

## 【制造技术】

TiO<sub>2</sub> 微粒及其电流变液的温度稳定性研究谭锁奎<sup>1,2</sup>, 宋晓平<sup>2</sup>, 郭红燕<sup>1</sup>, 纪松<sup>1</sup>, 赵红<sup>3</sup>(1. 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103; 2. 西安交通大学, 西安 710049;  
3. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**通过测试 TiO<sub>2</sub> 微粒在不同热处理和不同温度下的电流变液性能, 考察了热处理温度对 TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒乃至电流变液电流变性能的影响规律, 分析了电流变液沉降性能随温度的变化规律, 通过形貌观察佐证了温度对电流变液的影响规律。发现 TiO<sub>2</sub>/Urea 纳米核壳微粒电流变液随温度的提高其电流变液强度增大, 但存在一个临界温度值 60 ℃。

**关键词:**TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒; 电流变液; 温度稳定性

**中图分类号:**TQ138; TB383

**文献标识码:**A

**文章编号:**1006-0707(2010)11-0106-04

电流变液的温度稳定性直接影响着其性能以及其所应用的器件的工作环境。目前, 电流变液普遍存在温度稳定性差的缺点。温度对电流变效应以及电流变性能的影响因素较多, 诸如微粒本身的性能、包覆层的物性、基液的性质以及添加剂的性能等等, 其影响关系也相当复杂, 从而导致不同的电流变液对温度的依从性各异。例如, 有些电流变液的性能随温度升高而增大, 而另外一些则恰恰相反<sup>[1-3]</sup>, 还有的随温度变化不大, 这正是我们所追求的。温度对电流变效应的影响主要取决于温度对电流变液组分微粒的极化影响和温度对微粒热运动的影响。随着温度的升高, 电场诱导微粒极化的活化能将发生变化, 使微粒的极化能力发生变化, 从而使微粒电学性能发生变化。若利于微粒极化, 就提高电流变液的性能; 反之, 若不利于微粒极化, 则降低电流变液的性能。同时, 随温度的升高布朗热运动不利于微粒在电场下成链, 故电流变效应减弱, 漏电电流密度增大<sup>[4-5]</sup>。

## 1 试验方法

通过溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒, 按比例将一定质量的微粒与甲基硅油的复合基液配制成电流变液。电流变液性能由 NXS-11A 型旋转黏度计测试, 在高分辨率 TEM 上观察微粒核壳结构, 使用 FT-IR 进行微粒的官能团检测, 在 XRD 上对微粒进行晶液结构分析, 并在 ZSX-IL-LK200 型 Olympus 电磁流变液结构形态观察系统上观察微粒在电场下的成链状态及成链图。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 微粒的热处理及其电流变液性能

图 1 为 TiO<sub>2</sub>/Urea 核壳微粒经 120 ℃ 热处理后在 TEM 下的形貌。由图 1 可知, 微粒外层有约为 2 nm 厚的浅灰色涂层, 该涂层比较均匀地包覆在暗黑色微粒的 TiO<sub>2</sub> 表面, 核壳结构完整。

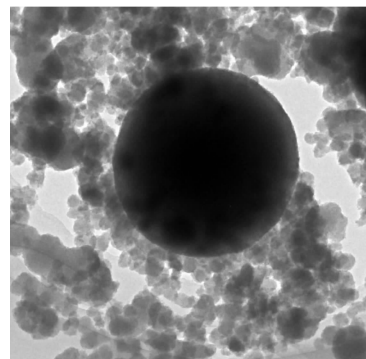


图 1 TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒的 TEM 形貌

图 2 为 TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒经过 120, 320, 500 ℃ 热处理后的 XRD 图谱。从图 2 中可以看出: 核壳微粒经 120 ℃ 烘干后, 没有出现钛氧化物相关衍射峰, 在衍射角 25° 附近呈现出很弱的非晶态峰, 表明该微粒包覆层为无定型态; 320 ℃ 处理后的 TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒中出现 TiO<sub>2</sub> 的尖峰, 说明加热前的包覆层含有 TiO<sub>2</sub> 成分, 在 320 ℃ 加热后无定形的 TiO<sub>2</sub> 转化为 TiO<sub>2</sub> 晶体; 而 500 ℃ 加热的 TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒出现更多更尖的钛氧化物的衍射峰, 表明 TiO<sub>2</sub> 在高温下发生了更多类型的

