

Ca-Ti-O 微粒的结构及其电流变液的性能研究

谭锁奎^{1,2}, 宋晓平², 郭红燕¹, 吴敏¹, 纪松¹, 赵红³, 陈子明¹

(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: 通过研究 Ca-Ti-O 电流变液的微粒结构、力学性能和在不同场强下的微粒链形貌, 掌握了 Ca-Ti-O 微粒电流变液的规律, 比较了不同剪切速率、不同浓度的电流变液性能的变化, 发现随剪切速率增大、浓度增大, 电流变液的剪切强度增加, 微粒浓度增加使微粒链变粗、变壮并出现微粒链交互。

关键词: 电流变液; Ca-Ti-O 微粒

中图分类号: TQ138; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1006-0707(2013)09-0125-04

Research on Microstructure and Properties of Ca-Ti-O Particles ER Fluid

TAN Suo-kui^{1,2}, SONG Xiao-ping², GUO Hong-yan¹,
WU Min¹, JI Song¹, ZHAO Hong³, CHEN Zi-ming¹

(1. Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, China;
2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. School of Materials Science
and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: This paper has researched the microstructure, mechanics properties and macrostructure under different electric field of Ca-Ti-O particles ER fluid. The law of Ca-Ti-O particles ER fluid has been given. It is found that urea modification has major effect on shear stress and chain of particles.

Key words: ER fluid; Ca-Ti-O particles

电流变液是由可极化的介电微粒弥散均匀分布于基液中形成的一种悬浮液^[1-5]。当对其施加外加电场时, 其电流变液的物理和力学性能瞬间变化, 当撤去电场以后, 它又可以在毫秒量级范围类回复到初始的悬浮液状态, 电流变体这种实时、可相互转换、持续、可控的变化特性在机械、航空航天、武器装备等领域的阻尼减振方面具有广阔的应用前景^[6-8]。目前, 电流变液的种类很多, 其中以极性分子修饰纳米级微粒的研究最多, Ca-Ti-O 基微粒电流变液为具有较高的电流变效应的电流变液的一种。本文通过研究 Ca-Ti-O 微粒的结构特性、电流变液性能以及在不同场强下微粒链的形貌, 掌握其规律, 为其应用奠定基础。

1 试验方法

Ca-Ti-O 微粒的制备工艺过程示意图如图 1 所示, 将

H₂O、Urea、Ca(NO₃)₂、C₂H₅OH 混合, 搅拌混合后得到 A 组分溶液, 将 C₂H₅OH 和 Ti(OC₄H₉)₄ 搅拌均匀, 并添加少量 C₂H₄O₂ 和 HNO₃ 后得到 B 组分溶液, 将 B 组分溶液在高速搅拌混合的条件下慢慢滴定到 A 组分溶液中, 沉淀后得到白色凝胶, 干燥、研磨得到白色粉末, 即为 Ca-Ti-O 微粒, 将 Ca-Ti-O 微粒与硅油基复合基液混合制备 Ca-Ti-O 微粒电流变液。

采用 XRD-6XXX 型 X 射线衍射仪、EQUINOX55 型傅立叶红外光谱分析仪、Tecnai G220 S-Twin 型高分辨透射电镜对 Ca-Ti-O 微粒进行 XRD 分析, 红外光谱分析和 TEM 分析, 电流变液结构形态观察采用电流变液结构形态观察系统观察拍照, 图 2 为电流变液结构形貌观察系统。

将 2 块导电的极板固定在不导电的绝缘薄板上形成测量流通槽, 2 块不导电的流通槽间距离为 0.5~5.5 mm, 将配制好的 Ca-Ti-O 微粒电流变液填充在其中, 两极板分别接入

收稿日期: 2013-05-03

作者简介: 谭锁奎(1963—), 男, 博士研究生, 研究员, 主要从事功能材料及其器件研究。

外加电源得正负极,外加电源的电场强度在 $0 \sim 6 \text{ kVmm}^{-1}$ 连续可调。使用 Olympus 正置显微镜对微粒的成链过程、结构形貌进行观察拍照。电流变性能测试采用 NSA-11A 型流变仪测试电流变液的剪切强度等流变学性能。

