

Ciecze sterowalne i ich aspekt nanotechnologiczny

Magnetically controllable fluids in their nanotechnological aspect

TOMASZ BIK*

DOI: 10.17814/mechanik.2015.11.522

Przedstawiono charakterystykę cieczy sterowalnych ze szczególnym uwzględnieniem cieczy ferromagnetycznych, które ze względu na swój nanotechnologiczny charakter mają spory potencjał rozwojowy w ramach inżynierii mechanicznej.

SŁOWA KLUCZOWE: ciecze sterowalne, ferrociecze, nanotechnologia, ciecze magnetoreologiczne

Properties of magnetically controllable fluids are addressed with particular attention paid to ferrofluids, which seem to promise remarkable progress in mechanical engineering due to their nanotechnological profile.

KEYWORDS: controllable fluids, ferrofluids, nanotechnology, magnetorheological fluids

Niniejszy artykuł stanowi wprowadzenie do tematu cieczy sterowalnych i praktycznych aspektów nanotechnologii. W opisie cieczy sterowalnych oraz podgrupy ferrocieczy autor chciał podkreślić możliwe osobliwości wynikające z nanotechnologicznego podejścia do znanych wcześniej struktur cieczy sterowalnych. Ze względu na coraz większą skalę wykorzystania ferrocieczy są one w nowoczesnej inżynierii substancjami o dużym potencjale, który może się przełożyć na rozwój kolejnych konstrukcji lub większe zyski. Zamieszczony na końcu opis praktycznych zastosowań ferrocieczy jest jedynie wstępem do kolejnego artykułu, w którym ten temat będzie kontynuowany.

Nanotechnologia

Nanotechnologia jest jedną z najintensywniej rozwijających się dziedzin nauki na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat. Z powodu szerokiej możliwości zastosowania nanoobjektów i ich wpływu na życie codzienne budzą one spore zainteresowanie pasjonatów nowych technologii, a przede wszystkim naukowców zajmujących się interdyscyplinarnie chemią, medycyną, szeroko pojętą inżynierią i informatyką. Na gruncie nanotechnologii materiały i struktury mają inne właściwości, gdy są analizowane w skali ultramalej, a inne w normalnej skali makro, tj. gdy podlegają odpowiednio prawom fizyki kwantowej lub klasycznej. Taki dualizm charakteru nanoobjektów jest prawdopodobnie ich największą zaletą. Jeśli dodać do tego osobliwość wynikającą z rozmiarów nanoobjektów, pozwalającą na ich przenikanie przez większość barier (również bioorganicznych), to okazuje się, że człowiek dysponuje technologią stwarzającą szerokie perspektywy rozwojowe dla całej inżynierii. Za dolną granicę wielkości nanostruktur zwykło się przyjmować rozmiar pojedynczego atomu (ok. 0,2 nm), a wymiar maksymalny określono na poziomie 100 nm.

Z punktu widzenia nanotechnologii bardzo interesującymi substancjami są ciecze sterowalne, a zwłaszcza podgrupa cieczy ferromagnetycznych.

Ciecze sterowalne

W codziennej praktyce inżynierskiej przez pojęcie cieczy sterowalnych rozumie się substancje zmieniające swoje własności na skutek oddziaływania zewnętrznych pól

fizycznych [1]. Rozwój cieczy sterowalnych zapoczątkowali: W. Winslow [17], który skomponował ciecze elektoreologiczne (ER) zmieniające własności mechaniczne (lepkość, granicę płynięcia) na skutek oddziaływania pola elektrostatycznego, oraz J. Rabinow [14] – odkrywca cieczy magnetoreologicznych (MR) zmieniających własności na skutek zmian pola magnetycznego [1]. Gdy ciecze ER i MR nie znajdują się pod wpływem działania pól, ich właściwości i zachowanie się jest (w pewnym uproszczeniu) zbliżone do modelu cieczy Newtona, w której naprężenia styczne są proporcjonalne do prędkości odkształcenia (natomiast zachowanie się tych cieczy poddanych działaniu odpowiednich pól odpowiada modelowi cieczy Binghama) (rys. 1):

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad E = 0, B = 0 \text{ (ciecz Newtona)}$$

gdzie: τ – naprężenie styczne w cieczy, μ – lepkość dynamiczna cieczy, $\dot{\gamma}$ – prędkość ścinania, E – natężenie pola elektrostatycznego, B – natężenie pola magnetycznego.

