

文章编号: 1000-324X(2008)04-0836-05

磁场中浆料粘度与内部结构的关系研究

彭晓领, 严 密, 罗 伟, 马天宇

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 当外磁场施加在由铁磁性 Ni 和非磁性 ZrO_2 粒子组成的浆料时, 浆料的粘度会明显增大. 实验采用磁场线圈、旋转粘度计和金相显微镜对磁场中 Ni/ ZrO_2 复合浆料的粘度与内部结构的关系进行了系统研究. 结果表明, 浆料粘度随着磁场强度和 Ni 含量的增加而增大. 当外磁场作用于浆料时, 浆料中会形成链状 Ni 团簇. 随着磁场强度的增加, Ni 团簇尺寸变大, 阻碍了粒子的自由运动, 因此粘度增加. 同样, 随着 Ni 含量的增大, 浆料中 Ni 团簇增多, 因此粘度增大.

关 键 词: 粘度; Ni 粒子; 链状团簇; 磁场; 功能梯度材料

中图分类号: TB39 **文献标识码:** A

Relation of Viscosity and Inner Structure of Suspension under Magnetic Field

PENG Xiao-Ling, YAN Mi, LUO Wei, MA Tian-Yu

(Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: When an external magnetic field was applied on the suspension composed of ferromagnetic Ni and nonmagnetic ZrO_2 particles, the viscosity of the suspension increased drastically. The relation of viscosity and inner structure of suspension was investigated by using magnetic coils, rotational viscometer and optical microscope. The results show that the viscosity increases with the magnetic field strength and Ni content increasing because of the formation of chain-like clusters in the suspension. As the magnetic field increases, Ni clusters become larger, which hinders the free move of particles, so the viscosity increases. Similarly, Ni clusters in the suspension increase with Ni content increasing, and hence the viscosity increases.

Key words: viscosity; magnetic particle; chain-like cluster; magnetic field; FGM

1 引言

功能梯度材料由于组成和结构的连续变化可以减小或消除由突变界面引发的各种应力, 使材料的物理和机械等性能连续变化, 具有均质和复层材料所不具备的许多优点, 因而引起国内外研究机构的广泛关注^[1-5]. 近来, 根据不同组分对外加磁场的不同响应特性, 我们采用粉浆浇铸法在磁场中制备了组成连续变化的 Ni- ZrO_2 功能梯度材料^[6].

采用该方法制备功能梯度材料时, 外加磁场用来控制磁性粒子的运动. 粘度是用来衡量流体流动

能力的参量^[7], 因此也可以用来衡量由磁性粒子和非磁性粒子组成的混合浆料的流动性. 一般说来, 磁性液体的粘度随着外加磁场的增大而增大^[8-13]. 但是, 粘度的增大会阻碍浆料中磁性粒子的自由移动, 对功能梯度材料的制备不利. 因此, 研究磁场下由磁性粒子和非磁性粒子组成的复合浆料粘度的变化, 对制备功能梯度材料具有重要的指导意义. 本工作中, 采用 Ni 和 ZrO_2 粒子作为磁性和非磁性组元制备功能梯度材料, 系统研究了磁场中浆料的粘度与浆料的内部结构之间的关系.

收稿日期: 2007-08-31, 收到修改稿日期: 2007-10-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50471041); 高等学校博士学科点专项科研基金 (2004335046); 新世纪优秀人才支持计划 (05-0526); 教育部创新团队项目 (IRT0651)

作者简介: 彭晓领 (1981-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 严 密, 教授. E-mail: mse_yanmi@ dial.zju.edu.cn

2 实验过程

铁磁性组元为 Ni 粉, 平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$; 非磁性组元为 YSZ-F-DM-3.0 部分稳定 ZrO_2 粉, 平均粒径为 $0.75\mu\text{m}$; 分散剂为聚乙烯吡咯烷酮 (PVP). ZrO_2 和 Ni 粉在行星式球磨机中分别球磨 6h. 其中, PVP 在 ZrO_2 和 Ni 浆料中的含量分别为 0.7wt% 和 1.2wt%. 然后, 将两种浆料混合球磨 6h, 得到弥散分布的复合浆料. 浆料的固相含量始终控制在 20vol%.

