

文章编号: 1000-324X(2003)06-1345-06

氮化铁磁流体的制备

李学慧¹, 安 宏¹, 齐 锐¹, 张秀玲¹, 刘中凡¹, 刘宗明²

(1. 大连大学物理系, 大连 116622; 2. 大连理工大学化工学院, 大连 116012)

摘 要: 对以气相液相反应法制备氮化铁磁流体进行了探索, 并摸索到制备氮化铁磁流体的工艺流程, 所研制的氮化铁磁流体磁饱和强度达到 0.05T(浓缩前), 并将其应用在静态密封上, 成功地研制出磁流体密封安全阀。

关 键 词: 氮化铁磁流体; 纳米微粒; 磁饱和强度

中图分类号: TM271 **文献标识码:** A

1 引言

磁流体(亦称磁性液体)是 60 年代中期首先由英国研制成功并被 NASA(美国宇航局)宇航计划所采纳^[1]。所谓磁流体, 是由表面活性剂包覆的, 直径约 10nm 的单畴磁性纳米微粒均匀分散在载液中形成的胶体溶液, 是一种功能材料, 既具有液体的流动性, 又具有超顺磁性, 表观上没有磁吸引能力, 但在磁场作用下, 就能呈现出许多固态磁性材料所不具备的奇异特性, 因此它在化工、机械、仪表、环保、医疗、导航、定位、密封等领域具有广泛的应用。国际上对磁流体的制备、性能和用途的研究, 已形成一门学科和特殊的技术门类^[2], 从 1977 年开始, 每三年定期召开一届国际磁流体会议, 第八届在罗马尼亚召开^[3], 第九届在德国召开, 第十届拟定在巴西召开^[11]。

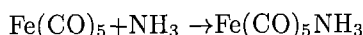
磁流体以磁粒子的种类划分为铁酸盐系、金属系和氮化铁系三类, 其中铁酸盐系磁流体磁饱和强度较低, 一般在 0.02~0.03T, 最高为 0.06T^[4]; 金属系磁流体虽然磁饱和强度可达 0.10T 以上, 但金属颗粒化学稳定性差, 为改善金属的化学稳定性, 90 年代初期由日本研制出氮化铁系磁流体, 其磁饱和强度为 0.23T(浓缩), 大约是铁酸盐系磁流体的 5 倍^[5]。

本文介绍在研制铁酸盐系磁流体^[6]基础上, 为提高磁流体的磁饱和强度, 采用气相液相反应法制备氮化铁系磁流体的工艺流程及其在静态密封领域的应用。

2 研制

2.1 反应机理

前期反应阶段, 温度控制在 90~100°C, 发生反应:

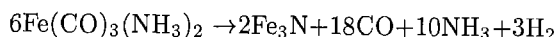
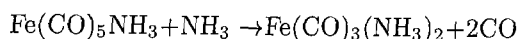


后期反应阶段, 温度控制在 185~200°C, 反应式:

收稿日期: 2002-10-18, 收到修改稿日期: 2002-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(50077002); 辽宁省基金(962053)

作者简介: 李学慧(1949-), 女, 教授. E-mail: lxh49@163.net



当温度超过 100°C, 还会发生如下副反应:

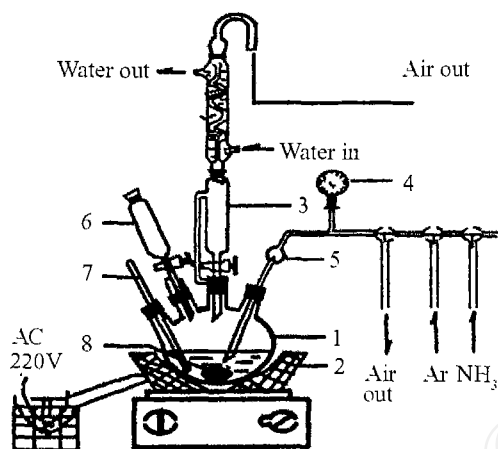
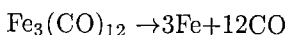
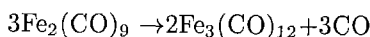
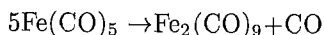