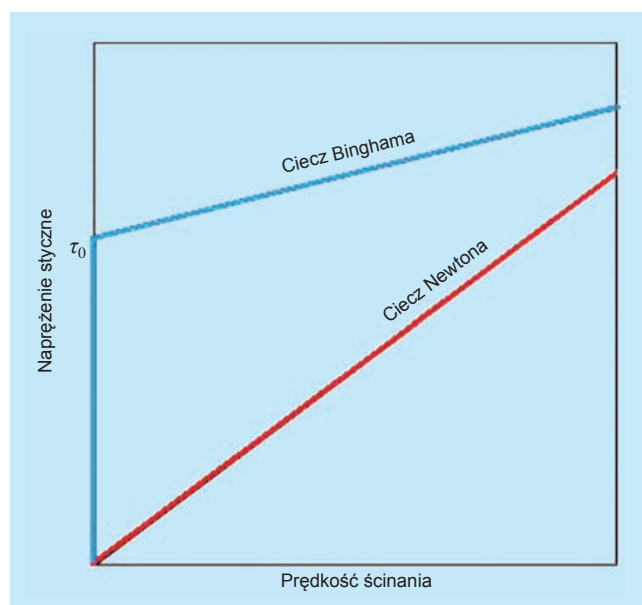
Specyficzną cechą cieczy sterowalnych jest fakt, że poniżej określonej granicy naprężeń stycznych (τ_0) zachowują się jak ciała stałe sprężyste, a powyżej tej granicy – jak płyn Newtonowski:

$$\tau = \tau_0(B) + \mu \cdot \dot{\gamma} \quad B > 0 \text{ (ciecz MR)}$$

$$\tau = \tau_0(E) + \mu \cdot \dot{\gamma} \quad E > 0 \text{ (ciecz ER)}$$

gdzie: τ_0 – graniczne naprężenie styczne w cieczy.

Pod wpływem pola ciecz przechodzi więc w stan aktywny – cząstki pływające swobodnie w nośniku ustawiają się zgodnie z liniami sił pola i tworzą struktury przypominające



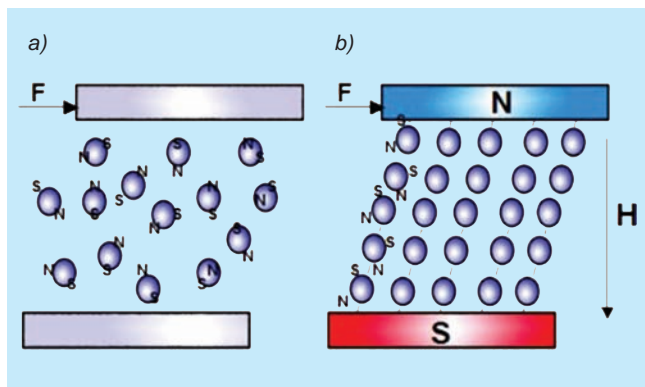
Rys. 1. Zależność naprężenia stycznego od prędkości ścinania dla modeli cieczy Binghama i Newtona

* Mgr inż. Tomasz Bik (tomek.bik@gmail.com) – Katedra Konstrukcji Maszyn Politechniki Rzeszowskiej

