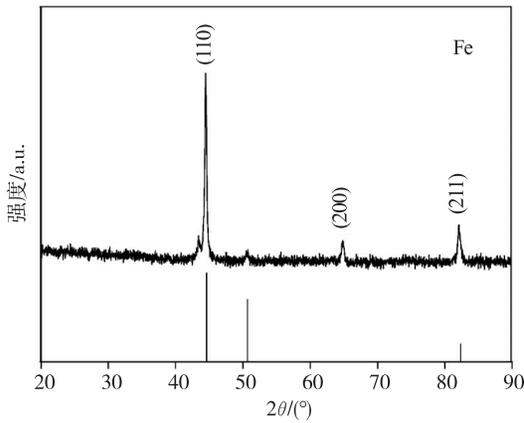
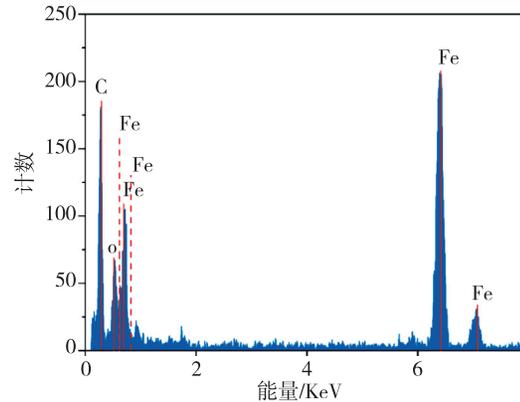


图 2 纳米铁颗粒的 XRD 谱图

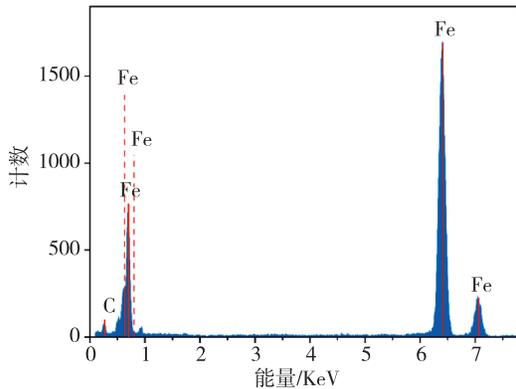
Fig. 2 X ray diffraction pattern of nano-iron particles



(b) 颗粒外层

图 3 纳米铁颗粒 EDS 分析谱图

Fig. 3 EDS spectrum of nano-iron particles



(a) 颗粒内部

2.2 磁性能分析

图 4 为纳米铁颗粒与碳基铁粉的磁滞回线。由图 4 可知，碳基铁粉的饱和磁化强度较高，磁滞回线中磁化和退磁两部分曲线几乎重合，具有较小的剩磁和矫顽力，其饱和磁化强度为 192emu/g，剩磁为 8.8emu/g，矫顽力为 82.3Oe。纳米铁颗粒与碳基铁粉相比，饱和磁化强度略有降低 (146emu/g)，而剩磁和矫顽力较大 (剩磁 29.0emu/g，矫顽力 497.7Oe)。

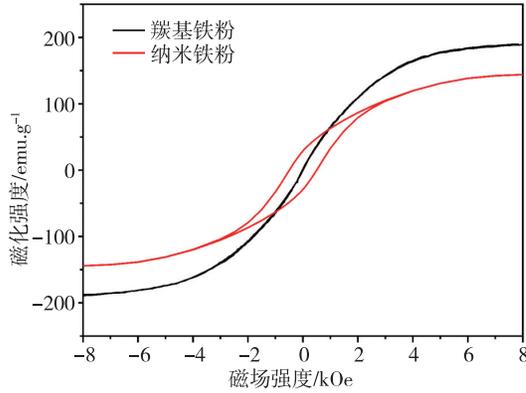


图 4 羰基铁粉和纳米铁颗粒的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of carbonyl iron powder and nano-iron particles