采用 NDJ-1 型旋转粘度计来测量磁场下复合浆料的粘度. 图 1 给出了粘度测量装置的示意图. 磁场由两个大小相等的线圈组成的亥姆赫兹线圈对产生. 线圈的内外径分别为 0.10 和 0.23m, 轴向间距为 0.11m. 该亥姆赫兹线圈对可以在较大区域内产生均匀的磁场. 图 2 为亥姆赫兹线圈对沿轴线方向的磁场分布. 可以看出, 该线圈对沿轴向在 8cm 的范围内产生近似均匀的磁场. 旋转粘度计的转子在线圈内部平行于磁场方向放置.

将浆料注入模具 ($\Phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$) 中, 在均匀磁场中取向成型. 然后将样品在 60°C 的烘箱中干燥 48h. 干燥后的样品在 VSF-120/150 型真空高温烧结炉中烧结. 具体烧结过程为: 当炉体内气压降到 10Pa 以下时, 从室温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 350°C , 再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 500°C , 保温 1h, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 1350°C , 保温 5h, 随炉冷却至室温.

将烧结后的样品沿磁场方向切开, 抛光截面. 使用荷兰 FEI 公司 SIRION 场发射扫描电镜配置的能谱仪 (EDAX) 确定样品中元素分布; 使用奥地利

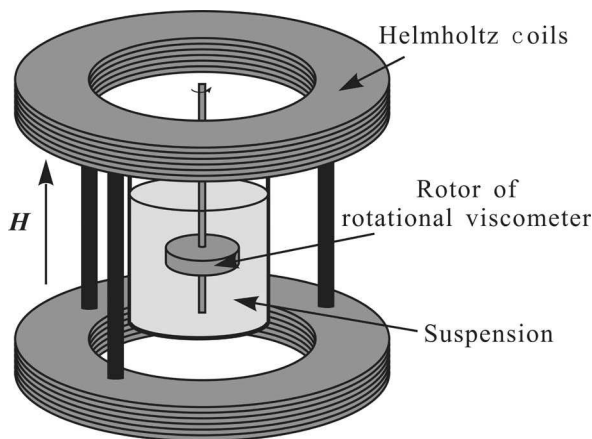


图 1 测试浆料粘度装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration for the viscosity measurement under magnetic field generated by a helmholtz coil system

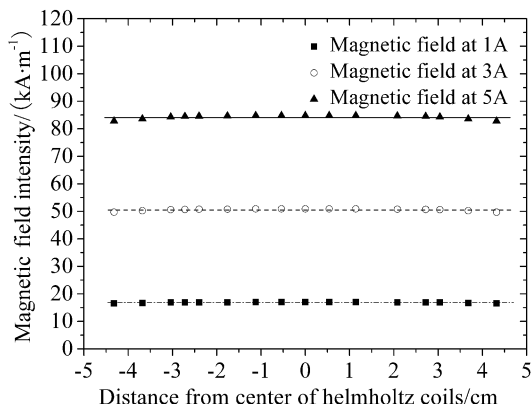


图 2 磁场沿线圈轴线方向的分布

Fig. 2 Variations of magnetic field intensity along the coil axis with a current of 1A, 3A, 5A, respectively

Reichert 公司 MeF-3 型光学金相显微镜观察样品的显微组织.

3 结果

图 3 为不同磁场下浆料的粘度随 Ni 含量变化的关系曲线. 浆料的固相含量为 20vol%, Ni 在固相中的含量分别为 0、1wt%、2wt% 和 5vol%. 旋转粘度计的转速为 12r/min. 从图 3 中可以看出, 外加磁场为零时, 浆料的粘度保持不变; 当外加磁场不为零时, 浆料的粘度随着 Ni 含量的增加而增大. 当浆料中不含 Ni 粒子时, 浆料的粘度几乎不随磁场变化. 这说明, 磁场中浆料的粘度对 Ni 的含量非常敏感.