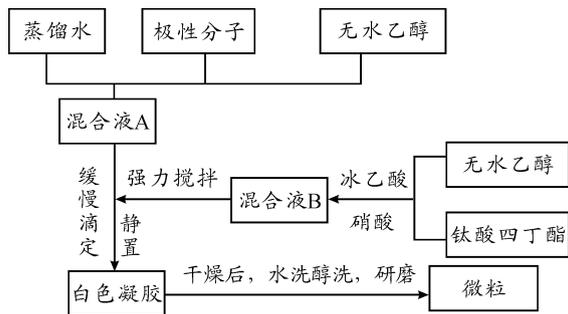


图1 Ca-Ti-O 基电流变液微粒的制备工艺示意图

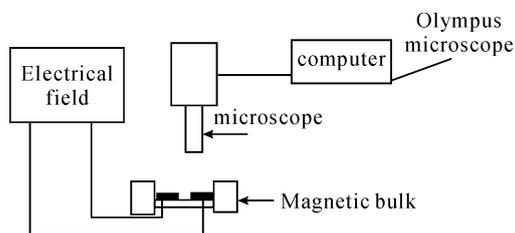


图2 电流变液结构形貌观察系统

2 试验结果与分析

2.1 Ca-Ti-O 微粒的结构表征

图3为Ca-Ti-O微粒的X-射线图谱。由图3可见,在其图谱中未见明显的衍射峰出现,只是在 2θ 为 $20 \sim 35$ 处有弥散的馒头型峰,可见所制备的Ca-Ti-O微粒为无定形态。而这正是电流变液所需求的。这样极性分子会在电流变微粒周围富积,增强电流变液的强度,所以目前所制备的具有高电流变效应的Ca-Ti-O微粒一般均为无定形态。

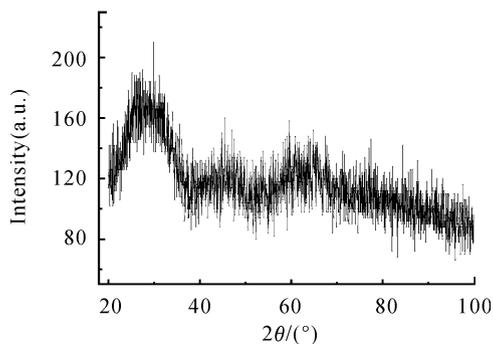


图3 Ca-Ti-O 微粒的 XRD 图谱

图4为Ca-Ti-O微粒的红外光谱。由图可见,先后在 530 cm^{-1} 、 1040 cm^{-1} 、 1372 cm^{-1} 、 1651 cm^{-1} 、 3222 cm^{-1} 和 3435 cm^{-1} 处出现了凹峰,分别对应的是Ti-O-Ti伸缩振动峰、C-OH吸收峰、C=O伸缩振动峰、H-O-H伸缩振动

峰、C-H吸收峰和-OH伸缩振动峰。由红外光谱分析结果可见,采用溶胶凝胶法所制备的Ca-Ti-O微粒的表面有C-O、C-H和O-H基的极性基团。

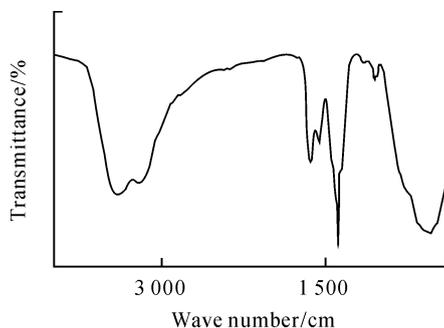


图4 Ca-Ti-O 微粒的红外光谱

图5为Ca-Ti-O微粒的扫描电镜照片,从图可见所制备的Ca-Ti-O微粒是多面体的或者说是椭球型的,微粒尺寸大小不一,其大致分布在 $50 \sim 300 \text{ nm}$ 之间,有部分团聚现象出现。从电流变液的电流变效应形成机理来看,较小的纳米微粒具有相对较高的电流变效应。但是细小的纳米微粒具有较高的表面能,从热力学上来说是很不稳定,它将努力追求降低其表面能而得到稳定,而这正是使相邻微粒相互靠近,加上微粒之间羟基使其结合变得更加紧密,形成微粒的团聚体,为了减弱或者消除微粒间的团聚,可采用机械、化学洗涤等方法,也可使用表面活性剂来减弱、消除团聚。本研究中,采用了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 洗涤、十二烷基苯磺酸钠等表面活性剂改性来减轻微粒的团聚。

