

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.03.007

高稳定磁流变液的制备和性能分析

唐 龙, 卢利平, 岳 恩, 罗顺安, 赵光明,
张 平, 唐 锐, 张登友, 杨百炼

(重庆材料研究院有限公司, 重庆 400707; 国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆 400707)

摘 要:采用 X-ray 衍射、扫描电子显微镜及振动样品磁强计等表征手段, 研究通过气体渗氮在羰基铁颗粒表面形成的氮化物薄层, 分析了羰基铁颗粒氮化后的形貌、抗氧化性能和磁性能。将氮化后的羰基铁粉加入高分散性添加剂, 用高速分散的方法制备了高稳定磁流变液, 分析了该磁流变液的磁性能、流变性能和抗沉降性能, 并研究了该磁流变液在器件应用中的稳定性。结果表明: 采用该工艺制备的磁流变液的摩擦系数降低至 0.054, 3 个月沉降 < 10%, 零场黏度 $\leq 1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 最大剪切应力 $\geq 60 \text{ kPa}$, 在 20~125 °C 范围内, 阻尼器阻尼力最大衰减率 14.3%。氮化提高了磁流变液悬浮相的表面抗磨、耐蚀性能, 改善了磁流变液抗沉降团聚稳定性。

关键词:磁流变液; 磁流变阻尼器; 温度特性; 可控流体

中图分类号: TF125.8

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2014)03-041-06

Preparation and properties of high stability magnetorheological fluid

TANG Long, LU Liping, YUE En, LUO Shun'an, ZHAO Guangming,
ZHANG Ping, TANG Rui, ZHANG Dengyou, YANG Bailian

(Chongqing Materials Research Institute Co. Ltd., Chongqing 400707, China;
National Instrument Functional Materials Engineering Technology Research Center,
Chongqing 400707, China)

Abstract: The effect of nitriding on the carbonyl iron powder is characterized by XRD, SEM and vibrating sample magnetometer. With the nitride iron powder, a MR fluid with the excellent performance has been prepared through adding in thixotropic agent of organobentonite and polymeric surfactant. The magnetic properties, rheological properties, antisedimentation and aggregation stability, temperature stability, tribology properties and damping properties of MR fluid has been studied. The properties are listed as follows: shear stresses is more than 60 kPa ($B=0.5 \text{ T}$), off state viscosity is less than $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, and the three months settling rate is less than 10% and no hardening, easy redispersion. Temperature ranges from 20 to 125 °C, and the maximum decay rate of the damping force is less than 14.3%.

Key words: MR fluid; MR fluid shock absorber; temperature performance; controllable fluid

磁流变液是一种智能流体材料^[1],其流变性能可由外加磁场调控,这一特殊性能使其能够应用在许多机械结构中,具有结构简单、响应快等优点^[2-3]。特别是在减振隔振领域,磁流变器件具有功耗低等突出优势,受到广泛关注^[4-5]。磁流变液属于混合体材料^[6],其作用机理可用微粒极化理论来解释^[7],磁流变器件就是利用不同极化程度的磁流变液在阻尼通道中的流动产生不同的阻尼力^[8-10],磁流变液在流动过程中,其磁性颗粒、载液以及添加剂等会受到冲击摩擦、腐蚀氧化及温度等影响^[11],对由磁流变液制成的装置进行耐久性试验,发现磨损严重^[12-13],导致性能发生变化,特别是悬浮相铁粉颗粒表面抗磨性较差,容易破碎掉屑,导致磁流变液稠化,严重的时候会影响到磁流变液的正常使用^[14-15]。为提高磁流变液的稳定性,笔者通过气体氮化技术在悬浮相铁粉颗粒表面生成具有较高硬度和良好抗氧化性能的氮化层,改善了磁性颗粒抗磨耐蚀性能,在不降低悬浮相磁性能的情况下增加了悬浮相的稳定性。抗沉降添加剂采用硅铝酸盐触变剂,加入非离子型抗团聚添加剂,改善磁流变液的温度稳定性和抗沉降团聚性能。

