

钛酸钙系电流变液在直流电场下静态剪切的应力响应

陈 恒¹, 龚兴龙¹, 江川霞², 江万权², 张 忠³

(1. 中国科学技术大学 近代力学系, 安徽 合肥 230027;

2. 中国科学技术大学 化学系, 安徽 合肥 230026; 3. 国家纳米科学中心, 北京 100080)

摘 要: 研究了直流电场下钛酸钙系电流变液在静态剪切模式下的力学响应, 得到了材料在静态剪切模式下的应力应变关系, 讨论了材料温度、电压和剪切应变对应力的影响, 以理论推导和实验数据拟合的方法得出了剪切应力与剪切应变、温度以及电场强度等参数的半经验数学关系式。理论值对比实验结果表明, 剪切应力表达式与实验结果符合较好, 可以用于预测材料在静态剪切模式下的剪切应变, 温度和电场强度对剪切应力的影响。

关键词: 电流变液; 静态剪切; 应力响应

中图分类号: O37; O469

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2009)08-1270-04

1 引 言

电流变液体一般由纳米到微米尺度的介电颗粒与绝缘的基体组成, 在电场作用下其流变性能发生急剧变化, 液体的表观粘度成数量级增长, 甚至可以从液体转换为类固体, 这种现象最早由 Winslow 发现, 被称为 Winslow 效应^[1]。电流变材料的性能变化具有可逆性和连续性, 且这种变化可以在极短的时间内完成(毫秒量级)^[2-5]。这种可由外加电场控制力学性能的特性, 使得电流变液材料有很大的应用前景, 可以应用于电流变阻尼器, 离合器以及电流变阀等^[6-8]。但是, 这些潜在用途还没有得到广泛的商业化和被大规模应用到实际中, 主要原因是电流变材料的屈服应力还比较低, 外加电场需要比较高, 而且在应用中的密封性能都需要更好的解决。近年来在材料的优化和制备方面有了新的发展^[6,9-12], 香港科技大学 Wen 等人^[13], 物理所 Lu 等人^[14-16]等制备了巨电流变液, 屈服应力提高到 100kPa。另外, 在材料的微观机理研究取得不少进展从颗粒极化形成的链柱纤维模型^[15], 双电子层结构模型, 以及水桥模型, 以及最近的 Wen 解释巨电流变效应的饱和极化模型^[13]和 Lu 等人提出的极性分子模型^[14]。

而在力学模型的研究方面, 目前比较常见的是用宾汉模型描述材料屈服后剪切应力和剪切速率的关系。而对于材料在静态剪切下屈服前的应力应变本构关系很少涉及。而材料受外界扰动后在屈服前阶段的

力学响应状态也是一种重要的材料力学特性, 通过应力应变的关系判断材料在缓慢受力状态下材料的力学强度以及稳定性, 判断材料在工作状态中是否屈服进入流动状态。本文旨在系统地研究温度、电场强度等参量对钛酸钙系电流变液静态剪切应力的影响, 给出静态剪切下应力与应变, 温度以及电场强度等参数的关系, 预测电流变液材料在静态剪切下的应力响应。

2 实验方法

2.1 材料制备

原料选用钛酸丁酯、草酸、乙醇、聚乙二醇、氨水(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 无水氯化钙(分析纯, 上海美兴化工有限公司), 用草酸共沉淀法合成钛酸钙(CTO)^[16], 将该颗粒进行洗涤、过滤后干燥, 便可得到 CTO 纳米颗粒。将 CTO 纳米颗粒均匀分散于硅油中, 配制成体积分数为 70% 的电流变液样品。

2.2 测试方法

实验采用奥地利 Anton Paar 公司的 Physica MCR 301 型流变仪来测试电流变液的力学响应。为测量电场下的力学性能, 使用电流变附件 HVS/ERD180 及 CC10-E 测量头, 温度控制采用控温附件 Physica VT2。样品放置在上述两个同心圆桶之间, 测试时应力应变载荷通过测头施加到样品上, 同时通过与测头相连的传感器采集上盘片受到的扭矩信号。两同心圆桶间距 0.42mm, 内外圆桶之间接电极, 在空隙间形成均匀电场。

