

羰基铁粉表面纳米钴修饰及其对磁流变液性能的影响*

江万权¹,张复殿¹,陈祖耀¹,龚兴龙^{2,3}

(1. 中国科学技术大学 化学系 安徽 合肥 230026; 2. 中国科学技术大学 力学与机械工程系, 安徽 合肥 230026;
3. 中国科学院材料力学行为与设计重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要: 羰基铁粉作为制备磁流变液最重要的磁性材料,其表面特性将对所制备的磁流变体系的磁流变效应、化学稳定性和沉降稳定性产生很大的影响。因此,在磁流变液制备中,磁性颗粒的表面修饰必不可少,也是磁流变液研究的重要内容。本文采用化学沉积方法,首先在微米级羰基铁粉表面均匀镀上一层纳米级金属钴,然后再对表面进行其它处理,以试图改善磁性材料的表面均匀性、提高饱和磁化强度并增强磁流变效应。在 pH = 10 左右的硼砂缓冲溶液介质中,采用次亚磷酸钠直接还原钴盐的方法将纳米级金属钴包覆在羰基铁粉的表面。对影响钴化学沉积过程的因素例如 pH 值、温度、溶液浓度等进行了实验研究,并对实验条件进行优化。采用 XRD、热分析、SEM、XPS 和原子发射光谱对处理后的颗粒样品进行观察、表征和成分测定。采用钴处理前后颗粒作为磁性粒子制备磁流变液,对其沉降稳定性和磁流变效应进行比较,得到较为满意的结果。

关键词: 纳米钴修饰;化学沉积;磁流变液

中图分类号: O482.54; TG174.44 **文献标识码:** A
文章编号: 1001-9731(2006)07-1163-03

1 引言

磁流变液(magnetorheological fluid)作为一种新型的智能材料,以其对外加磁场的快速响应和很高的力学性能引起了广泛的兴趣^[1~7]。实用磁流变液器件如离合器(clutches)、制动闸(brakes)、减振器(shock absorbers)、高效光学器件抛光(optical polishing)、柔性夹具(flexible fixture)等开发和应用对磁流变液材料的设计和制备也提出了更高的要求。磁流变液悬浮体系主要由可极化的磁性颗粒和匹配的溶剂组成。在当前磁流变研究中,使用的磁性颗粒主要是微米级羰基铁。显然,磁流变液材料的稳定性对其应用有很大的影响,而且在材料使用过程中,铁颗粒的氧化和磨损将导致屈服应力等磁流变性能的降低。因此,在磁流变液材料制备中,需要对磁性颗粒的表面进行必要的修饰处理,同时在悬浮体系中加入表面活性剂和添加剂以保证材料的均匀性和稳定性。对于铁磁性粒子,颗粒表面原位复合或修饰改善其性能有较多文献报

导^[8~11]。本文采用化学修饰的方法,将纳米钴披覆在羰基铁表面,以期通过改善磁性颗粒的表面特性获得更优性能的磁性颗粒,并用以制备高性能磁流变液。对修饰的磁性颗粒的表征表明,羰基铁表面在实验条件下完全被纳米钴覆盖,其热稳定性、所制备磁流变液的沉降稳定性均优于未作表面修饰的样品。

2 实验

所用试剂均为常规试剂,去离子蒸馏水。

2.1 镀钴羰基铁粉制备

羰基铁粉化学镀钴典型实验条件如下:在三颈瓶中将经过酸化活化的 5g 羰基铁粉均匀分散到化学镀液中,镀液组成为(0.1 mol/L Co^{2+} + 0.2 mol/L 柠檬酸钠 + 0.2 mol/L 硼砂 + 0.25 mol/L 次亚磷酸钠),在镀液中鼓泡通入氮气且在反应过程中保持通气,电动搅拌下水浴升温至 80 °C,保温 1h。分离粉体、洗涤,低温下真空干燥,得到镀钴铁粉。