1 实验材料及方法

1.1 悬浮相的表面氮化

实验采用气体氮化的方式,在悬浮相铁粉颗粒表面形成薄的氮化物层,氮化铁具有优良的抗磨耐蚀性能和磁性能,可在保护铁粉同时不降低磁性能。为防止悬浮相渗透,气体渗氮实验的时间被严格控制在 1 h 以内。同时控制渗氮温度不高于 450 °C,以避免悬浮相铁粉氮化后团聚结块。渗氮气体选择氨氮混合气体,氨氮流量比例为 1 : 1,保持较低的氨分解率,

快速渗氮,在悬浮相表面形成薄的氮化物层。氮化后的铁粉通过 STA409C 热分析装置测试其抗氧化性能,同时,分别采用 FEINova 400 Nano SEM 扫描电镜和 D/MAX-III C 型 X 衍射仪分析其微观形貌和氮化效果,并用 HH-15 振动样品磁强计评价磁性能的变化。

1.2 磁流变液的配制

磁流变液的配制采取典型的机械分散工艺,实验中先将氮化后的铁粉加入到某合成烃类油载液中,再加入硅铝酸盐触变剂、非离子型聚合物表面活性剂和钨类润滑剂,然后混合,超声分散,球磨,完成后出罐。配制的磁流变液采用 MRTS-01 型平板式磁流变性能测试仪测试磁流变性能,并在温度试验箱中测试各主要温度点的零场黏度,考核其温度稳定性。用四球磨法分析其摩擦学性能。最后,用磁流变阻尼器测试台架测试用该磁流变液制作的阻尼器的温度-阻尼力性能,分析磁流变液的应用稳定性。主要工艺路线如下:配料—混合—超声分散—添加辅料—球磨—性能测试。

2 结果与讨论

2.1 氮化悬浮相

实验中用 X 射线衍射仪分析悬浮相氮化后的主要成分,分析结果见图 1,与未氮化的悬浮相 XRD 图相比多了几个氮化物峰,可见悬浮相氮化后除了原有的 α -Fe(第 2、4、6、7 峰)相外,增加了少量的氮化铁相 Fe_4N (第 1、3、5 峰)。实验表明,采用本渗氮工艺可在悬浮相颗粒表面产生一薄层氮化物相,后续实验表明,该氮化物层能够提高颗粒的抗氧化、抗磨损性能,同时不降低悬浮相磁性能。从悬浮相氮化前后的 SEM 显微形貌看(图 2(a),(b)),氮化后并未发生明显的团聚,仅少数颗粒发生变形和黏结。