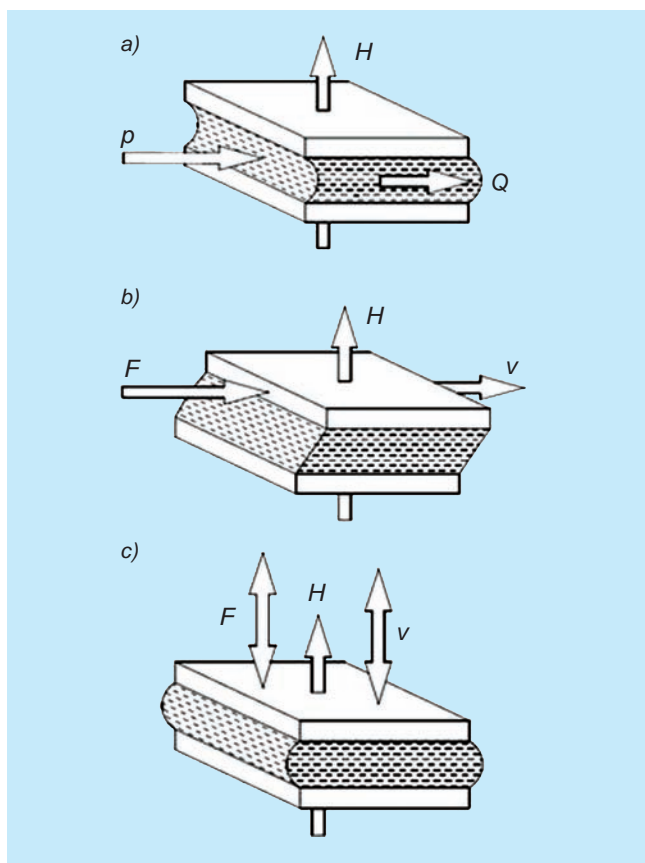
łańcuchy (rys. 2). Rozerwanie takiej struktury wymaga użycia dodatkowych sił, co objawia się wzrostem pozornej lepkości cieczy. Naprężenie styczne ulega zmianie i pojawia się pozorna granica plastyczności [15]. Im większe natężenie pola magnetycznego (i tym samym indukcja), tym większe naprężenie łańcuchów utworzonych z cząstek ferromagnetycznych i większa lepkość cieczy MR. Cały proces jest odwracalny po ustaniu sił pola.

Wzajemne oddziaływanie pomiędzy cząstkami można wyrazić za pomocą równań opisujących [8]:

- energię przestrzennego przyciągania,
- energię przestrzennego odpychania,
- energię magnetyczną,
- energię elektryczną.



Rys. 2. Ciecz MR w stanie wyłączonym (a) oraz łańcuchy cząstek cieczy MR w polu magnetycznym (b) [1]. Objaśnienia: F – obciążenie zewnętrzne powodujące wzajemne przemieszczanie się dwóch przeciwnych biegunów magnesów, H – wektor pola magnetycznego



Rys. 3. Podstawowe tryby pracy cieczy MR w aplikacjach technicznych [11]. Objaśnienia: H – wektor pola magnetycznego (prostopadły do kierunku przepływu cieczy), p – ciśnienie napierające na ciecz, Q – natężenie przepływu cieczy, F – obciążenie zewnętrzne, v – prędkość względnego ruchu rozważanych powierzchni

Ze względu na sposób przemieszczania się cieczy w stosunku do wektora pola magnetycznego oraz możliwy sposób zamiany powstających w cieczy naprężeń na siłę zewnętrzną wyróżnia się trzy zasadnicze tryby pracy cieczy MR w urządzeniach technicznych (rys. 3) [11]:

- **tryb zaworowy** – ciecz przepływa przez szczeliny pomiędzy równoległymi powierzchniami nieruchomymi. Wektor pola magnetycznego jest prostopadły do kierunku przepływu cieczy i dławi jej przepływ. Zastosowanie: tłumiki drgań, pochłaniacze energii uderzeń;
- **tryb ścinania** – ciecz wypełnia przestrzeń między przemieszczającymi się względem siebie równoległymi ciałami. Wektor pola magnetycznego jest prostopadły do kierunku ruchu ciał, przez co ciecz może wpływać na parametry ich ruchu. Zastosowanie: hamulce, sprzęgła, niektóre typy tłumików drgań;
- **tryb ściskania** – ciecz wypełnia przestrzeń pomiędzy dwoma równoległymi powierzchniami, które na skutek obciążenia mogą się do siebie zbliżać i powodować wyciskanie cieczy. Wektor pola magnetycznego, pokrywający się z kierunkiem ruchu względnego powierzchni, przeciwdziała ich dalszemu zbliżaniu się. Zastosowanie: względne pozycjonowanie części, tłumienie uderzeń.