2.3 磁流变液的流变性能

图 5 为不同磁场下纳米铁颗粒磁流变液和羰基铁粉磁流变液的黏度随剪切速率变化的关系图。由图 5 可知，在零场条件下，纳米铁颗粒磁流变液与羰基铁粉磁流变液均存在剪切变稀现象，随着剪切速率的增加磁流变液黏度逐渐降低并趋于较低的稳定值。在零场条件下纳米铁颗粒磁流变液的黏度明显高于羰基铁粉磁流变液，这是由于纳米铁颗粒粒径较小，同等质量下颗粒数目较多。在施加磁场后，磁流变液内部磁性颗粒在磁场作用下沿磁场方向排列形成链状结构，因此两种磁流变液的黏度都明显增大，且其随磁场强度的增大而增大，同时随剪切速率的增大呈现出较为明显的剪切变稀现象。在较低的剪切速率范围内，磁流变液的黏度随磁场强度的增大而明显增大，当剪切速率较高时，磁流变液的黏度随磁场强度的变化不再明显，这是因为低剪切速率下磁性颗粒在磁场作用下沿磁场方向形成链状结构，其受到垂直于磁场方向的剪切作用影响而与磁场方向有所偏离，当剪切速率增大到一定程度时，磁流变液内部形成的链状结构被完全破坏，此时外加磁场对黏度的影响较小。

图 6 为纳米铁颗粒磁流变液和羰基铁粉磁流变液在不同磁场强度下剪切应力随剪切速率的变化关系曲线图。由图 6 可知，两种磁流变液在不同磁场强度下的剪切应力均随剪切速率的增大而增大，且在同一剪切速率下，剪切应力随着磁场强度的增加而增大，表现出显著的磁流变效应。实验结果符合 Bingham 模型：

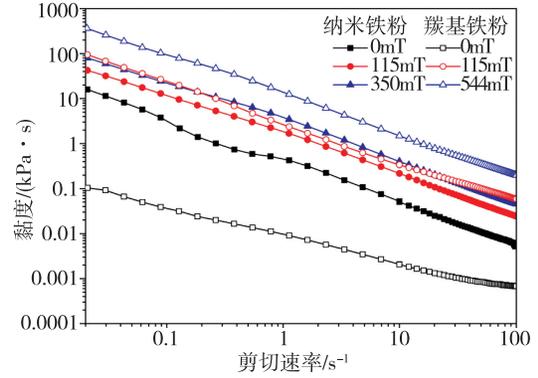
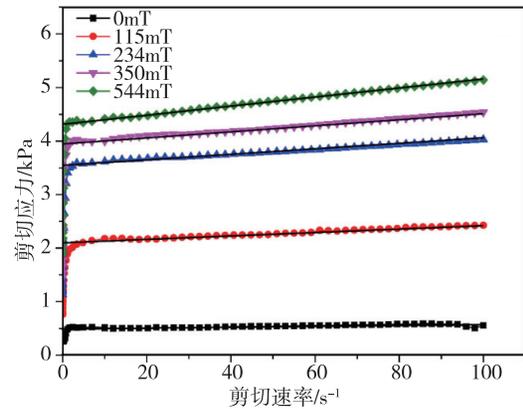


图 5 两种磁流变液黏度随剪切速率变化曲线

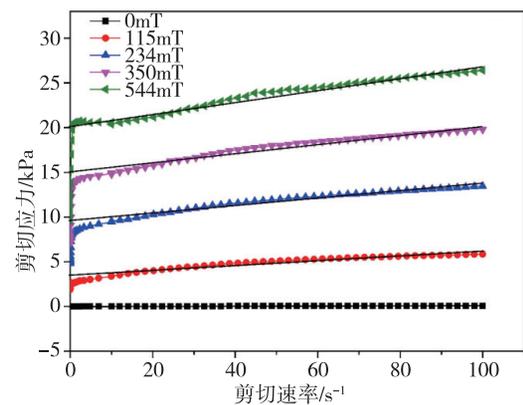
Fig. 5 Dependence of viscosity of nano-iron particles-MRF and carbonyl iron powder-MRF on shear rate

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

式中， τ 为剪应力， τ_y 为表观屈服应力， $\dot{\gamma}$ 为剪切速率， η 为屈服后黏度。图 6 中实线为 Bingham 模型拟合曲线。根据 Bingham 模型，拟合曲线在纵轴上的截距为磁流变液在不同磁场下的剪切屈服