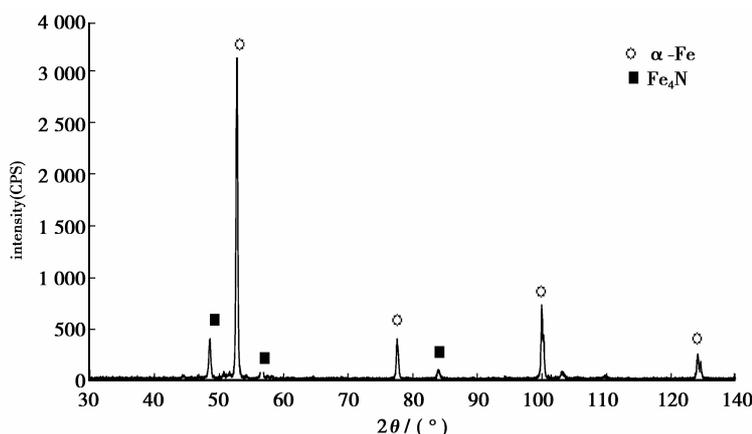


图 1 悬浮相铁粉氮化后的 XRD 谱线

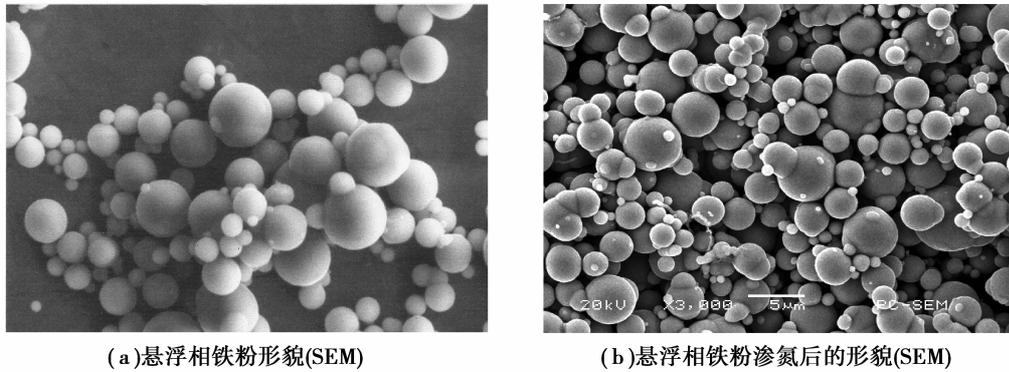


图 2 悬浮相氮化前后的表面形貌

用热分析装置对悬浮相铁粉和氮化悬浮相铁粉进行氧化增重试验,分析其抗氧化性能,结果如图 3 所示,图中可见,在 300 °C 以前,氮化铁粉和原铁粉均未明显氧化,但在温度高于 300 °C 后,逐渐发生变化,相互间表现出明显差别,经氮化处理的铁粉的抗氧化能力明显优越于原铁粉,氮化使其抗氧化能力得到明显提高。测试氮化前后铁粉的磁性能,以分析氮化对铁粉颗粒磁性能的影响,测试结果如图 4(a)、(b),氮化后悬浮相铁粉饱和磁化强度略低于 1 500 kA/m,与氮化前相比,略微下降,同时其剩磁、矫顽力基本为零,无明显磁滞现象。

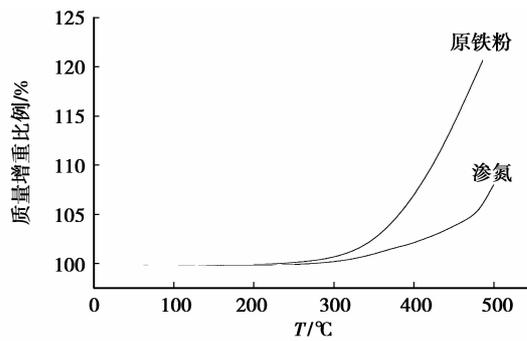


图 3 悬浮相铁粉氮化前后氧化增重对比

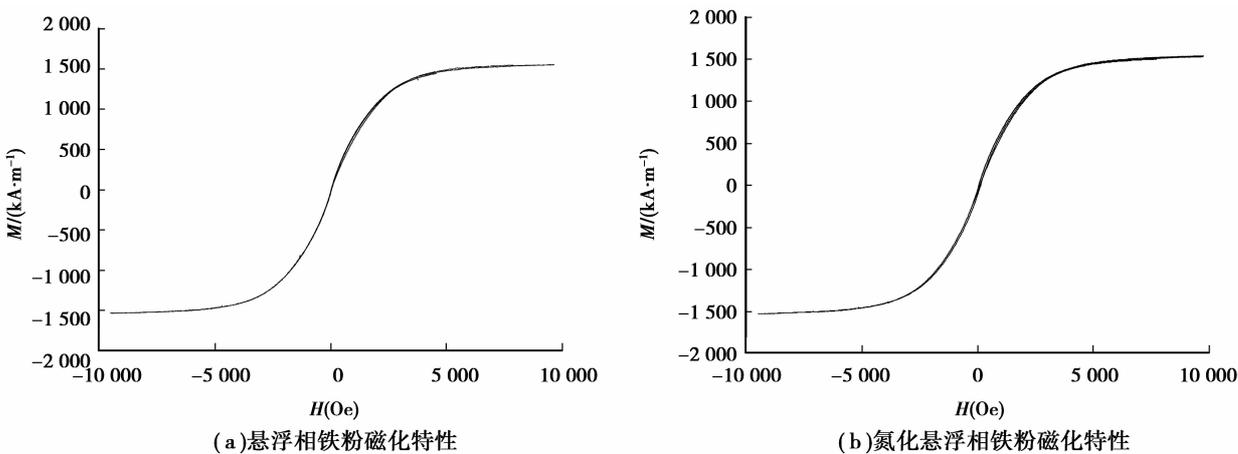


图 4 悬浮相铁粉氮化前后的磁化特性

2.2 触变剂的温度稳定性

长期的研究表明,磁流变液的温度稳定性主要体现在温度对磁流变液触变剂的作用,实验中,笔者单独对触变剂进行了差热分析,以分析温度对磁流变液中硅铝酸盐触变剂的影响,结果如图 5