准静态剪切是通过缓慢地施加应变读取应力的数值, 得到剪切应力-剪切应变曲线。保持钛酸钙系电流变液样品在温度为 25 和 10 两种恒定温度下, 分别在电场强度为 0.5、1.0、1.5 以及 2.0kV/mm 下测量材料的应力-应变曲线。然后, 保持钛酸钙系电流变液样品在 1kV/mm 的电场强度下分别为 5、10、20、40、60、70 温度下测量材料的应力-应变曲线。

3 实验结果和讨论

图 1 给出了钛酸钙系电流变液在 1kV/mm 的恒定电场强度, 不同温度下剪切应力与剪切应变的关系的实验结果。图 2 为钛酸钙系电流变液材料在恒

* 基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2007CB936803)

收到初稿日期: 2008-12-01

收到修改稿日期: 2009-03-11

通讯作者: 龚兴龙

作者简介: 陈 恒 (1982 -), 男, 浙江台州人, 在读硕士, 师承龚兴龙教授, 主要从事电磁流变智能材料方面的研究。

定温度 25 ,不同电场强度下应力-应变实验值。从两幅图中可以看出应力应变近似线性关系,剪切应力随电场强度和温度(在 10 和 60 间)的升高而增加。从图 1 中可以得到,应力应变在 5 和 10 两条曲线基本重合,温度从 60 提高到 70 应力也没有明显增加。

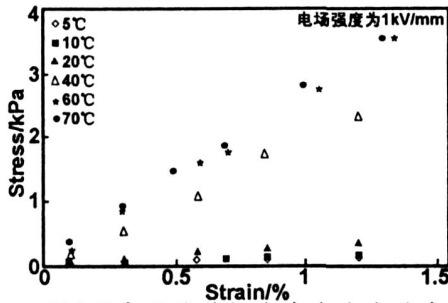


图 1 不同温度下的剪切应力和应变的实验值

Fig 1 Shear stress versus shear stain under different temperatures

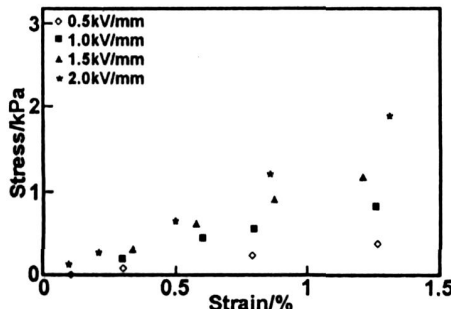


图 2 温度 25°C 不同电场强度下剪切应力和剪切应变的实验值

Fig 2 Shear stress versus shear stain in different electric field strength under constant temperature of 25°C

剪切应力和剪切应变的关系可以写成:

$$F_1 = K \frac{q^2}{R^2} = \frac{1}{4 \epsilon_0 \epsilon_f R^2 (2R + d)^2} \mu^2 = 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^6 \frac{(C_1 E)^2}{(2R + d)^4} \quad (9)$$

当有剪切小应变 时,如图 3 所示,上式可以近似表示为:

$$F_1 = \epsilon_0 \epsilon_f R^2 \frac{(C_1 E)^2}{4(1 + \gamma)^4} \quad (10)$$

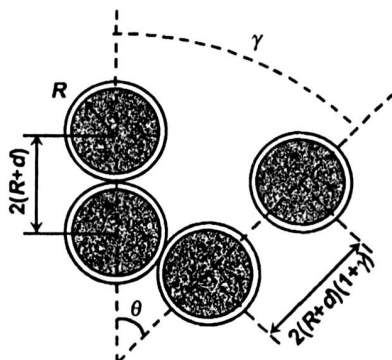


图 3 颗粒剪切应变前后颗粒距离变化示意图

Fig 3 Schematic illustration of the distance changed after shear strain

$$= \epsilon_0 G(\gamma) d \quad (1)$$

考虑模量随应变的变化,假设剪切模量 G 正比于两颗粒间作用力 F :

$$G = F \quad (2)$$

其中忽略粘性力作用,为常数。 F 由两部分作用力 F_1 和 F_2 组成, F_1 为颗粒极化形成偶极子在电场中的作用力, F_2 为颗粒表面的极性分子在电场中作用力。