(a) 纳米铁颗粒磁流变液



(b) 羰基铁粉磁流变液

图 6 剪切应力随剪切速率变化曲线

Fig. 6 Shear stress versus shear rate curves

强度。由此可得纳米铁颗粒磁流变液与羰基铁粉磁流变液的剪切屈服强度随磁场强度变化关系曲线,如图7所示。由图7可知,纳米铁颗粒磁流变液与羰基铁粉磁流变液的剪切屈服强度均随磁场强度的增加而增大。在外磁场的作用下,磁流变液内部的磁性颗粒沿磁场方向形成链状结构,这种定向结构可产生附加阻力,导致其剪切屈服强度随磁场强度增加而增大。在相同磁场强度下,纳米铁颗粒磁流变液剪切屈服强度低于羰基铁粉磁流变液,其主要原因在于羰基铁粉的饱和磁化强度高于纳米铁颗粒;然而,与之前报道的纳米氧化铁颗粒磁流变液相比,纳米铁颗粒磁流变液具有更高的剪切屈服强度^[13]。

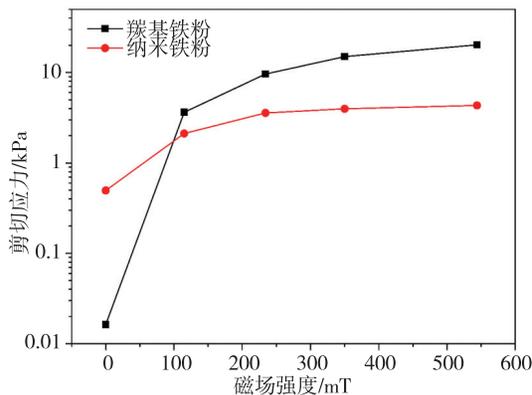
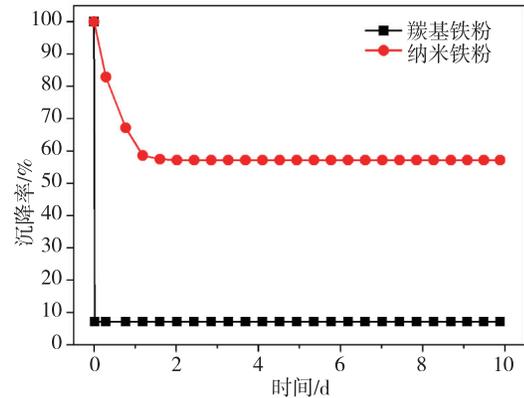


图7 纳米铁颗粒磁流变液和羰基铁粉磁流变液的剪切屈服强度随磁场强度的变化

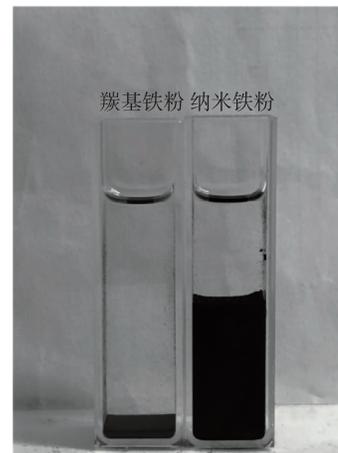
Fig. 7 Dependence of yield stress of nano-iron particles-MRF and carbonyl iron powder-MRF on magnetic field

2.4 磁流变液的沉降稳定性

图8为纳米铁颗粒磁流变液与羰基铁粉磁流变液的沉降稳定性随静置时间的变化关系曲线。由图8可知,纳米铁颗粒磁流变液在前26h沉淀速率较快,随后沉淀速率减缓并逐渐趋于稳定,稳定后浊液面高度占总液面高度的57.14%。而羰基铁粉磁流变液在前30min便迅速沉降,随后趋于稳定,其稳定后浊液面高度仅占总液面高度的7.14%。与羰基铁粉磁流变液相比,纳米铁颗粒磁流变液的沉降稳定性具有显著优势。在磁流变液中,分散相颗粒的布朗运动使其处于悬浮弥散状态,而颗粒尺寸较小的纳米铁颗粒对基液分子碰撞做出的响应较大,因此纳米铁颗粒磁流变液的沉降稳定性显著优于羰基铁粉磁流变液。