所示。

由图 5 可见,该硅铝酸盐触变剂在 116.4 °C 时有一吸热峰,分析认为这是由于在该温度时触变剂会脱除部分结晶水,而实际上触变剂的分解温度在 678 °C 以上,远能满足磁流变液使用温度的要求。

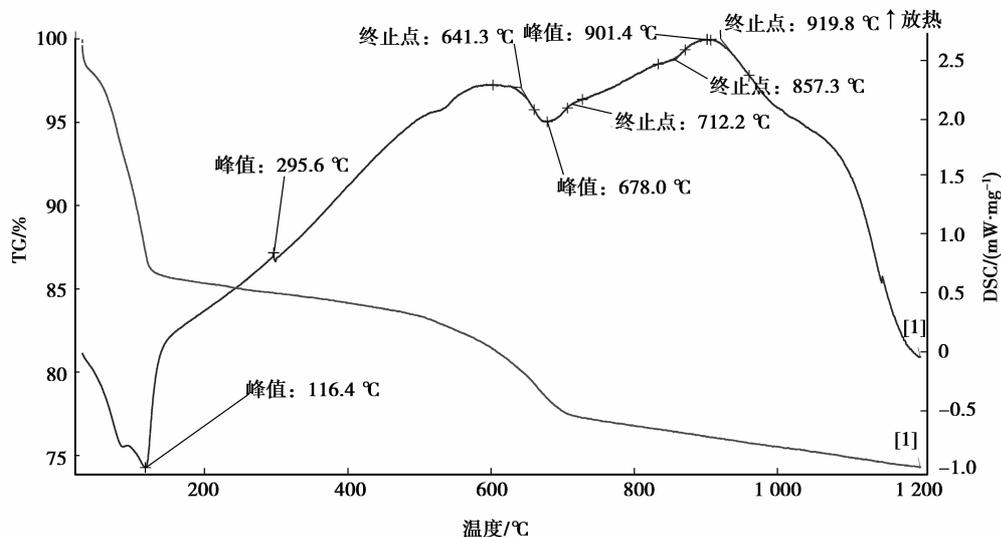


图 5 触变剂的差热分析图

2.3 高稳定磁流变液性能

采用上述氮化后的悬浮相铁粉、硅铝酸盐触变剂加入某典型合成烃类油的载液中配制了高稳定磁流变液,该磁流变液的性能为:密度 2.60 g/cm^3 ,室温零场黏度 η_0 略小于 $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,静置3个月后沉降低于 10% ,相对初始磁导率约为 3.2 ,饱和磁化强度为 380 kA/m ,其在室温下的 $H-M$ 曲线、 $\tau-\gamma$ 曲线和 $\tau-\beta$ 曲线分别见图6、图7和图8。