晶体转变。

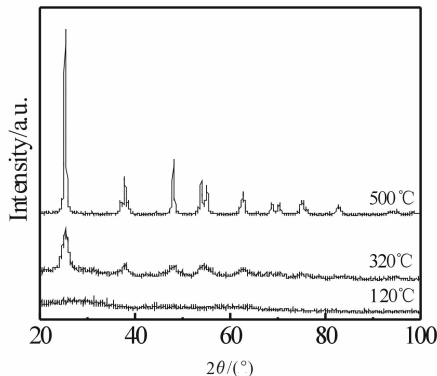


图2 经120,320,500 °C处理的微粒XRD图谱

图3为微粒经过120,320,500 °C热处理后的红外光谱检测图。从图3中可看出:120 °C热处理后的TiO<sub>2</sub>/Urea微粒在3 450,1 650,1 450 cm<sup>-1</sup>附近处出现了较强的O-H伸缩峰,特别是在3 450 cm<sup>-1</sup>和1 450 cm<sup>-1</sup>处,峰的强度很大,这与制备过程产生的Ti-OH有关。在580~660 cm<sup>-1</sup>处出现了相对较弱的Ti-O键峰,表明无定形的钛氧化物已经存在。TiO<sub>2</sub>/Urea微粒经120 °C烘干后,除了存在上述O-H峰外,还在2500~2900 cm<sup>-1</sup>出现了弱的C-H的伸缩峰,在1 500~1 560 cm<sup>-1</sup>附近出现了C=O的伸缩峰,表明微粒表面存在较多的极性基团,Urea已经成功地掺杂到微粒涂层内。经320 °C热处理的TiO<sub>2</sub>/Urea微粒与120 °C热处理的微粒相比,在相近位置处仅可见少量的O-H峰,O-H峰的位置宽度明显变窄,且峰的强度与120 °C加热的微粒相比有所降低,其中C-H和C=O峰消失,由此可见较高的热处理温度使得微粒表面的极性基团减少。经过500 °C加热的TiO<sub>2</sub>/Urea微粒的红外光谱显示无极性基团O-H峰,C-H峰和C=O特征峰存在,表明此时微粒表面极性基团已经脱附、消失。此外,随热处理温度的提高,核壳微粒在450~750 cm<sup>-1</sup>处Ti-O键振动峰愈来愈强,这说明钛氧化物已形成晶态,其结果与XRD衍射图谱相一致,故从另一方面也引证了相互的结论。

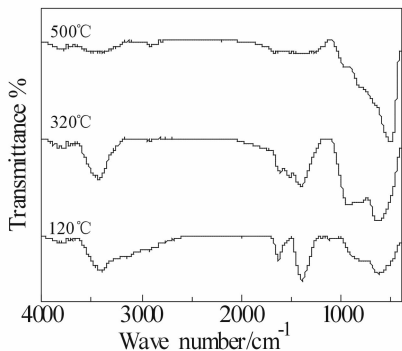


图3 120,320,500 °C热处理温度下TiO<sub>2</sub>/Urea微粒的FT-IR图

图4是TiO<sub>2</sub>/Urea微粒经120,320,500 °C热处理的电流变液在相同浓度、相同剪切速度条件下的剪切应力与所加载电场强度的关系。从图4可以看出,经120,320 °C热处理的TiO<sub>2</sub>/Urea微粒,随电场强度的增加其剪切应力呈线性增加。120 °C热处理的微粒电流变液在电场为4 kV/mm时的剪切应力达到60 kPa,是相同条件下320 °C处理的电流变液的10倍,比500 °C处理的电流变液强度高得更多。微粒经320 °C加热后的剪切强度降到7 kPa,而500 °C加热后剪切强度仅为2 kPa,故经过500 °C热处理的微粒其电流变强度很难看出其随所加电场的变化,基本均是2 kPa不变。可见,随热处理温度的提高,微粒电流变液强度降低。