图 1 氮化铁磁流体合成装置示意图

Fig. 1 Apparatus of iron nitride magnetic fluid preparation

1. Flask with four necks; 2. Heated cover; 3. Vacuum pressure meter; 4. Fixed pressure funnel; 5. Coiled inner tube; 6. Dropping funnel; 7. Precision thermometer; 8. Magnetic shuttle

(3) 升温阶段

关闭 NH_3 气, 改变设定温度为 185°C, 此时反应液升温, 将前段反应中未反应的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 从反应液中汽化逐出, 经压力平衡管到达冷凝管, 在此处被冷凝液化的物料将流入恒压漏斗, 同产生的气体及剩余 NH_3 气一起排出。

(4) 后期反应阶段

在温度为 185°C 下搅拌 60min 进行后期反应, 将此时产生的气体排出。

(5) 冷却阶段

下移加热器, 改变设定温度为 90°C, 当反应液温度降为 140°C 时, 打开储存器的活塞, 使未反应的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 返回反应液中, 并促进反应液的冷却, 使温度降至为 90°C 并维持。

(2)~(5) 作为一个循环, 按此步骤进行数次循环, 直至全数反应。完成步骤 (5) 后, 冷却至室温, 停止通入 NH_3 气。

因此要在前期反应结束后, 将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 汽化逐出, 阻止副反应的发生。

2.2 反应步骤

氮化铁磁流体的研制分五个阶段 [5,7]:

(1) 准备阶段

将表面活性剂 PBSI(Polybuteny Succini Imide) 与溶剂混合, 待溶解后加入无水 NaSO_4 , 密闭静止 20h。将此溶液滴加到反应器中。Ar 气置换反应器后, 滴加一定量 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 用塞子封闭。对反应系统抽真空, 再通 Ar 气保护。

(2) 前期反应阶段

如图 1 所示。加热反应器并升温至 90°C, 通入一定流量的 NH_3 气, 恒温搅拌 60min 进行前期反应。反应生成的气体通过压力平衡管, 冷凝管及接管排出, 其中一部分 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和溶剂蒸汽经冷凝管时被冷凝, 打开活塞, 使其返回反应器。

3 检测结果

采用 TEM、VSM 等仪器对氮化铁磁流体中磁性颗粒的相结构、粒度及其分布、磁饱和和强度等进行了测定, 磁性粒子中绝大部分是氮化铁系纳米级粒子, 分布比较均匀, 其磁

饱和强度(无浓缩)如表 1 和图 2 所示.

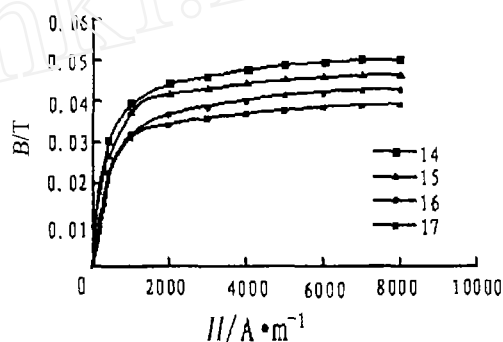
在相同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 反应量与煤油比例制备氮化铁磁流体条件下, 样品 14 和 16 的磁饱和强度与文献 [5] 基本一致.

表 1 不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 反应量制备氮化铁磁流体的结果

Table 1 Results of Different reaction quantities of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in the preparation of magnetic fluid

Experimental code	14	15	16	17
Quantity of $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{g}$	40	50	60	70
Fluid of $\text{NH}_3/\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	300	300	300	300
Kerosene/g	25	25	25	25
Surfactant/g	5	5	5	5
Times of recycling	4	8	11	13
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9984	1.0122	1.0314	1.0987
Magnetic saturation/T	0.037	0.041	0.045	0.051

由表 1 和图 2 可知, 随着 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 反应量的增加, 磁饱和强度也随之增加, 当 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 反应量达到 70g 时, 磁饱和强度达到 0.05T(浓缩前)以上, 所以可通过增加 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 反应量或者浓缩磁流体的办法获得较高磁饱和强度的磁流体.



4 分析和讨论

磁饱和强度(比磁化强度)是界定磁流体的重要参数, 在实验中以此为指标摸索最佳工艺参数.