2.2 产物表征

采用 D/MAX-A X-ray 衍射仪(Rigaku, Japan)分析粉体物相组成,使用 Cu K α ($\lambda = 0.154178\text{nm}$) 辐射源;TGA-50H 型(SHIMADZU, Japan)热分析仪分析热重,升温速率 10 °C/min;PGS-2 型(Zeiss, Germany)电感耦合等离子光谱(ICP-AES)分析粉体化学成分,阳极电流 0.85A,载气流速 0.4L/min;ESCALAB MKII(VG, Britain)电子能谱(XPS)分析表面成分,Al/Mg 双阳极靶, Mg K α 线激发($h\nu = 1253.6\text{eV}$),样品全扫描通过能量 100eV,扫描步长 0.10eV,区域扫描通过能量 20eV,扫描步长 0.050eV;表面形貌观察采用 JSM-6700F (JEOL, Japan)场发射扫描电子显微镜(SEM),加速电压 15kV。

2.3 磁流变液制备及性能测试

制备的镀钴铁粉加入表面活性剂进行二次表面修饰,再分散到非极性碳氢溶剂中,加入添加剂和稳定剂,机械高速分散得到磁流变液(铁粉体积分数 0.3)。

采用定时固定位置取样及化学分析方法测量磁流变液的沉降稳定性^[12];采用自制磁流变液测试装置测试剪切屈服应力^[13]。

* 基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20050358010)

收到初稿日期:2005-12-15

收到修改稿日期:2006-02-07

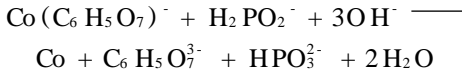
通讯作者:江万权

作者简介:江万权(1961-),男,安徽繁昌人,副教授,博士,主要研究方向为智能材料制备及应用、磁性材料和应用等。

3 结果和讨论

3.1 镀钴实验条件选择

化学镀钴中,钴离子首先和柠檬酸钠形成配合物再被次亚磷酸钠还原,反应式为:



反应酸度、缓冲体系、温度和反应物浓度均会影响镀层的密实程度和厚度,通过条件优化,得到实验部分的典型实验条件。例如,采用不同的初始 Co^{2+} 浓度时,粉体的 Co 含量会发生明显的改变,但镀钴粉体中钴的含量与初始浓度并不是简单线性关系。表 1 为采用电感耦合等离子体发射光谱对不同初始 Co^{2+} 浓度镀层后粉体中 Co 含量的测定结果。

表 1 镀液初始 Co^{2+} 浓度对粉体中 Co 含量的影响

Table 1 The amounts of Co in iron powder with various initial Co^{2+} concentration

Co^{2+} 初始浓度 (mol/L)	Co 在粉体中含量 (质量分数, %)
0.050	0.1
0.10	0.5
0.15	1.0

3.2 产物的热稳定性

热重分析结果表明,经过表面钴修饰的羰基铁粉热稳定性增强,氧化速率显著减慢(图 1)。由图中可以看出,没有钴修饰的样品(曲线 1)在 300 开始出现明显氧化,550 时增重超过 35%;钴表面修饰的样品(曲线 2)在 350 以上氧化才开始出现,550 增重 < 18%。这主要是由于纳米级钴改善了铁颗粒表面的缺陷,在颗粒表面形成致密结构,使粉体的稳定性增强。有趣的是,对不同钴含量粉体样品的热分析表明,只要在铁粉表面形成稳定的钴修饰层,就能明显增强其抗氧化能力。亦即热稳定性只与是否进行表面修饰有关,而与表面的钴含量关联并不密切。

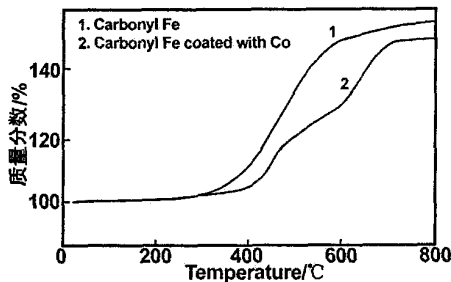


图 1 粉体的热重分析

Fig 1 Thermal gravity curves of the Fe powder samples

3.3 物相和表面形貌分析

由 X 射线衍射结果可以看出(图 2),铁粉在化学镀过程中没有氧化,微米级铁粉的 X 衍射峰强度较大,因此 Co 的强衍射峰被 Fe 的强衍射峰(110)所掩盖,同时由于镀层的 Co 为纳米尺度,因此 Co 的衍射