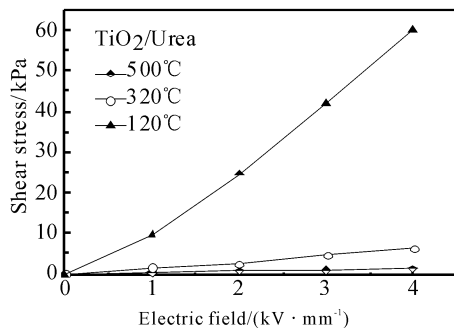


图4 120,320,500 °C热处理温度下微粒电流变液剪切应力与电场强度的关系

结合红外光谱分析发现:经过120 °C热处理的TiO<sub>2</sub>/Urea微粒,存在大量的O-H、C-H和C=O极性基团。当温度到320 °C时,极性基团大部分分解,微粒表面仅有少量的O-H基团,导致电流变效应大幅减弱,电流变强度较低。而经500 °C热处理后的极性基团已经全部分解,微粒表面极性基团消失,电流变强度最低,甚至低于Ni/TiO<sub>2</sub>电流变液。这主要是由于包覆层极性分子的物性不同所致。如Urea在高温下可进行缩合反应生成缩二脲、缩三脲和三聚氰酸,加热到160 °C分解,产生氨气同时变为氰酸,因此当加热温度超过150 °C以后,由于尿素分解而使其失去了极性分子(最主要的是C-H<sub>2</sub>、C-H<sub>3</sub>和O-H基团的消失,特别是O-H基团的消失),故其作用性能大幅降低。这一结果表明极性分子尿素可以显著提高TiO<sub>2</sub>/Urea核壳微粒的电流变性能,其增强电流变强度的原因是微粒表面产生的极性基团起了作用,但微粒的热处理温度和使用温度要合理,否则会严重影响其性能。

不同热处理温度对电流变性能具有不同影响。随温度的上升,薄膜表面的气孔和羟基基团逐步减少,将使其结构变得更加致密。从对应的XRD分析图谱上可以看出:随热处理温度的升高,复合粒子逐渐发生从非晶态向晶态的转变,在此过程中有新相的生成,而新相的出现,破坏了改性效

果,因而最终导致了其电流变效应的下降。

## 2.2 温度与电流变性能的关系

图5为TiO<sub>2</sub>/Urea微粒电流变液在不同温度下,不同剪切速率与剪切强度的关系。从图5可以看出:在20~120℃,随温度的升高,其剪切强度先降后升,60℃是其分界点,在60℃后随温度的升高剪切强度增加,但在80℃后增加幅度相对减小,而且这个规律对不同的剪切速率是相同的。在同样温度条件下,随剪切速率的增加剪切应力亦在增加。这主要是由于随着温度的变化,微粒的布朗运动也在变化,而且在不同温度下极性基团的活性也不同。随着温度的升高,相对来说电流变液密度减小,分子浓度降低,也使液体的介电常数降低;但同时温度升高,微粒活性增大,粒子间的感应偶极矩也会增大,电流变效应增强,出现随温度升高剪切强度增大的现象。可见,温度对电流变液性能的影响主要表现在随着温度的升高,一方面极化强度增强,电流变强度也增强;另一方面,极化速率变快,微粒的稳定性变差。当二者的相互作用达到一个动态平衡时,电流变液的剪切强度便达到此时的极值。