W efekcie prac badawczych, które spowodowały dynamiczny rozwój cieczy MR, dokonano ich formalnego podziału na [1]:

- **ciecze mikromagneto-reologiczne (magneto-reologiczne)**, w których cząstki ferromagnetyczne mają wielkość rzędu kilku mikrometrów,
- **ciecze ferromagnetyczne (nanomagneto-reologiczne)**, w której cząstki ferromagnetyczne mają wielkość od kilku do kilkunastu nanometrów.

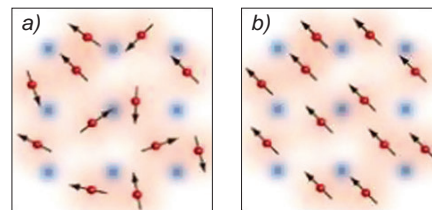
Mimo że te dwie podgrupy ferrocieczy mają cechy wspólne, to jednak pod pewnymi względami różnią się między sobą.

Ciecze ferromagnetyczne

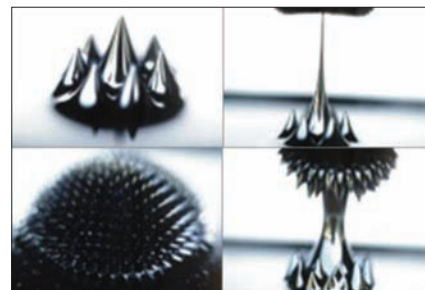
Ferrociecze zostały odkryte w 1968 r. i początkowo miały wyłącznie zastosowanie militarne, jednak po udostępnieniu jednostkom cywilnym przez NASA części rezultatów badań nad ferrocieczami stały się one obiektem zainteresowania naukowców.

W przyrodzie występują trzy naturalne materiały magnetyczne: paramagnetyki, diamagnetyki oraz ferromagnetyki. Wszystkie ferromagnetyki są ciałami stałymi o specyficznych własnościach, zdeterminowanych przez ich strukturę z charakterystycznym silnym uporządkowaniem momentów magnetycznych atomów. Dipole magnetyczne atomów poprzez wiązania chemiczne są ustawione w jednym kierunku (rys. 4).

Rys. 4. Struktura oraz ułożenie momentów magnetycznych: a) paramagnetyka, b) ferromagnetyka



Rys. 5. Zachowanie ferrocieczy w obecności silnego pola magnetycznego (źródło: www.rigaku.co.jp)



Co do kwestii wytwarzania cieczy ferromagnetycznych należy wykluczyć metodę topienia ferromagnetyka, ponieważ w trakcie jego ogrzewania zwiększa się energię jego wewnętrznych, ciepłych ruchów atomów i cząsteczek (tzw. ruchów Browna). W momencie przekroczenia krytycznej dla danego materiału temperatury (temperatury Curie) traci on swoje właściwości ferromagnetyczne, gdyż energia drgań ciepłych struktury krystalicznej jest na tyle duża, że powoduje destrukcję uporządkowanej struktury dipoli magnetycznych. W przypadku wszystkich ferromagnetyków temperatura Curie jest niższa od ich temperatury topnienia.

Istnieją jednak skuteczne metody wytwarzania ferrociecicy [1 i 2]. Jedną z nich przewiduje długotrwałe mechaniczne rozdrabnianie cząstek ferromagnetyka (najczęściej tlenków żelaza, kobaltu lub magnezytu) w specjalnie zaprojektowanych młynkach, a następnie mieszanie powstałego proszku z magnetycznie obojętną cieczą dyspersyjną. Ta ciecz stanowi podstawę dla drobiny ferromagnetyka i w zależności od zastosowania może to być: olej (mineralny, syntetyczny lub na bazie silikonu), gliceryna, nafta, a nawet woda. Ponieważ z założenia drobiny zmielonego ferromagnetyka mają strukturę domenową, cała wytworzona substancja również ma właściwości ferromagnetyczne.