图 4 为 2vol%Ni 含量的浆料粘度随磁场强度变化的关系曲线. 可以看出, 当磁场增大时, 浆料粘度迅速增大. 此外, 还发现在相同磁场下浆料粘度

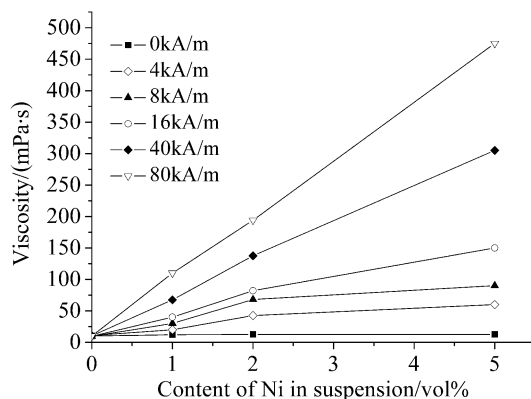


图 3 20% 固相含量浆料的粘度在不同磁场下随 Ni 含量变化的关系曲线

Fig. 3 Viscosity variation of the 20vol% solid content suspension with the content of Ni under different magnetic fields

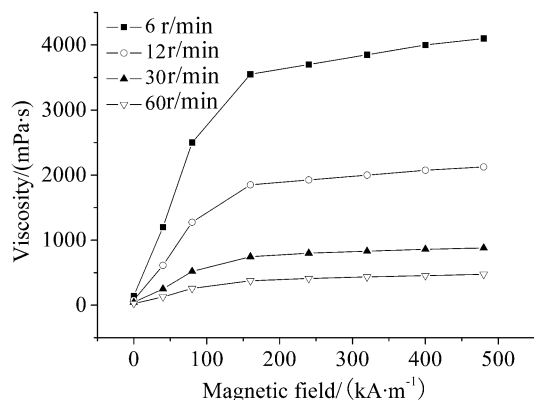


图4 不同转速下浆料粘度随外磁场变化的关系曲线

Fig. 4 Viscosity variation of the suspension composed of 2vol% Ni in solid phase as a function of field at different rotational speed

随着转子转速的增大而降低. 这是似塑性流体典型的剪切变稀特征.

图5为不同磁场下制备的2vol% Ni含量样品的显微结构, 磁场大小分别为0, 16, 40, 80 kA/m. 经EDAX分析, 亮点为Ni颗粒, 呈暗色的为ZrO₂基体. 可以看出, 在未施加磁场条件下制备得到的样品中, Ni颗粒均匀分布在ZrO₂基体相中, 如图5(a)所示; 而在施加磁场条件下制备得到的样品, Ni颗粒沿着磁场方向形成了链状团簇, 并且

随着磁场强度的增大样品中Ni的链状团簇越来越明显, 如图5(b)~(d)所示.

图6为80kA/m磁场下不同Ni含量样品的显微结构, Ni含量分别为0、1vol%、2vol%和5vol%. 可以看出, 在不含Ni的样品中, ZrO₂结构分布均匀, 不存在各向异性; 在含有Ni的样品中, Ni粒子以链状团簇的形式存在. 并且随着Ni含量的增加, 样品中Ni团簇越来越明显, 越来越多.

4 讨论

从图3和图4可以看出, 浆料在磁场中粘度的增大主要是由磁化的Ni粒子引起的. 磁场中Ni粒子被磁化, 并且粒子磁矩平行外磁场方向. 当浆料流动时, 粒子发生转动, 粒子磁矩偏离外磁场方向. 这样, 外磁场对Ni粒子存在一个附加的磁转矩作用, 因此阻碍了Ni粒子的自由转动, 从而导致浆料粘度的增大.