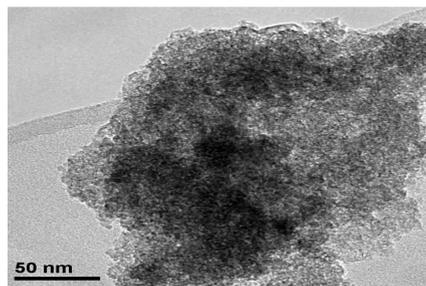


图5 Ca-Ti-O 微粒的扫描电镜照片

2.2 Ca-Ti-O 微粒电流变液的性能

图6为尿素掺杂的Ca-Ti-O微粒在 120°C 预处理5h后与硅油基复合基液混合所制备的电流变液性能。由图可见,电流变性能随电场增加,其剪切强度增加,如电场强度为 1 kVmm^{-1} 的电流变液的剪切强度为 1.2 kPa ,电场强度为 3.0 kVmm^{-1} 的电流变液的剪切强度达到了 3.5 kPa ,呈现成倍增加的趋势。

图7为不同浓度的Ca-Ti-O微粒电流变液的电流变效应。质量分数为30%、电场强度为 3.0 kVmm^{-1} 的电流变液的剪切应力为 3.6 kPa ,质量分数为40%、电场强度为 3.0 kVmm^{-1} 的电流变液的剪切强度达到了 6.9 kPa ,是30%电流变液强度的近1倍。可见增大电流变液微粒的浓度可以有

效的提高 Ca-Ti-O 微粒电流变液的剪切强度,这主要是由于浓度增大,在电场作用下可形成微粒链的粒子数明显增多,使电流变液中电流变链增多,原有的微粒链变粗、变壮,在剪切时会产生更大的反作用力。但是如果片面追求增大电流变液的微粒浓度,会使得电流变液的零场粘度增加,而且到一定程度时会急剧增大,电流变强度可调倍数降低,因此,在工程上因合理调配浓度大小。

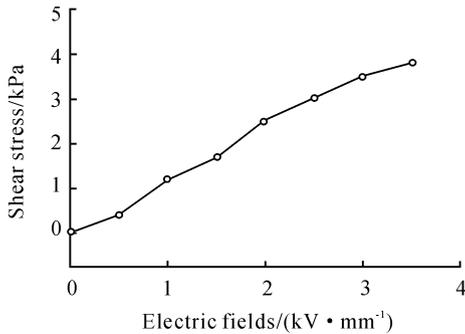


图6 Ca-Ti-O 微粒电流变液的性能

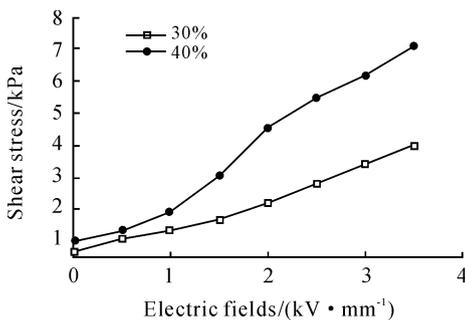


图7 不同浓度的 Ca-Ti-O 微粒的电流变效应

图8为不同剪切速率下 Ca-Ti-O 微粒的电流变剪切强度与剪切速率的关系。从图可看出,剪切速率的越大,剪切应力不断增大,在 1 kVmm^{-1} 后逐步趋于平衡。这主要是由于随着剪切速率的增大,粘滞力对剪切应力的贡献不断增大,同时,随剪切速率的增加,微粒在剪切作用下集中在 Ca-Ti-O 电流变微粒链上,当剪切速率继续变大时,以上两种效果开始趋弱并不在变化,使得 Ca-Ti-O 微粒电流变液的剪切强度随剪切速率的变化不在大幅提高,趋于平缓。同时可看出 Ca-Ti-O 微粒的电流变液属剪切稠化类型的电流变液。