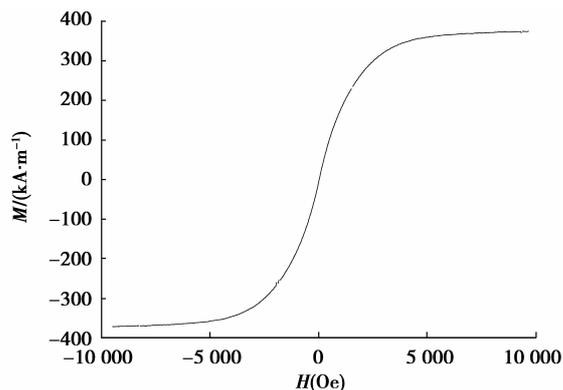
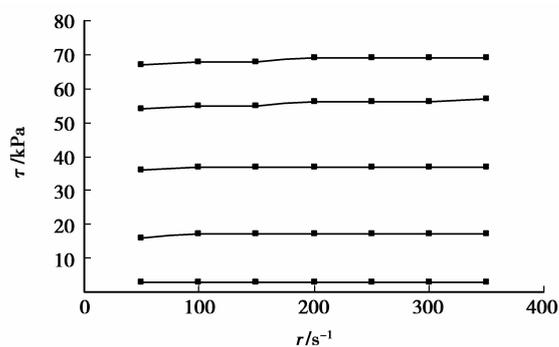
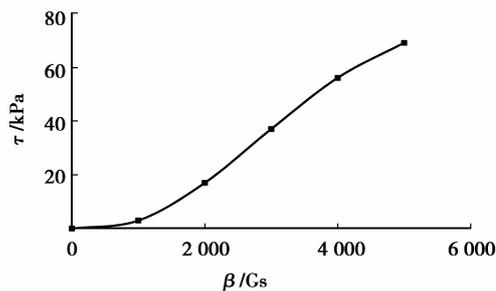


图 6 磁流变液磁化曲线

图 7 磁流变液 $\tau-\gamma$ 曲线图 8 磁流变液 $\tau-\beta$ 曲线($\gamma=200/\text{s}$)

同时,为考查该磁流变液的摩擦稳定性,测试了其摩擦学性能,该磁流变液摩擦系数为 0.054 , 1 h 长磨的摩擦系数为 0.066 ,均低于采用非氮化铁粉配制的磁流变液样品的摩擦系数 0.098 和 1 h 长磨摩擦系数 0.097 ,磨斑直径得到明显改善,可以看出,氮化后悬浮相表面硬度和润滑性能得到明显提高。

黏度温度稳定性能是磁流变液的主要性能之一,为分析该磁流变液的黏度温度稳定性能,将该磁流变液样品在不同温度下保温 30 min 后测试其在黏度,并绘制成黏温曲线图,结果如图9所示。由图9可见,在 $-40\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$,随着温度升高,磁流变液的黏度急剧降低,这是受载液的影响,当温度升高时,载液的分子热运动加剧,分子间吸引力与内摩擦力减小,剪切变形产生的剪切应力相应减小,从而使黏度降低,温度越高,黏度越低。磁流变液在该温度范围内,黏度随温度的变化是可逆的,这样方便在制作器件时采取适当的温度补偿措施,如通过调整控制磁场的电流大小加以补偿,可以消除温度对阻尼器的不利影响,可通过控制电流来补偿温度的影响

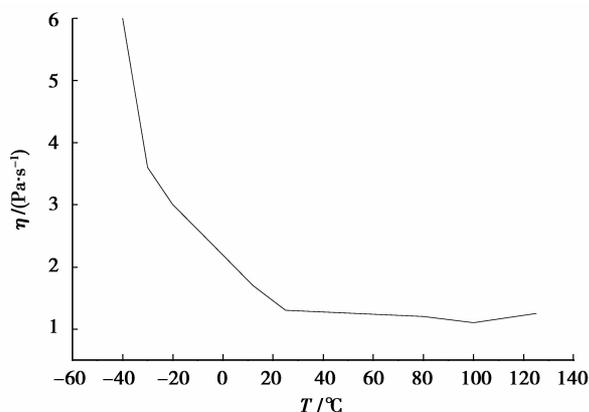


图9 磁流变液黏度-温度曲线

也使磁流变器件相对于普通液压器件具有明显优势,普通器件温度影响不易消除^[16]。从图9中同时可以看到,在器件平时的工作温度段(20~100℃),磁流变液黏度非常稳定,随温度变化呈一近似水平线,略向下倾斜,这是由于磁流变液使用的载液具有良好的黏度温度稳定特性。需指出的是,当温度升高到120℃以上时,磁流变液黏度没有继续降低,反而略微上升,这与载液的黏度温度特性相反,这是由于磁流变液中触变剂在较低温度时虽然分散均匀,但并未完全膨化,在温度升高到120℃左右时,触变剂急剧膨化,形成空间网络结构,导致磁流变液黏度上升。