在磁性液体中粒子转动模型的基础上, Shliomis^[14]提出了垂直于外磁场方向旋转粘度的公式. 根据Shliomis公式, 实验中浆料粘度的增大不会超过0.6%. 比较图3和图4的试验数据可以发现, Shliomis理论与本试验数据存在巨大差异, 很

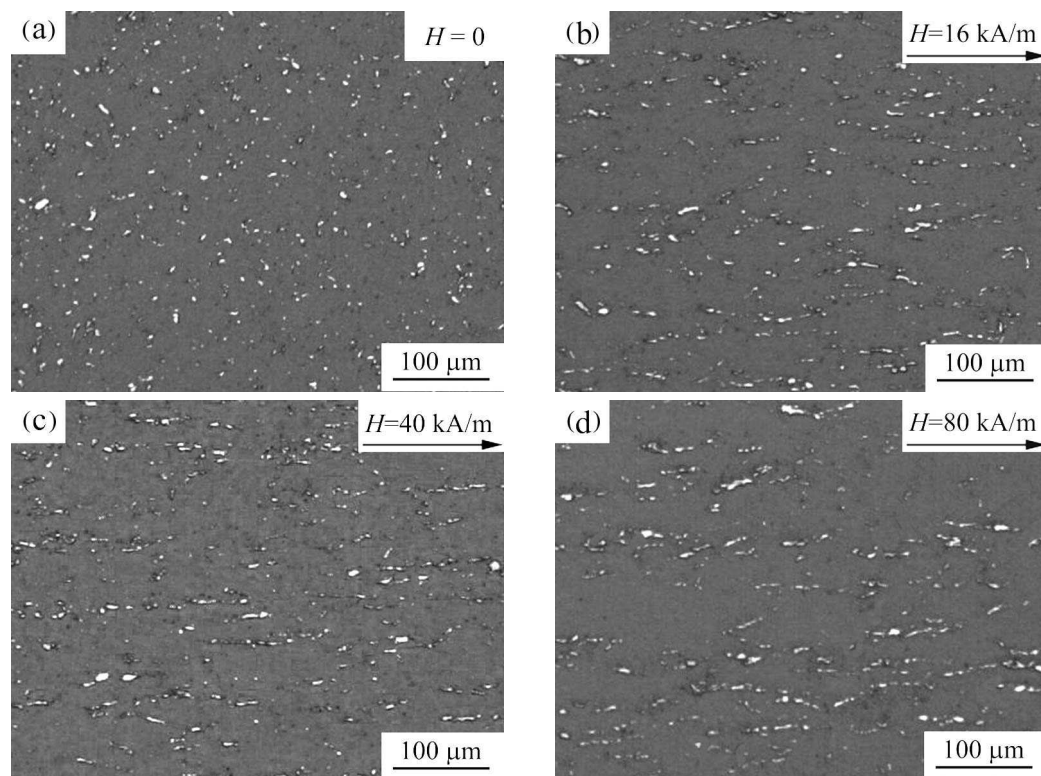


图5 不同磁场强度下2vol%Ni含量样品的显微结构照片

Fig. 5 Structures of samples with 2vol% Ni content under different magnetic fields

(a) $H=0$; (b) $H=16\text{ kA/m}$; (c) $H=40\text{ kA/m}$; (d) $H=80\text{ kA/m}$