2.3 Ca-Ti-O 微粒的电流变液的微观形貌

在外加电场的的作用下, Ca-Ti-O 微粒电流变液中的分散相微粒—Ca-Ti-O 微粒被极化,形成电偶极子,电偶极子在电场作用下发生偏转,结果微粒聚集形成的链状结构,由电极板的正极连接到电极板的负极,在电场强度较小时微粒链比较松弛,随着电场强度增大而变得紧密。而正是这种链状结构使得电流变液的粘度发生变化,甚至固化,正是这种变化可实现液—液,固—液之间的转换应用于实际的阻尼器件中。

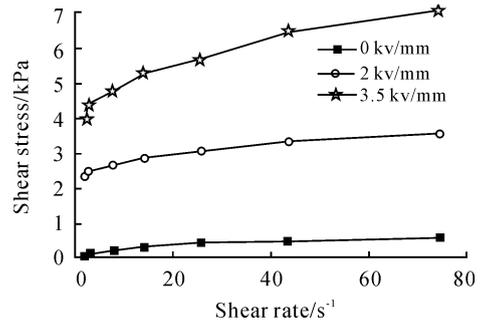


图8 不同剪切速率下 Ca-Ti-O 微粒的电流变液剪切强度随剪切速率的变化规律

图9为 Ca-Ti-O 微粒浓度为 5% 的电流变液在 0 kVmm^{-1} 、 1 kVmm^{-1} 、 2 kVmm^{-1} 、 3 kVmm^{-1} 不同电场下的形貌,由图可见, 0 kVmm^{-1} 表示不加载电场的条件下的电流变微粒在基液中所处的微观形貌图,微粒均匀的分散在硅油中,液相中弥散的小白点就是 Ca-Ti-O 微粒;在电场强度为 1 kVmm^{-1} 下的 Ca-Ti-O 微粒电流变液所形成链的形貌图代表电场强度为 1 kVmm^{-1} 时的形貌,图中的背景部分为基液,随着电场强度的增大,微粒相互靠近成链,而背景基液中的微粒越来越少,背景也越来越清。电流变液的电流变微粒在电场的作用下聚集成链,垂直分布在 2 个电极之间;从图9可见, 2 kVmm^{-1} 、 3 kVmm^{-1} 下的 Ca-Ti-O 电流变液微粒所形成微粒链更多,微粒聚集更多,可见,随电场强度的增加,越来越多的微粒聚集在已经形成微粒链上,微粒间的结合更加密集,使得电流变链变得更致密、粗壮,并出现相互交叉。

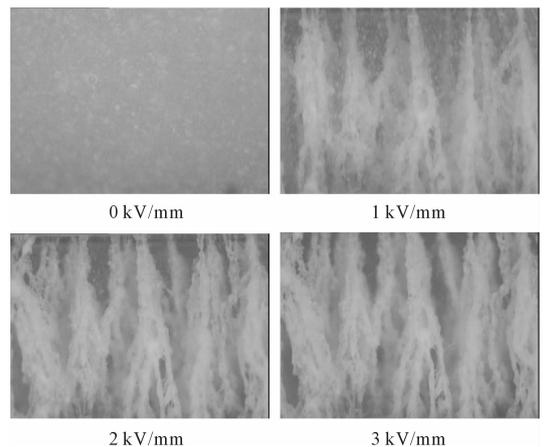


图9 电流变液在直流电场下链的形貌

图10为 Ca-Ti-O 微粒在 5% 浓度、10% 浓度和 20% 浓度等不同浓度下所制备的电流变液在 3.5 kVmm^{-1} 外加电场下的 Ca-Ti-O 微粒电流变液所形成链的微观形貌。由图可见,随电流变微粒浓度的从 5% 到 20% 不断增加,电流变微粒链越来越密集,在浓度为 20% 时,已经很难用目视去分辨独立的电流变液微粒链,微粒链之间的交互作用更加密切,交互作用更加明显。

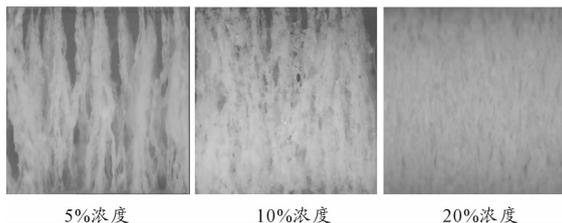


图 10 不同浓度下 Ca-Ti-O 微粒的电流变液形貌

3 结论

1) 通过 Sol—Gel 法成功制备出了 Ca-Ti-O 微粒,并采用 X—射线、红外光谱和扫描电镜对其结构进行了表征,结果显示所制备的微粒为无定形态。对其电流变性能的影响因素进行了分析。

2) 研究了外加电场、微粒浓度对微粒成链过程、电流变液强度的影响,结果表明电场强度增大、微粒浓度增大都会使得电流变液强度增大、微粒链变粗、变壮、致密。

参考文献:

[1] Suokui tan, Xiaoping song. The effect of heat treatment temperature on property and structure of Ni group core-shell particles ER [J]. Advanced Materials Research, 2011 (213):437-440.