2.4 高稳定磁流变液阻尼器温度特性

为考核磁流变液的应用稳定性能,用该磁流变液研制了磁流变阻尼器,测试不同温度对阻尼器输出阻尼力的影响,该磁流变阻尼器为典型的双出杆式。

试验通过阻尼器台架进行,主要测试在-40~125℃温度范围内,磁流变阻尼器施加0、0.5、1 A控制电流时最大阻尼力的变化情况,结果如图10所示。

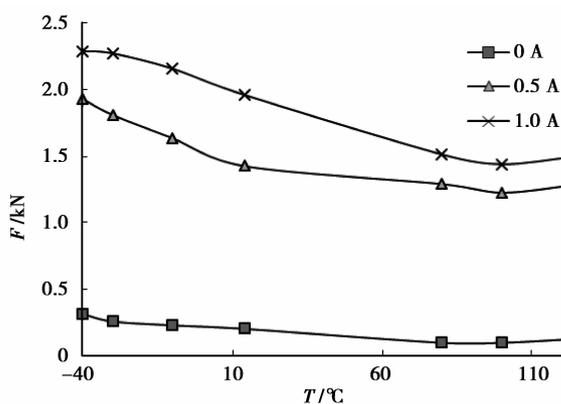


图10 阻尼器最大阻尼力-温度曲线

试验结果表明:温度对磁流变阻尼器最大阻尼力影响较为明显,特别是在低温段,温度的升高使磁流变液黏度急剧降低,从而导致阻尼器输出阻尼力的降低。在磁流变液黏度温度特性较为稳定的中温段,最大阻尼力变化就较为平缓。值得注意的是,温度对最大阻尼力的影响在阻尼器施加不同控制电流时并不完全相同。在控制电流为0 A时,阻尼器最大阻尼力在-40℃至100℃范围内衰减0.2 kN,衰减率约为70%,在相同温度范围内施加0.5 A和1 A时的最大阻尼力分别衰减0.7 kN、0.75 kN,衰减率分别为36%、37%。磁流变阻尼器在施加控制电流时的阻尼力温度衰减率要大于未施加电流时的衰减率,这种现象可用磁流变阻尼器双黏性滞回本构模型来解释。

根据该模型,一般磁流变阻尼器的剪切应力可以用下式^[17]表示:

$$\tau = \tau_y(H) \operatorname{sgn}(du/dy) + \eta(du/dy)^n, \quad (1)$$

式中: τ_y 为磁流变液屈服剪应力,与磁场强度 H 有关; du/dy 为磁流变液剪切应变率; η 为磁流变液的表现黏度; n 为磁流变液的流动特性指数,其值越大,磁流变液在阻尼通道中的流动峰值速度越低。

磁流变阻尼器在未施加控制电流时,其工作原理与普通阻尼器相似,阻尼力主要由磁流变液黏滞阻力产生,磁流变液黏度对阻尼力有决定性影响,因此温度对阻尼力影响非常明显。但当阻尼器施加控制电流时,磁流变液磁滞剪切阻力是阻尼力的主要来源,其远大于磁流变液本身黏滞所形成的阻尼力,磁滞剪切阻力与颗粒磁性能有关,受温度影响较小,所以温度对阻尼力的影响率也相对下降。值得注意的是,在20~125℃范围内,磁流变阻尼器由于采用了高稳定磁流变液,阻尼力衰减率仅为14.3%,具有较高的稳定性能。在温度超过120℃时,由于磁流变液中触变剂的膨化,使磁流变液黏度略微上升,导致磁流变阻尼力有所升高,但升高趋势并不十分明显。

3 结论

1)通过悬浮相铁粉表面氮化,可在铁粉表面生成一氮化物薄层,在不降低磁性能的情况下明显改善铁粉抗氧化性能。

2)氮化后的磁流变液具有优良的磁性能、磁流变性能和抗沉降稳定性,并明显改善了磁流变液的摩擦学性能,降低磁流变液摩擦系数和磨斑直径,同时该磁流变液在常用温度范围内具有良好的温度稳

定性。

3)用该磁流变液灌装的阻尼器,在常用温度范围内阻尼力衰减仅 14.3%,具有较高的稳定性能。

参考文献:

- [1] Rabinow J. The magnetic fluid clutch [J]. AIEE Transactions, 1948, 67:1308-1315.
- [2] Carlson J D. Magnetorheological fluid actuators [J]. Adaptionics and Smart Structures, 1999;180-195.
- [3] Jeon D, Park C, Park K. Vibration suppression by controlling an MR damper [J]. International Journal of Modern Physics B, 1998, 13(14):853-860.
- [4] Housner G W, Bbergman L A, Caughey T K. Structural control: past, present and future [J]. Journal of Engineering Mechanics, 1997, 123(9):940-943.
- [5] Ashour O, Rogers C A. MRF: materials, characteristics and devices [J]. Intelligent Material Systems and Structure, 1996, 7:123-130.
- [6] Carlson J D. MR fluids and devices in the real world [J]. International Journal of Modern Physics B, 2005, 19(7):531-538.
- [7] 关新春, 欧进萍, 李金海. 磁流变液组分选择原则及其机理探讨 [J]. 化学物理学报, 2001, 14(5):592-596.
GUAN Xinchun, OU Jinping, LI Jinhai. The research on the principles of component of magnetorheological fluid selecting and its mechanism [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2001, 14(5):592-596.
- [8] 廖昌荣, 余森, 陈伟民, 等. 磁流变材料与磁流变阻尼器的潜在工程应用 [J]. 机械工程材料, 2001, 25(1):31-34.
LIAO Changrong, YU Miao, CHEN Weimin, et al. Magnetorheological materials and potential application of magnetorheological damping devices in engineering [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2001, 25(1):31-34.
- [9] Nagarajaiah S, Narasimhan S. Smart base-isolated benchmark Building. Part II: phase I sample controllers for linear isolation systems [J]. Structural Control and Health Monitoring, 2006, 13(2/3):589-604.
- [10] Sodeyama H, Suzuki K, Sunakoda K. Development of large capacity semi-active seismic damper using magneto-rheological fluid [J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2004, 126(1):105-109.
- [11] Zhang P, Liu Q, Tang L, et al. Synthesis and properties of practical MR fluid [C] // Proceedings of the Ninth International Conference -Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, 2004, Beijing China. Singapore: World Scientific Publication, 2005:94-99.
- [12] Pranoto T, Nagaya K, Hosoda A. Vibration suppression of plate using linear MR fluid passive damper [J]. Journal of Sound and Vibration, 2004, 276(3/5):919-932.
- [13] Lee D Y, Wereley N M. Analysis of electro and magneto-rheological flow mode dampers using Herschel-Bulkley model [C] // Proceedings of SPIE Conference on Smart Structures and Materials, March 6, 2000, Newport Beach, CA. [S. l.]: Damping and Isolation, 2000:244-253.
- [14] 秦北志, 杨李茗, 朱日宏, 等. 光学元件精密加工中的磁流变抛光技术工艺参数 [J]. 强激光与粒束, 2013, 25(9):2281-2286.
QIN Beizhi, YANG Liming, ZHU Rihong, et al. Polishing parameters of magnetorheological finishing for high precision optical components [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(9):2281-2286.
- [15] 张平, 刘奇, 唐龙, 等. 高性能磁流变液的稳定性及应用 [J]. 功能材料, 2010, 41(6):965-968.
ZHANG Ping, LIU Qi, TANG Long, et al. Stabilities and applications of magnetorheological fluids [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(6):965-968.
- [16] 张国贤, 吴白羽, 何青玮, 等. 温度变化对汽车减振器性能的影响 [J]. 振动、测试与诊断, 2003, 23(1):37-40.
ZHANG Guoxian, WU Baiyu, HE Qingwei, et al. Influence of temperature variation on the performance of vehicle shock absorber [J]. Journal of Vibration Measurement & Diagnosis, 2003, 23(1):37-40.
- [17] 鲁嘉, 张登友, 杨百炼, 等. 磁流变阻尼器的力学设计及试验研究 [J]. 功能材料, 2009, 40(5):742-744.
LU Jia, ZHANG Dengyou, YANG Bailian, et al. Mechanical design and experimental study on magnetorheological fluid dampers [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(5):742-744.

(编辑 王维朗)