4.1 反应温度的影响

由表 2 可知, 前期反应温度在 90°C 时, 比磁化强度最高. 由表 3 可知, 后期反应温度在 180°C 时, 比磁化强度最高.

图 2 比磁化强度曲线

Fig. 2 Specific magnetization intensity curve

表 2 前期反应温度

Table 2 Temperature of former reactions

Former temperature/ $^\circ\text{C}$	Reaction quantity of $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{g}$	Specific magnetization intensity/ $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$
70	10	1.24
80	10	1.71
90	10	2.49

表 3 后期反应温度
Table 3 Temperature of later reactions

Later temperature/°C	Reaction quantity of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /g	Specific magnetization intensity/ $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$
150	20	0.46
160	20	1.50
170	20	3.55
180	20	5.34

4.2 反应时间的影响

每次循环反应时间的长短直接决定磁流体生成的效率, 因此要固定前后期反应温度 (90/180°C), 从表 4 的实验结果可以看出, 在前后反应时间为 60min 时, 比磁化强度最高.

表 4 反应时间
Table 4 Time of reaction

Former (Later) time/min	Reaction quantity of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /g	Specific magnetization intensity/ $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$
15	25	4.40
30	25	6.38
60	25	9.24

表 5 NH_3 流量
Table 5 Fluid of NH_3

Code	Fluid of NH_3 / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Production of partials/g	Ratio of transferring/%
0404	600	7.55	20.33
0411	300	6.92	18.77

4.3 NH_3 流量的影响

在反应过程中, 为了使 Fe 晶核与 NH_3 形成大量的中间活化体, 或者有更多的 NH_3 直接裂解生成氮化铁, 一般采用过量的 NH_3 进行反应. 这一点在表 5 中也得以证实.

随着 NH_3 流量的增加, 粒子产量和转化率也增加, 但磁性颗粒也由单一的 $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ 过度为 $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ 和 Fe_xN 双相, 文献 [8] 表明, Fe_xN 当 $2 < x \leq 8$ 时磁性强, 随着 x 的增大磁饱和强度反而减小. 因此 NH_3 的流量既要过量, 也要控制适当, 其最佳流量依然在摸索中.

4.4 氧气对反应的影响

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的性质极为活跃, 常温下能发生氧化反应, 生成铁的氧化物, 所以在制备过程中, 反应系统尽量除去空气, 我们采取先抽真空, 然后通 Ar 气保护.

4.5 水对反应的影响

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的比重为 1.46, 虽性质活跃, 但常温下对水是稳定的, 因此用水覆盖 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 以隔绝空气, 但当温度升高时, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 就可以与水发生氧化反应, 生成铁的氧化物, 我们在制备过程中, 所有反应仪器都进行干燥处理; 反应溶液加入无水 Na_2SO_4 密闭静置 20h; NH_3 气瓶出口设置 NaOH 干燥管等以保证反应系统绝对干燥.

综上所述, 制备高饱和磁化强度氮化铁磁流体的最佳工艺参数前期反应温度应控制在 90°C ; 后期反应温度应控制在 180°C , 氨气流量控制在 $300\text{mL}/\text{min}$; 前后反应时间为 1h . 除此之外, 所有的反应仪器、反应的溶液、所涉及的装置均要进行干燥处理和惰气保护.

5 改进

5.1 实验装置的改进

反应过程中, 按文献 [5,7] 要求, 反应器必须密封. 而现有反应器装置均为机械搅拌, 转动轴处的密封问题至今没有很好解决, 我们设计并加工一套新的磁力搅拌恒温装置 (已申请专利), 如图 1 所示, 取得了非常好的密封和搅拌效果.

5.2 表面活性剂的替换

磁性粒子能否均匀的分散在某种载液并构成长期稳定的磁流体, 选择适宜的表面活性剂是决定性的因素, 表面活性剂的特殊功能在于它既能适应于一定的载液性质, 又能适应于一定粒子的界面要求^[9,10]. 制备氮化铁磁流体所需表面活性剂 PBSI 的名称为 *N*-四乙撑五胺-聚丁烯琥珀亚胺, 是一种润滑油添加剂 (日本制造). 目前在磁流体密封安全阀^[11]上使用的氮化铁磁流体采用的是新研制的专用表面活性剂, 与日本 PBSI 相比较, 其比磁化强度曲线基本相同.