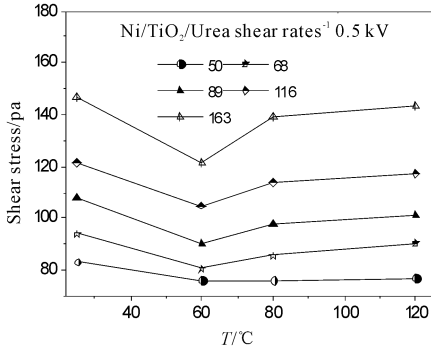


图5 温度与TiO<sub>2</sub>/Urea电流变液剪切强度的关系

## 2.3 不同温度下电流变液的形貌观察

温度的变化影响着电流变液的性能,从微观角度来说,就是温度的变化影响了电流变液微粒的成链状态。这是由于温度直接影响着微粒无规则热运动的强弱,从而影响了微粒电矩沿外场排列的有序程度,也影响着微粒链的多少、粗细乃至是否相互交织等状态。随温度的升高,流液产生体积膨胀,使得单位液积中导电粒子数下降,单位体积中成链粒子减少,微粒链相对就会细而少,直接导致强度降低;但同时随温度的升高,微粒活性的增强又会使微粒链变粗、变壮,使电流变液的强度增加,故最终的结果就是二者达到一定的平衡。

图6~图9分别为不同温度、不同电场对电流变液形貌的影响。可以看出:相同温度下随着外加电场的增加,电流

变微粒所形成的链逐步变多、变粗;随着温度的升高,TiO<sub>2</sub>/Urea微粒电流变液在相同电场作用下,在相同的放大倍数下,其形成的微粒柱逐渐增多和变粗,并可看出明显的交互作用。

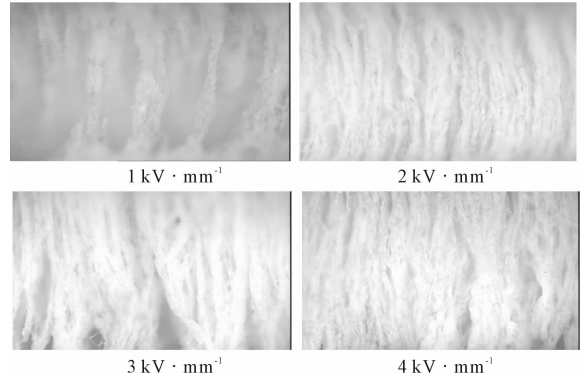


图6 20℃时TiO<sub>2</sub>/Urea微粒电流变液的形貌(×225)

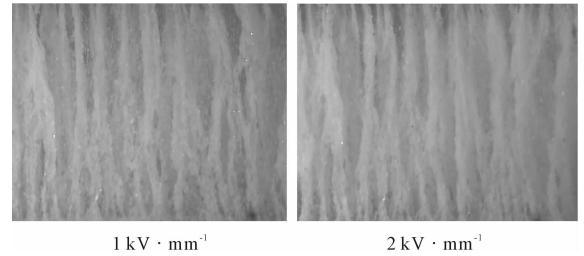


图7 60℃时TiO<sub>2</sub>/Urea微粒电流变液的形貌(×225)

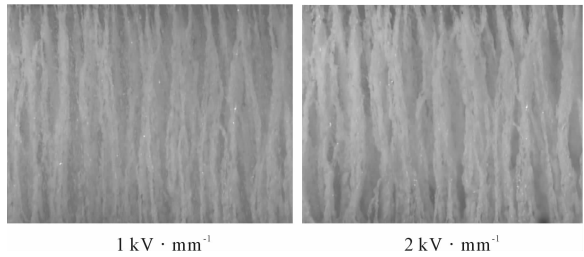


图8 80℃时TiO<sub>2</sub>/Urea微粒电流变液的形貌(×225)

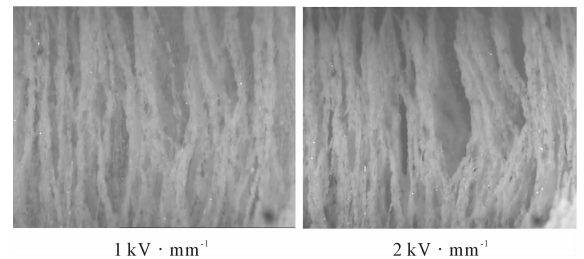


图9 150℃时TiO<sub>2</sub>/Urea微粒电流变液的形貌(×225)

## 2.4 不同温度下电流变液的沉降稳定性

不同温度下电流变液的沉降稳定性主要是指不同温度下保温处理一段时间后,电流液沉降性能的变化。通过研究温度对电流液静态屈服应力的影响,表明其在-40℃~150℃内受温度的影响很小。电流变液的温度稳定性还表现在高温后电流变液能否及时回复、能回复的状态以及回