(a) 沉降曲线图



(b) 磁流变液静置10d照片

图8 纳米铁颗粒磁流变液和羰基铁粉磁流变液沉降性能图

Fig. 8 Settlement performance diagram of nano-iron particles-MRF and carbonyl iron powder-MRF

3 结论

本文采用直流电弧等离子体法制备纳米铁颗粒,并以这种纳米铁颗粒为分散相制备出了兼具良好沉降稳定性和显著磁流变效应的新型磁流变液。具体结果如下:

1) 采用直流电弧等离子体法制备出的纳米铁颗粒为粒径分布均一的球状颗粒,直径为30nm~50nm,为体心立方结构的铁单质,其饱和磁化强度较高(146emu/g),具有良好的磁性能。

2) 以纳米铁颗粒为分散相制备磁流变液,流变性测试结果表明,纳米铁颗粒磁流变液剪切屈服强度低于羰基铁粉磁流变液,但与之前报道的纳米氧化铁颗粒磁流变液相比,纳米铁颗粒磁流变液具有更高的剪切屈服强度。沉降稳定性测试结果表明,纳米铁颗粒磁流变液在静置26h后沉

降趋于稳定, 稳定后浊液面高度占总液面高度的 57.14%, 与羰基铁粉磁流变液相比沉降稳定性提高了 8 倍。

(3) 纳米铁颗粒为实现磁流变技术在液体推进剂的流变学状态控制上提供了可能性, 但考虑到磁性颗粒回收以及推进剂对磁性颗粒的腐蚀等问题, 其在具体应用中的可行性还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 李佳超, 梁国柱. 运载火箭低温推进剂热管理技术及应用进展分析 [J]. 宇航总体技术, 2017, 1 (2): 59-70.
- [2] 张智. 载人运载火箭技术回顾与展望 [J]. 宇航总体技术, 2018, 2 (2): 56-61.
- [3] 许阳光, 龚兴龙, 万强, 等. 磁敏智能软材料及磁流变机理 [J]. 力学进展, 2015, 45: 461-495.
- [4] Experimental and numerical studies of squeeze mode behaviour of magnetic fluid [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2008, 222 (12): 2395-2407.
- [5] Dong X, Tong Y, Ma N, et al. Properties of cobalt nanofiber-based magnetorheological fluids [J]. RSC Advances, 2015, 5 (18): 13958-13963.
- [6] Kavlicoglu B, Gordaninejad F, Evrensel C, et al. A semi-active, high-torque, magnetorheological fluid limited slip differential clutch [J]. Journal of Vibration and Acoustics, 2006, 128 (5): 604-610.
- [7] 姚军, 张进秋, 彭志召, 等. 羰基铁粉的铁含量和粒径对磁流变液剪切屈服强度的影响 [J]. 材料研究学报, 2014, 28 (12): 955-960.
- [8] De Vicente J, Klingenberg D J, Hidalgoalvarez R. Magnetorheological fluids; a review [J]. Soft Matter, 2011, 7 (8): 3701-3710.
- [9] 唐欣, 凌虹, 胡克鳌. 磁流变液沉降稳定性研究现状与趋势 [J]. 磁性材料及器件, 2004, 35 (3): 5-8.
- [10] 赵明媚, 张进秋, 姚军, 等. 磁流变液沉降稳定性影响因素分析 [J]. 金属功能材料, 2017, 24 (3): 29-32.
- [11] Gan X, Xue F, Huang H, et al. Preparation and characterization of SiC/C nano-composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 4 (2): 75-80.
- [12] Tong Y, Dong X, Qi M. High performance magnetorheological fluids with flower-like cobalt particles [J]. Smart Materials and Structures, 2017, 26 (2): 025023.
- [13] Wu J, Pei L, Xuan S, et al. Particle size dependent rheological property in magnetic fluid [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2016, 408: 18-25.

引用格式: 朱婉宁, 佟昱, 于秀丽, 等. 纳米铁颗粒磁流变液的制备及性能 [J]. 宇航总体技术, 2019, 3 (1): 56-61.

Citation: Zhu W N, Tong Y, Yu X L, et al. Preparation and performance of nano-iron particles-based magnetorheological fluids [J]. Astronautical Systems Engineering Technology, 2019, 3 (1): 56-61.