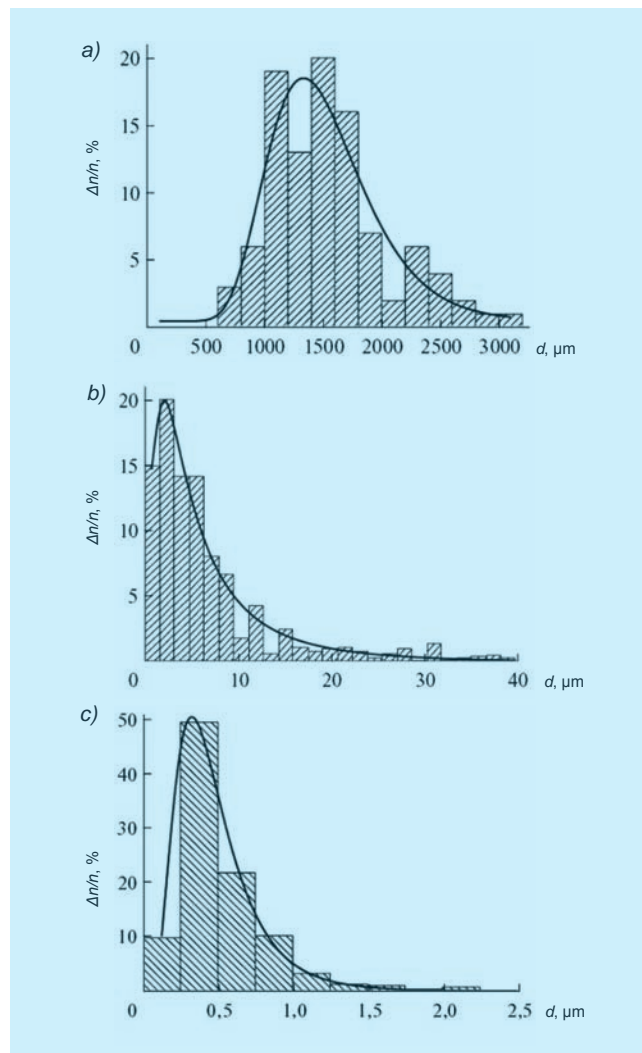
Inna metoda wytwarzania ferrociecicy jest oparta na procesach chemicznych, np. na polikondensacji chemicznej, polegającej na mieszanii dwóch roztworów o różnych wartościowościach, w wyniku czego powstaje zawiesina drobnych cząstek substancji ferromagnetycznej. Jest to metoda szybsza i tańsza w porównaniu z rozdrabnianiem ferromagnetyka. Z [12] wynika, że metoda syntezy chemicznej pozwala na bardzo precyzyjne kontrolowanie kształtu i rozmiarów wytwarzanych nanocząsteczek, a więc umożliwia otrzymanie cieczy o wysokiej jakości i jednorodności.

Szczególnie interesującym zagadnieniem jest pełna odwracalność zachowania ferrociecicy, czyli powrót do stanu pierwotnego w momencie zaniku sił pola. Czas tego procesu z reguły nie przekracza kilku lub kilkunastu milisekund i na ogół jest zadowalający z punktu widzenia zastosowań technicznych. Zmiana lepkości pod wpływem pola magnetycznego jest cechą wspólną wszystkich cieczy MR. W odróżnieniu od cieczy MR ferrociecice nie wykazują granicy plastyczności.