复后的性能参数上。

在进行电流变液稳定性评价测试时,采用将盛有定量电流液的量筒静置或在一定温度下保温观察、测量的方法,观察电流变液的变化、是否有分层现象,有分层时量取上清液量,并通过计算来量化不同温度下的沉降率。其中,若均匀时电流变液量为  $a$ , 分层沉降后的电流变液量为  $b$ , 初始电流变液量为  $(a+b)$ , 则

沉降率 (%) = 上清液变化量  $\Delta L(a)$  / 总电流变液量  $L(a+b) \times 100\%$

温度稳定性在恒温烘箱中进行放置测试,在每个温度测点降温或升温到温后保温 0.5 h, 测试结果如图 10 所示。

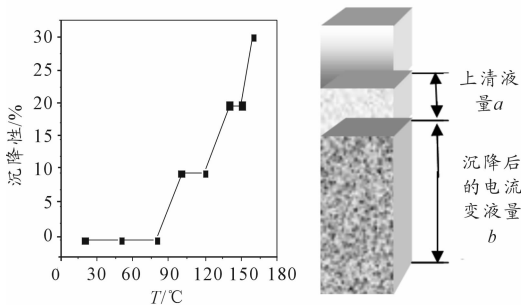


图 10 TiO<sub>2</sub>/Urea 电流变液的温度-沉降率分布

### 3 结论

1) 电流变液的微粒热处理有利于提高电流变液性能,

但处理温度要合理, TiO<sub>2</sub>/Urea 微粒的处理温度在 120 °C 为好。

2) TiO<sub>2</sub>/Urea 核壳微粒电流变液性能随温度升高增大, 但存在一临界值。

3) 在相同条件下, 一定的温度范围内, 随温度的升高, 其形成的微粒链逐渐增多、变粗, 并可看出明显的交互作用。

### 参考文献:

- [1] 叶子申, 田煌, 孟永刚, 等. 电场下电流变液静态以及流动和剪切状态的结构[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2005, 45(5): 622-625.
- [2] 乔荫颇, 尹剑波, 赵晓鹏. 表面改性纳米氧化钛的强电流变效应[J]. 材料研究学报, 2006, 20(4): 417-421.
- [3] 谭锁奎. Ni/TiO<sub>2</sub>/Urea 纳米核壳微粒电流变液的温度稳定性研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 133(3): 54-58.
- [4] Tam W Y, Yi G H, Wen W, et al. New electrorheological fluid: theory and experiment[J]. Phys. Rev. Lett, 1997, 78(15): 2987-2990.
- [5] Yin J B, Zhao X P. Temperature effect of rare earth-doped TiO<sub>2</sub> Electrorheological fluids[J]. Appl. Phys, 2001, 34(12): 2063.

(责任编辑 周江川)

(上接第 105 页)

- [7] 朱海静. 玻纤增强硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 62-64.
- [8] 任志刚, 楼梦麟, 田志敏. 聚氨酯泡沫复合夹层板抗爆特性分析[J]. 同济大学学报, 2003, 31(1): 6-10.
- [9] 刘元俊, 贺传兰, 邓建国, 等. 硬质聚氨酯泡沫塑料室内贮存老化机理研究[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 56-58.
- [10] 廖祖伟. 钢板-支撑钢筋-聚氨酯复合材料结构的性能及其在地下防护工程中的应用研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2007.

- [10] H J Rathbun, D D Radford, Z. Xue, et al. Performance of Metallic Honeycomb-core Sandwich Beams under Shock Loading[J]. International Journal of Solids and Structures, 2006, 43: 1746-1763.
- [11] Haydn N G Wadley, Kumar P Dharmasena, Doug T Queheillalt, et al. Dynamic Compression of Square Honeycomb Structures During Underwater Impulsive Loading[J]. Journal of Mechanics of Materials and structures, 2007, 10(2): 2025-2048.

(责任编辑 周江川)