首先计算颗粒极化形成偶极子在电场中的作用力

F_1 :

$$F_1 = K \frac{q^2}{R^2} \quad (3)$$

其中 q 为电量, R 为颗粒半径, K 为比例常数。 q 与偶极距 μ 相关:

$$\mu = q(2R + d) \quad (4)$$

其中 d 为两个颗粒间隙,在加入电场颗粒成链后 d 很小,可以忽略。另外:

$$\mu = \epsilon_1 E = C_1 E \quad (5)$$

其中 ϵ_1 为粒子极化率, E 为外加电场, C_1 为局部的修正系数。

在粒子为球形的情况下,其极化率为^[17]:

$$= 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^3 \quad (6)$$

其中 ϵ_0 和 ϵ_f 分别是颗粒和基体的介电常数。

$$= \frac{\epsilon_0 - \epsilon_f}{2 \epsilon_f + \epsilon_0}$$

代入(5)得到:

$$\mu = 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^3 \epsilon_1 (C_1 E) \quad (7)$$

将其代入(4),得到:

$$q = 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^3 \epsilon_1 \frac{C_1 E}{2R + d} \quad (8)$$

从(3)式,可以得到 F_1 为:

$$F_1 = 4 \epsilon_0 \epsilon_f R^6 \frac{(C_1 E)^2}{(2R + d)^4} \quad (9)$$

F_2 为颗粒表面极性分子与颗粒极化形成的电荷的吸引力^[14]:

$$F_2 = \frac{2A_m \mu_p R^4 \epsilon_0 \epsilon_f C_2 E}{\epsilon_0 \epsilon_f d^2 (2R + d)} \quad (11)$$

当发生图 3 所示剪切小应变 时,上式近似为:

$$F_2 = \frac{A_m \mu_p R^4 \epsilon_0 \epsilon_f C_2 E}{\epsilon_0 \epsilon_f d^2 (1 + \gamma)^3} \quad (12)$$

其中 A_m 为温度相关的系数, μ_p 为极性分子的密度, μ_p 为极性分子偶极距, C_2 为常数。由图 1,材料在 5~10 度的变化区间,应力基本没有增加,10~60 区间变化明显,而 60~70 停止变化。原因是温度对颗粒表面极性分子的影响,当温度低于 10 时,可以假设分子活性不够粘附在颗粒表面不能自由转动^[14,18],当温度高于 60 时极性分子全部释放。依据图 1,温度对应力值的影响结果,对颗粒表面的可以自由转动的极性分子数作一个假设:在 10~60 之间假

设颗粒表面吸附的极性分子由于温度的升高释放出活性的概率密度为:

$$f(t) = \begin{cases} \frac{4}{(T_2 - T_1)^2}(t - T_1), & T_1 \leq t \leq \frac{T_1 + T_2}{2} \\ \frac{4}{(T_2 - T_1)^2}(T_2 - t), & \frac{T_1 + T_2}{2} \leq t \leq T_2 \\ 0, & \text{其它} \end{cases} \quad (13)$$

而:

$$A_{(T)} = \int_0^T f(t) dt \quad (14)$$

$$\sigma_{(T,E)} = \int_0^d G(\epsilon) d\epsilon = \int_0^d \left[\frac{K_1 E^2}{(1 + \epsilon)^4} + \frac{K_2 A_{(T)} E}{(1 + \epsilon)^3} \right] d\epsilon = K_1 E^2 \int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^4} d\epsilon + K_2 A_{(T)} E \int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^3} d\epsilon \quad (16)$$

当温度为 10 时, $A_{(10)} = 0$, 由 $E = 1\text{kV/mm}$, 应变 $\epsilon = 0.001$ 时应力值为 10.2Pa, 从(15)式可以得到 $K_1 = 10200$ 。当温度为 20 时, $A_{(20)} = 0.08$, $E = 1\text{kV/mm}$

$$G = G(\epsilon) = (F_1 + F_2) = \left[\frac{K_1 E^2}{(1 + \epsilon)^4} + \frac{K_2 A_{(T)} E}{(1 + \epsilon)^3} \right] \quad (15)$$

其中:

$$K_1 = \frac{1}{4} \rho_f R^2 C_1^2, \\ K_2 = \frac{\mu_f^2 R^3 4 \rho_f C_2}{\rho_f d^2}$$