峰非常弱。图 3 为样品全扫描 XPS 图谱。由于样品对 CO_2 气体的吸附,在图中出现 6 个较强谱峰。781 和 796eV 处的峰分别对应 $\text{Co}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}2p_{1/2}$, 285 和 530eV 对应 C1s 和 O1s。490 和 750eV 附近的强峰分别对应 Co 和 O 的 Auger 峰,而 Fe 峰几乎不可见。对样品的精细扫描在 710eV 处发现很弱的谱峰,对应 Fe2p 峰;Co 峰对应于纯金属,没有氧化现象。对 Co 和 Fe 精细扫描的定量结果表明,表面几个纳米深度范围内,Co 元素含量是 Fe 元素含量 20 倍以上。即在实验条件下得到的粉体表面几乎完全为 Co 所覆盖,这一结果亦为场发射电子扫描显微镜观察所证实。图 4 为钴修饰铁颗粒放大 2 万倍的图像,表面均匀分布类似棒状钴沉积层。图 5 为放大 5 万倍的钴修饰颗粒与未进行修饰的颗粒比较,可明显观察到颗粒表面形态的改善。

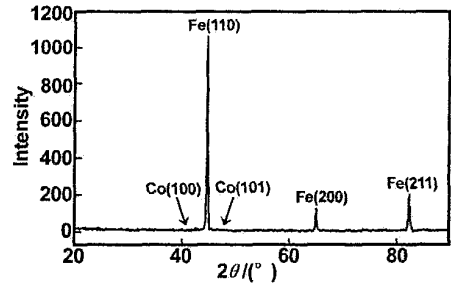


图 2 镀钴粉体 X 射线衍射图

Fig 2 X-ray diffraction pattern of iron coated with cobalt

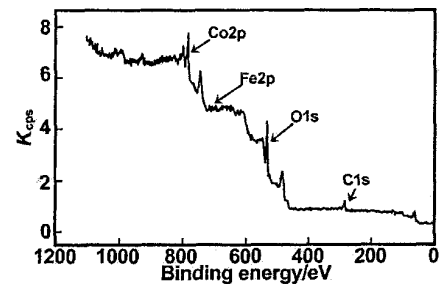


图 3 镀钴样品的全扫描电子能谱图

Fig 3 The XPS figure of sample coated with nano Co

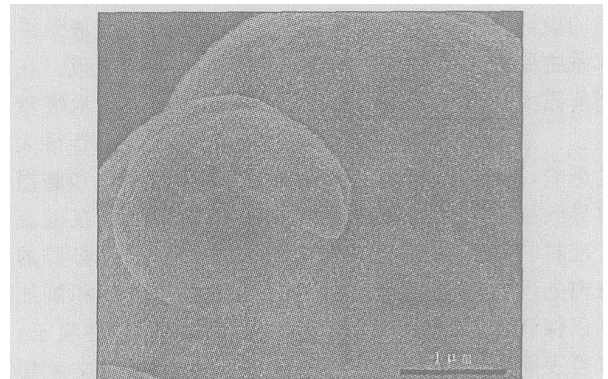


图 4 Co 修饰颗粒扫描电镜图像 (×20000)

Fig 4 SEM image of Fe coated with Co (×20000)

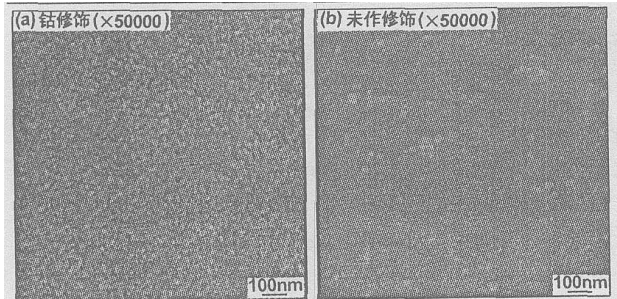


图5 铁粉颗粒扫描电镜图像(×50000)