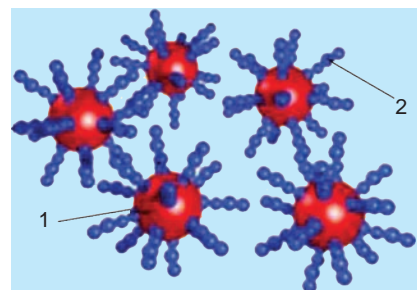
W praktyce bardzo ważną jest jakość nanocząsteczek – ich rozmiar, jednorodność i kształt, a także stan naprężenia i struktura powierzchni, które bezpośrednio przekładają się na przydatność wyprodukowanej substancji. Końcową jakość ferrociecicy determinują także parametry i warunki procesu wytwarzania drobiny ferromagnetyka (rys. 6), ponieważ wpływają bezpośrednio na stabilność pracy cieczy oraz współpracujących z nią zespołów [6]. Jest pożądanym, aby nanocząsteczki ferromagnetyka miały zbliżone rozmiary i kształty oraz charakteryzowały się stałą wartością pola magnetycznego. Bardziej szczegółowe informacje na ten temat można znaleźć np. w [3÷5, 12].

Podczas projektowania ferrociecicy należy zadbać o równomierność rozproszenia cząstek w osnowie oraz o ich ochronę przed łączeniem się w większe skupiska (agregacją). W spełnieniu pierwszego warunku pomagają zastosowanie cząstek o dostatecznie małych rozmiarach. Mimo że ich gęstość jest większa niż gęstość cieczy dyspersyjnej, wykazują one odporność na działanie pola grawitacyjnego i gwarantują quasi-jednorodny charakter zawiesiny. Przy dostatecznym zbliżeniu, np. w wyniku przyciągania magnetycznego, na skutek oddziaływania sił międzycząsteczkowych (Van der Waalsa) cząstki ferromagnetyka mają tendencję do łączenia się w większe kompleksy i do ulegania procesowi sedimentacji. Aby wyeliminować ten problem, wykorzystuje się dodatki substancji powierzchniowo czynnych, tzw. surfaktantów (np. wyższych kwasów tłuszczowych), wytwarzających wokół cząstek cienkie warstwy ochronne, które nie dopuszczają do nadmiernego zbliżenia i łączenia się cząsteczek (rys. 7). Zależnie od żądanych własności i przewidywanych zastosowań do cieczy mogą być również dodawane substancje antyko-
rozcyjne.

Z danych literaturowych [1, 6, 10, 13] oraz informacji technicznych udostępnianych przez producentów wynika, że zawartość ferrocząstek w cieczach ferromagnetycznych (FF) wynosi średnio 3÷15% obj. W cieczach wykorzystywanych w praktyce 85% stanowi ciecz nośna, 5% – cząstki ferromagnetyczne, a 10% – powłoka ochronna. Analiza oferty rynkowej wskazuje również na szeroki zakres zmienności lepkości ferrociecicy: od 5 do 25 000 cP (centypauzów). Dość małą graniczną wartością nasycenia magnetycznego ferrocząsteczek, wynoszącą ok. 0,6 T, powoduje, że nasycenie magnetyczne cieczy może wystąpić już w przedziale indukcji magnetycznej 0,005÷0,13 T. W porównaniu z cieczami mikromagnetoreologicznymi ferrociecice charakteryzują się ok. dziesięciokrotnie mniejszą wartością maksymalnych naprężeń stycznych (z reguły nieprzekraczającą 5 kPa) i większą odpornością na



Rys. 6. Histogram rozkładu ilości cząstek proszku $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ w zależności od ich wielkości: a) przed mieleniem, b) po 120 min mielenia na sucho bez oddziaływania pola elektromagnetycznego, c) w obecności płynnej magnetowarstwy [3]. Oznaczenia: d – rozmiar cząstek, n – ogólna ilość cząstek poddawanych poszczególnym rodzajom mielenia



Rys. 7. Warstwy substancji powierzchniowo czynnej (2) zapobiegające agregacji cząstek ferromagnetyka (1) (źródło: www.ferrolabs.com)

zjawisko sedymentacji. Ponadto ferrociecze wykazują dużą stabilność magnetyczną i mogą pracować w szerokim zakresie temperatury od ok. -65 do 200°C .