[2] Lu K Q, Shen R, Wang X Z, et al. Polak molecule type electrorheological fluids [J]. Int J Mod Phys B, 2007, 21 (28-29):4798-4805.

[3] 谭锁奎, 宋晓平, 郭红燕, 等. Ni/TiO₂ 基电流变液的力学性能及其型貌[J]. 四川兵工学报, 2010(8):56-58.

[4] 谭锁奎, 宋晓平, 郭红燕. TiO₂ 微粒及其电流变液的温度稳定性研究[J]. 四川兵工学报, 2010(11):106-109.

[5] Suokui tan, Xiaoping song. Research on the Properties of Nano Core-shell Ni/TiO₂/Urea EMR Fluid [J]. Materials Science Forum, 2011 (687):519-522.

[6] Suokui tan, Xiaoping song. Urea effect on strong electro-rheological response of novel core-shell nanoparticles [J]. Materials Science Forum, 2011, 675-677:311-314.

[7] 谭锁奎, 宋晓平, 郭红燕, 等. Ni/TiO₂/SDBS 电流变液的电磁流变行为研究[J]. 四川兵工学报, 2010(7):52-54.

[8] Suokui tan, Xiaoping song. Effect of TEA to Properties and Microstructure of TiO₂/TEA particles ER Fluid [C]//Proceedings of the International Conference on Mechanical and Electrical Technology. [S. l.]:[s. n.]:743-748.

[9] 陶万勇, 赵红, 董旭峰, 等. 齐民. 丙三醇改性对电流变液性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44 (9):1265-1268.

(责任编辑 杨继森)

(上接第 124 页)时间段的长度,在开机后 1~2 s 内即可开始实施目标检测,简化了开关机操作过程,提高了雷达安装的运行效能。

为减小检测过程中因为背景起伏造成的影响,使用了建立背景时用到的多帧背景数据,并计算出每个距离点的方差,通过方差反映背景的起伏趋势,以指导检测门限的选择。

4 结束语

本文介绍了一种建立动态参考背景的方法,确保动目标检测时的参考背景具有较强的时效性,同时使用方差反映背景变化趋势。通过使用本文提供的方法,可以有效的提高雷达检测正确性,并且经过工程实践检验,该方法对系统改善效果明显。这种方法具有较强的普适性,虽然在民用安防领域首先进行验证和使用,但适用情况不局限于此,对于需要异常情况与常规情况进行比对的任何模型,本文建立动态参考和使用方差进行趋势预判的方法都可以被使用。

参考文献:

[1] 胡广书. 数字信号处理——理论,算法与实现[M]. 北

京:清华大学出版社,1997.

[2] 杨建宇,凌太兵,贺峻. 甘 MCW 雷达运动目标检测与距离速度去耦合[J]. 电子与信息学报, 2004, 26(2):169-173.

[3] 刘丽华,董天临. 连续波多普勒测速雷达射频前端电路设计与仿真[J]. 电子科技, 2007(5):20-25.

[4] 徐小平,刘建新,韩宇,等. FMCW 测距雷达数字信号处理器设计仿真[J]. 信息与电子工程, 2004, 2(2):133-135.

[5] Meta A, Hoogeboom P. Signal Processing Algorithms for FMCW Moving Target Indicator Synthetic Aperture Radar [C]//Proc IEEE Int Geoscience and Remote Sensing Symp. IGARSS 05. Seoul:IEEE, 2005:316-319.

[6] 胡汉南. 线性 FMCW 雷达中频信号的采样准则和频谱特性[J]. 中国航海, 2000(1):78-84.

[7] 蒋宇柏,游思晴. 软件无线电原理与工程应用[M]. 北京:机械工业出版社, 2006:38-51.

(责任编辑 周江川)