Fig 5 SEM images of Fe particles(×50000)

3.4 磁流变液性能

对钴修饰样品制备的磁流变液性能进行了初步测试。与未修饰样品对比实验发现,镀钴样整体均匀程度较优,沉降稳定性明显增强,24h样品沉降量显著小于未修饰样品。屈服应力测试结果显示,两种样品的力学性能基本相当(表2)。

表2 钴修饰样品与未修饰样品磁流变液性能比较

Table 2 The comparison of MRF characteristics

样品	24h 沉降量 (%)	96h 沉降量 (%)	剪切应力* (kPa)
未修饰铁粉制备 MRF	55	90	16
钴修饰铁粉制备 MRF	5.0	20	17.5

* :400mT 磁场下测试。

4 结论

制备磁流变液最常用羰基铁粉作为磁性材料。本文优化实验条件,利用化学镀方法在铁粉表面均匀镀

上纳米级钴层。ICP-AES、XRD、TG、XPS 和 SEM 对制备样品的表征表明,磁性颗粒表面完全为纳米钴所覆盖,粉体热稳定性明显增强。镀钴粉体制备的磁流变液沉降稳定性和剪切应力均优于未镀钴粉体。

致谢:感谢中国科学院“百人计划”项目的大力支持!

参考文献:

- [1] Climent E, Martin M, Karniadakis E. [J]. Langmuir, 2004, 20(2):507.
- [2] Ginder J, Elie L, Davis L. [P]. US Patent 5249837, 1996.
- [3] Phule P. [J]. MRS Bulletin, 1998, 23(8):23.
- [4] Melle S, Martin J. [J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 118(21):9875.
- [5] 潘胜,吴建耀,胡林,等. [J]. 功能材料,1997,28(2):264.
- [6] 李金海,关新春,欧进萍. [J]. 功能材料,2004,35(4):414.
- [7] 刘奇,唐龙,张平. [J]. 功能材料,2004,35(3):291.
- [8] Wang W, Guan J G, Wang Q. [J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(3):599.
- [9] Guan J G, Wang W, Gong R Z, et al. [J]. Langmuir, 2002, 18(11):4198.
- [10] 毛卫民,方鲲,吴其晔,等. [J]. 复合材料学报,2005,22(1):11.
- [11] 江万权,唐新鲁,张国春,等. [J]. 机械科学与技术,1998,17(增刊):125.
- [12] 江万权,朱春玲,陈祖耀,等. [J]. 中国科学技术大学学报,2001,31(6):127-134.
- [13] 金昀,唐新鲁,王晓杰,等. [J]. 实验力学,1998,13(2):166.

Carbonyl iron modified with nano cobalt and its magnetorheological effect

JIANG Wan-quan¹, ZHANG Fu-dian¹, CHEN Zu-yao¹, GONG Xing-long^{2,3}

(1. Dept. of Chem., University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Dept. of Mech. and Eng., University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. CAS Key Lab. of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The properties of magnetorheological fluid (MRF), such as magnetorheological effect, chemical stability and sedimentation rate are greatly affected by the surface characteristics of carbonyl iron powder as a main magnetic material of MRF. It is essential to modify the surface of magnetic particles with surfactant in the preparation of MRF. In the present paper, micron carbonyl iron particles were firstly modified with nano cobalt by electroless plating, then coated with surfactant. The investigation attempted to improve surface characteristics of magnetic particles and to enhance effect of magnetorheological fluid. In the presence of pH10 borax buffer, cobaltous ions were reduced to deposit in the surface of carbonyl iron by sodium hypophosphite. The optimum conditions of plating were obtained by experimental. The carbonyl iron coated with nano cobalt was characterized by XRD, TG analysis, ICP-AES, XPS and SEM. The magnetorheological fluid which was prepared using iron coated cobalt exhibit better properties than one without cobalt coated.

Key words: iron coated with nano cobalt; electroless plating; magnetorheological fluid