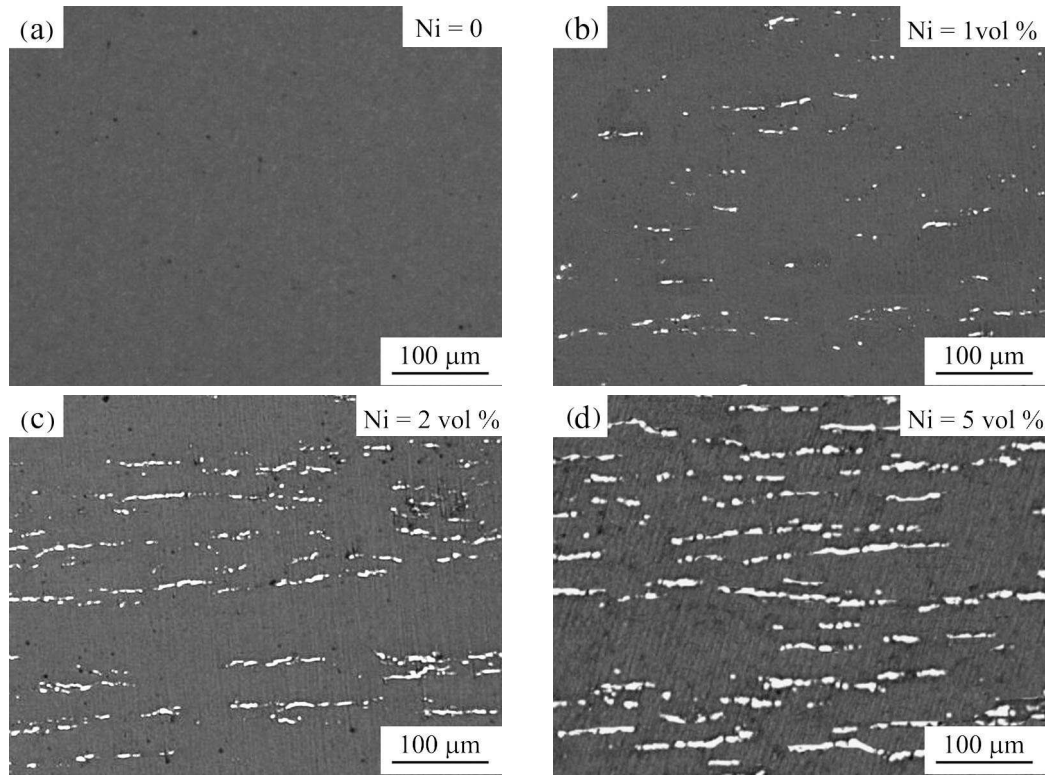


图 6 80kA/m 磁场下不同 Ni 含量样品的显微结构照片

Fig. 6 Structures of samples with different Ni contents under 80kA/m magnetic field

(a) Ni=0; (b) Ni=1vol%; (c) Ni=2vol%; (d) Ni=5vol%

显然简单的磁场阻碍粒子自由转动模型不能解释磁场下粘度的增大。

在无外加磁场的情况下, 浆料中的 Ni 和 ZrO_2 粒子具有热振动能 E_T 、重力势能 E_g 、范德瓦尔斯相互作用能和布朗运动能。由于高分子化合物 PVP 的加入, 粒子的重力势能被抵消, Ni 和 ZrO_2 粒子均匀弥散地分布在浆料中^[6]。当施加外磁场时, Ni 粒子被磁化, 粒子磁矩平行于外磁场方向。因此 Ni 粒子具有新的磁能, 其中包括 Ni 粒子与磁场间的相互作用能 E_{d-f} 和 Ni 粒子与 Ni 粒子之间的相互作用能 E_{d-d} 。对于非磁性 ZrO_2 粒子而言, 磁场不会改变粒子的能量。上述几种能量可表示为^[15]:

$$E_T = kT \quad (1)$$

$$E_{d-f} = \mu_0 M H V \quad (2)$$

$$E_{d-d} = \frac{\mu_0 (M_i V_i)(M_j V_j)}{4\pi r^3} [\vec{d}_i \cdot \vec{d}_j - 3(\vec{d}_i \cdot \vec{r})(\vec{d}_j \cdot \vec{r})] \quad (3)$$

式中, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, V 为粒子体积, μ_0 为真空磁导率, M 为磁化强度, H 为磁场强度, r 为磁性粒子之间的距离, \vec{d} 为粒子磁矩的方向矢量, \vec{r} 为两粒子之间的位置矢量。在本实验条件下, 取参数如下: $k=1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$,