6 应用和展望

利用磁流体被磁场吸附的原理, 我们将自制的氮化铁磁流体应用在静态密封上. 根据现有弹簧安全阀的固有缺陷, 重新设计特殊磁路, 由电磁铁在密封腔端面 and 上盖相接触的间隙中建立起足够大的磁感应强度, 磁场力紧紧吸附住充满其间隙的磁流体, 形成液体“O”型密封环, 将密封腔内介质与腔外隔绝, 严格保持密封状态. 成功的研制出“磁流体密封安全阀”, 获得国家专利, 通过了专家鉴定.

我们对研制的样机进行了开启压力稳定性、可靠性、密封性能的测试, 其特点如下:

(1) 密封性能好

克服了弹簧式安全阀开启前和关闭后的泄漏问题. 磁流体密封安全阀的密封力是励磁电流的确定函数, 能够准确的调节和控制, 只要电流一定, 密封力就一定, 当介质压力大于此密封力时, 容器中介质就会迅速排放, 当介质压力低于密封力时, 上盖回落, 磁流体就会自动补充, 重新形成液体“O”形密封环, 被磁场力牢牢吸附在密封面的间隙处, 开启前后, 容器介质可做到零泄漏.

(2) 启闭压差小

当介质压力大于密封压力时, 上盖立即开启, 并达到最大升程, 迅速泄放; 当介质压力小于密封压力时, 上盖立即关闭, 反应迅速, 动作可靠.

(3) 密封面的加工精度低

弹簧式安全阀的阀座和阀盖的接触密封面要求平整光洁, 制造成本高, 而磁流体密封安全阀密封面与上盖的接触面, 只要求平整, 加工容易, 因为在接触面之间还要吸附磁流体, 磁流体作为密封介质, 一是具有一定的承压能力, 二是磁流体中的微小颗粒是纳米量级, 远小于接触面之间的凹凸间隙, 即磁流体可以弥合间隙, 起到密封作用.

总之, 磁流体的开发应用依赖于高性能、高稳定性、低成本磁流体的研制, 最近我们正

在进行等离子体制备氮化铁磁流体新工艺的基础研究, 预计随着磁流体性能的提高, 其用途将进一步扩展.

参考文献

- [1] 徐建平译. 润滑与密封. 1993, **2**: 62-68.
- [2] 许孙曲, 许菱. 磁性材料及器件. 1998, **29**: 33.
- [3] Fujita T. *J. Mag. Mag. Mat.*, 1999, **201**: 14-17.
- [4] 徐教仁, 刘思林, 腾荣厚. 金属学报, 1998, **34** (11): 1223-1226.
- [5] Nakatani Isal, Hijikata Masayuki, Kiyoshi Ozawa. *J. Mag. Mag. Mat.*, 1993, **122**: 10-14.
- [6] 李学慧, 吴业, 刘宗明. 化学世界, 1998, **39**: 15-17.
- [7] 矢部俊一. 特开平 5-101920, 1993. 137-141.
- [8] Terada N, Hoshi Y, Naoe M, *et al.* *IEEE Trans. Magn.*, 1984, **20**: 1451.
- [9] 康鸿业. 功能材料. 1993, **24** (5): 402-406.
- [10] 郭广生 (GUO Guang Sheng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(5): 921-925.
- [11] Li Xuehui, Zou Jibin, An Hong, *et al.* *J. Mag. Mag. Mat.*, 2002, **11**: 325; 330-332.

Preparation of Iron-Nitride Magnetic Fluid

LI Xue-Hui¹, AN Hong¹, QI Rui¹, ZHANG Xiu-Ling¹, LIU Zhong-Fan¹, LIU Zong-Ming²

(1. Department of Physics Dalian University, Dalian 116622, China; 2. The chemical college of Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The gas-liquid reaction method was used to prepare iron-nitride magnetic fluids, and the optimum conditions of preparation were found out. The specific magnetization intensity of iron-nitride magnetic fluid prepared reached 0.05T (before being condensed), and the iron-nitride magnetic fluids obtained were applied in static sealing valves made by our group.

Key words iron-nitride magnetic fluid; nanometer particle; magnetic saturation