从而应力 $\sigma_{(T,E)}$:

$$\begin{aligned} \sigma_{(T,E)} &= \int_0^d G(\epsilon) d\epsilon = 10200 E^2 \int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^4} d\epsilon + 360000 A_{(T)} E \int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^3} d\epsilon \\ &= 10200 E^2 \int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^4} d\epsilon + 360000 \int_0^d f(t) d(t) E \int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^3} d\epsilon \end{aligned} \quad (17)$$

根据(17)式可得到静态剪切下应力与应变, 温度以及电场强度等参数的半经验关系。将之与实验结果比较, 如图 4 和 5 所示。从图 4 和 5 可知当剪切应变较小 ($< 0.5\%$) 时应力应变近似线性的变化关系; 当应变相对较大时, 实验值略低与理论的应力值。这是因为当 ϵ 值很小时 ($< 0.5\%$) 式子 $\int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^4} d\epsilon$ 和式子 $\int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^3} d\epsilon$ 近似等于 ϵ , 那么公式(16)近似可以改写成:

$$\sigma_{(T,E)} = 10200 E^2 \epsilon + 360000 \int_0^d f(t) E d t \epsilon$$

在这个等式里当温度和电场强度为定值时则剪切应力和应变成线性关系; 而当应变相对较大后, 由于颗粒的不均匀等因数的存在, 会导致电场作用下形成的链柱结构的薄弱环节造成破坏, 使得应力值降低。

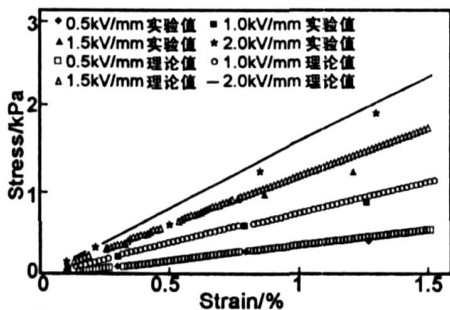


图 4 温度 25 不同电场强度下剪切应力和剪切应变关系

Fig 4 Shear stress versus strain in different electric field strength under constant temperature of 25

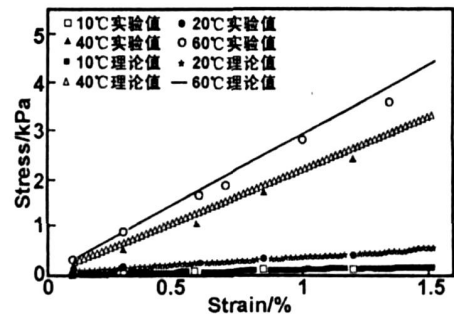


图 5 电场强度为 1kV/mm 不同温度下的剪切应力和应变关系

Fig 5 Shear stress versus strain in different temperatures under 1kV/mm electric field strength

当剪切应变和温度为恒定值时, (17)式可以转换成:

$$\begin{aligned} \sigma_{(T,E)} &= E^2 \epsilon + E \int_0^d f(t) d(t) \epsilon \\ &= 10200 \frac{1}{(1 + \epsilon)^4} d \epsilon \\ &= 360000 \int_0^d f(t) d(t) \int_0^d \frac{1}{(1 + \epsilon)^3} d\epsilon \end{aligned} \quad (18)$$

在剪切应变为 0.3%, 温度分别在 10 和 25 下将之与实验结果比较, 如图 6 示。图 6 中剪切应力与电场强度的关系与实验结果吻合得很好, 从图中还可以得到在两个不同温度下应力随电场强度的变化趋势明显不同。当温度 $T = 10$, $\int_0^d f(t) d(t) = 0$, $\sigma = 0$, 从(18)式可用得到应力与电场强度成抛物线形关系(如图 6 中 10 的曲线)。当温度相对较高时(如图 6 中 25) $\epsilon \ll 1$, 则 $E^2 \ll E$, 应力与电场强度的关系为线性关系。