$T=298\text{K}$, $r = d = 1.2 \mu\text{m}$, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H} \cdot \text{m}$, $M = 4.9 \times 10^5 \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 以及 $H = 1.6 \times 10^5 \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 。将上述参数带入式 (1)~(3) 中, 得出 $E_T = 4.14 \times 10^{-21} \text{J}$, $E_{d-f} = 8.91 \times 10^{-14} \text{J}$ 以及 $E_{d-d} = 2.27 \times 10^{-14} \text{J}$ 。可以发现, 相比磁能 E_{d-f} 和 E_{d-d} 而言, 粒子的热振动能 E_T 非常小。因此, 在磁场作用下, 浆料中磁性粒子的热振动能可忽略不计。

同样, 由于 Ni 粒子尺寸较大, 相比较磁能而言, 范德瓦尔斯相互作用能和布朗运动能要小得多, 因此可以忽略不计。因此磁场中浆料里磁性粒子的状态主要由磁能控制。当两个磁性粒子碰到一起后, 就不会再分开。这种浆料在磁场中是不稳定的, 磁性粒子易于形成团簇。即使除去外磁场, 浆料也不会回到初始状态。

但是, 当磁场作用在浆料上时, ZrO_2 粒子的能量不会改变, 因此粒子的状态不会受磁场影响。当磁场作用在不含 Ni 粒子的浆料上时, 浆料的粘度不会改变, 如图 3 所示。因此, Ni 和 ZrO_2 粒子组成的复合浆料在磁场中粘度的增大主要是由 Ni 粒子引起的。

从图 5 和图 6 中可以看出, 磁场下浆料中形成了链状粒子团簇。这种链状团簇与周围浆料结构

差别很大, 因此相互之间速度差异较大, 对浆料流动的阻碍较大. 所以, 图 3 和图 4 中磁场下含 Ni 浆料的粘度增大主要是由浆料中的链状粒子团簇引起的. 随着磁场强度的增大, 浆料中的 Ni 团簇越来越明显, 尺寸越来越大, 因此浆料粘度增大. 同样, 随着 Ni 含量的增加, 浆料中 Ni 团簇增多, 因此浆料粘度增大. 此外, 浆料的剪切变稀行为很大程度上是由高转速下浆料中的 Ni 团簇的变形或破坏引起的.

5 结论

1. Ni 和 ZrO_2 复合浆料粘度随着磁场的增大和 Ni 含量的增加而增大, 这主要是由浆料中被磁化的 Ni 粒子引起的.

2. 实验测得的粘度变化与 Shliomis 理论预测差别很大, 主要是由于浆料中 Ni 粒子之间存在强烈的相互作用, 从而形成了链状 Ni 团簇. 随着磁场强度的增大, Ni 团簇尺寸变大, 因此浆料粘度增大; 随着 Ni 含量增多, Ni 团簇增多, 因此浆料粘度增大.

参考文献

[1] Turner A P F. *Science*, 2000, **290** (17): 1315–1317.

- [2] Yin J S, Wang Z L. *Nanostruct. Mater.*, 1999, **11**: 845–852.
- [3] Chapman J N. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1997, **175** (1–2): 113–114.
- [4] Fujita T, Mamiya M. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1987, **65** (2–3): 207–210.
- [5] Warren A P, Hobby P C, Coverdale G N, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, **155** (1–3): 117–119.
- [6] 师伟堂, 彭晓领, 马天宇, 等 (SHI Wei-Tang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (6): 1183–1186.
- [7] Pouilloux L, Kaminski E, Labrosse S. *Geophys. J. Int.*, 2007, **170** (2): 876–885.
- [8] Odenbach S, Störk H. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, **183** (1–2): 188–194.
- [9] Embs J, Müller H W, Wagner C, *et al.* *Phys. Rev. E*, 1999, **61** (3): 2196–2199.
- [10] Felderhof B U. *Phys. Rev. E*, 2000, **62** (3): 3848–3854.
- [11] Auernhammer G K, Collin D, Martinoty P. *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**: 204907.
- [12] Haik Y, Pai V, Chen C J. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, **225** (1–2): 180–186.
- [13] Iusan V, Buioca C D, Hadgia S. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **201** (1–3): 38–40.
- [14] Shliomis M. *Phys. JEPT*, 1972, **34**: 1291–1294.
- [15] Rosenzweig R E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1985. 15–17.