Opisane cechy fizykochemiczne oraz ciepla postać ferrocieczy decydują o wielości ich zastosowań inżynierskich. Jednym z podstawowych zastosowań jest pełnienie roli uszczelniającej w różnorodnych węzłach mechanicznych. Ferrociecze wykorzystuje się również jako substancje absorbujące wibracje i drgania oraz redukujące niewyważenie (w przypadku maszyn, w których podzespoły wykonują ruch obrotowy), a ponadto – w obszarze medycyny – jako „transportery” leków wewnątrz organizmów żywych (dostarczające antybiotyki do ściśle wyselekcjonowanych obszarów).

Podsumowanie

Ciecze ferromagnetyczne to wytworzone przez człowieka materiały o wyjątkowych cechach. W ostatnich latach prowadzone są bardzo intensywne badania nad zastosowaniem cieczy sterowalnych [7+9, 13, 16, 18], zwłaszcza że połączenie tej problematyki z odkryciami w dziedzinie nanotechnologii stwarza obiecujące perspektywy.

LITERATURA

1. Bajkowski J. „Ciecze i tłumiki magnetoreologiczne. Właściwości, budowa, badania, modelowanie i zastosowanie”. Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 2012.
2. Block H., Kelly J.P. „Electro-Rheology”. *Journal of Physics, D: Applied Physics*. Vol. 21 (1988): pp. 1661+1667.
3. Egorov I.N., Egorova S.I. “Effect of Electromagnetic Action on Dispersed Composition on Milling Ferromagnetic Materials in Hammer Mill”. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. Vol. 55, No. 4 (2014): pp. 371+374.
4. Egorov I.N., Vernigorov Yu.M., Egorova S.I. Patent RF 2306180 (2007).
5. Egorova S.I. “Izvestia VUZ”. *Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsionalnye Pokrytiya*. No. 4 (2009): p. 12.
6. Frycz M. „Wpływ temperatury i stężenia cząstek magnetycznych Fe_3O_4 na wartość gęstości ferrocieczy wykonanej na bazie oleju silikonowego”. *Zeszyty Naukowe AM Gdynia*. Nr 64 (2010): s. 51+58.
7. Goldasz J. *“Magnetorheological Shock Absorbers: Automotive Context”*. Kraków: Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2012.
8. Homik W. „Zastosowanie cieczy reologicznych w technice, a w szczególności w tłumieniu drgań mechanicznych”. *Przegląd Mechaniczny*. Nr 10 (2006): s. 29+31.
9. Kęsy Z. „Modelowanie i badanie cieczy elektoreologicznych i magnetoreologicznych pod kątem zastosowań technicznych”. Radom: Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2009.
10. Kurzydłowski K., Lewandowska M. „Nanomateriały inżynierskie, konstrukcyjne i funkcjonalne”. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
11. Lewandowski D. „Właściwości tłumiące kompozytów magnetoreologicznych. Badania, modele, identyfikacja”. Praca doktorska. Wrocław: Politechnika Wroclawska, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, 2005.
12. Lju J.P. “Ferromagnetic Nanoparticles: Synthesis, Processing, and Characterization”. *JOM*. Vol. 62, Issue 4 (2010).
13. Milecki A. „Ciecze elektro- i magnetoreologiczne oraz ich zastosowania w technice”. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2010.
14. Rabinow J. “Magnetic Fluid Clutch”. *National Bureau of Standards Technical News Bulletin*. Vol. 32, No. 4 (1948).
15. Rymarz C. „Mechanika ośrodków ciągłych”. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1993.
16. Shahmohammadi A., Jafari A. “Application of different CFD multi-phase models to investigate effects of baffles and nanoparticles on heat transfer enhancement”. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. Vol. 8, Issue 3 (2014): pp. 320+329.
17. Winslow W. “Electrorheological coupling”. *Journal Applied Physics*. No. 20 (1949).
18. Yendeti B., Thirupathi G., Vudaygiri A., Singh R. “Field-dependent anisotropic microrheological and microstructural properties of dilute ferrofluids”. *The European Physical Journal E*. Vol. 37, Issue 8 (2014). ■