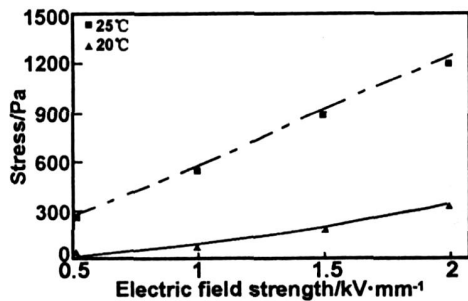


图 6 剪切应变在 0.3 % 时, 温度分别在 10 和 25 下剪切应力值与电场强度的关系

Fig 6 The experimental relationship of shear stress and electric field strength under temperature of 10 and 25 , the shear strain is 0.3 %

从以上的讨论我们可以得到应力随各个量的变化关系, 给定电场强度、温度以及应变可以得到确定的应力值, 同样在温度电场确定的条件下已知器件受力大小可以预测材料的变形。

4 结 论

对钛酸钙系电流变液在不同温度、电场强度下静态剪切的应力应变关系进行了研究, 给出了一个应力与应变、温度以及电场强度 3 个因数之间关系的半经验公式。将经验公式与实验结果进行了对比, 结果吻合得很好。根据该半经验公式可以得出:

- (1) 在小变形的情况下剪切应力与应变近似成线性关系;
- (2) 在温度 10 ~ 60 区间温度对剪切应力影响最明显, 随温度升高应力明显增大。
- (3) 在低温时剪切应力与电场强度成抛物线形变化; 在高温则为线性关系。

Shear stress response of Ca_2TiO_3 based ER fluid under static shear mode in DC field

CHEN Heng¹, GONG Xing-long¹, JIANG Chuan-xia², JAIN G Wan-quan², ZHANG Zhong³

(1. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials,

Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

2. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Cina;

3. National Center for Nanoscience and Technology (NCNST) of China, Beijing 100080, China)

Abstract: In this paper shear stress response of Ca_2TiO_3 based electrorheological (ER) fluids in static shear mode under DC fields was investigated and the shear stress-strain curves were obtained. The effects of temperature, electric field strength and shear strain on the shear stress was discussed. By the methods of theory deduction and data fitting, a semi-empirical mathematical expression of shear stress was proposed. The simulation results show a good agreement with the experimental data. It is indicated that the semi-empirical expression can be used in predicting the mechanical behavior of ER fluids in various temperature, electric field strength and shear strain.

Key words: electrorheological fluid; static modes; shear stress response

参考文献:

- [1] Winslow W M. [J]. J Appl Phys, 1949, 20:1137-1140.
- [2] Chen Y, Sprecher A F, Conrad H. [J]. J Appl Phys, 1991, 70: 6796-6803.
- [3] Halsey T C. [J]. Sci, 1992, 258: 761-766.
- [4] McLeish T C B, Jordan T, Shaw M T. [J]. J Rheol, 1991, 35:427-448.
- [5] Halsey T C, Toor W. [J]. Phys Rev Lett, 1990, 65: 2820-2883.
- [6] Hao T. [J]. Adv Colloid Interface Sci, 2002, 97:1-35.
- [7] Coulter J P, Weiss K D, Carlson J D. [J]. J Intell Mater Syst Struct, 1993, 4:13-34.
- [8] Stanway R, Sproston J L, EFWahed A K. [J]. Smart Mater Struct, 1996, 5:591-606.
- [9] Yang I, Shine A D. [J]. J Rheol, 1992, 36:1079-1104.
- [10] Tam W Y, Yi G H, Wen W, et al. [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78:2987-2990.
- [11] Filisko F E, Henley S, Quist G. [J]. J Intell Mater Syst Struct, 1999, 10:476.
- [12] Kim J W, Noh M H, Choi H J, et al. [J]. Polymer, 2000, 41:1229-1231.
- [13] Wen W J, Huang X X, Yang S H, et al. [J]. J Nature Mater, 2003, 2: 727-730.
- [14] Lu K Q, Shen F, Wang X Z. [J]. Chin Phys, 2006, 15: 2476-2480.
- [15] Lan Y, Men S, Zhao X, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72:653-655.
- [16] 王学昭, 沈容, 温维佳, 等. [J]. 功能材料, 2006, 37: 681-683.
- [17] Lan Y, Men S, Zhao X, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72:653-655.
- [18] Shih Y T, Liao Y Y, Chuu D S. [J]. Phys Rev B, 2003, 68:075402(1-10).