

磁流体的制备、性质及其应用

王毛兰 胡春华[#] 罗 新

(东华理工学院应用化学系 江西抚州 344000 [#]南昌大学环境科学与工程学院 南昌 330029)

摘 要 概括介绍了磁流体的组成、性质及其分类。磁流体主要由纳米磁性粒子、载液和表面活性剂三部分组成,它具有超顺磁性、磁光效应、磁热效应等特性。重点阐述了磁流体的制备方法及其在密封、研磨、润滑、选矿、阻尼、传感器、扬声器、生物医学等方面的应用。对磁流体的应用前景也进行了简单介绍。

关键词 磁流体 特性 制备 应用

The Preparation Methods, Characteristics and Application of Ferrofluids

Wang Maolan, Hu Chunhua[#], Luo Xin

(The Applied Chemistry Department of East China Institute of Technology, Wuzhou 344000)

([#]Institute of Environmental Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029)

Abstract The composition and the characteristics of ferrofluids, as well as its sorting are introduced. It is constituted of magnetic nanoparticle, carrier liquid and active agent. Its characteristics have superparamagnet, magneto-light effect and magneto-hot effect. The preparation methods of ferrofluids and its application to sealing, grinding, lubricating, ore dressing, damping, sensor, loudspeaker and biomedicine etc. are also discussed in detail. Its application prospect is narrated, too.

Key words Ferrofluids, Characteristics, Preparation, Application

磁流体又叫磁性液体,它是借助于表面活性剂的作用,将纳米磁性粒子高度均匀地分散在载液中形成的稳定的胶体溶液,在重力、离心力和磁场力的作用下不凝聚也不沉淀,是近年来出现的一种新型功能材料,既具有磁性材料的磁性又具有液体的流动性。1965 年美国宇航局的 Papell 发明了磁流体并将其首次应用于宇航服可动部位的真空密封,此后,磁流体日益引起人们的兴趣并得到世界性的关注^[1~10],目前我国和世界上许多国家都在积极开展这项研究,有关其基础理论和应用方面的报道也越来越多。磁流体的研究是一门涉及物理、化学、力学、流变学等学科的边缘交叉学科^[11],现已在航空航天、电子、化工、机械、能源、冶金、仪表、环保、医疗等各个领域得到广泛的应用。本文概括介绍了磁流体的组成、性质及其分类,重点阐述了磁流体的制备方法及其应用。

1 磁流体的组成

磁流体由磁性微粒、表面活性剂和载液三者组成,三者关系如图 1 所示。磁性微粒可以是:

王毛兰 女,24 岁,硕士生,现从事纳米磁性材料方面的研究。

2003-07-14 收稿,2003-10-20 接受

Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、氮化铁、单一或复合铁氧体、纯铁粉、纯钴粉、铁-钴合金粉、稀土永磁粉等，目前常用 Fe_3O_4 粉。

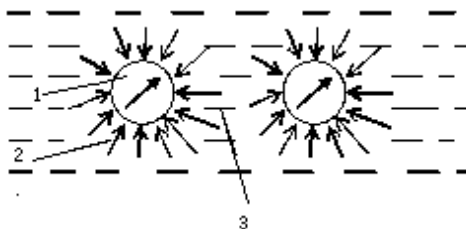


图 1 磁流体组成示意图

Fig.1 The composition of ferrofluids

1 磁性颗粒, 2 表面活性剂, 3 载液

表面活性剂的选用主要是让相应的磁性微粒能稳定地分散在载液中，这对制备磁流体来说至关重要。典型的表面活性剂一端是极性的，另一端是非极性的，它既能适应于一定的载液性质，又能适应于一定磁性颗粒的界面要求。包覆了合适的表面活性剂的纳米磁性颗粒之间就可相互排斥、分隔并均匀地分散在载液之中成为稳定的胶体溶液。

关于载液的选择，应以低蒸发速率、低粘度、高化学稳定性、耐高温和抗辐射为标准，但同时满足上述条件非常困难，因此，往往根据磁流体的用途及其工作条件来选择具有相应性能的载液。

2 磁流体的基本特性

(1)超顺磁性：磁流体最重要的性质之一就是超顺磁性，其磁化强度随磁场强度的增大而上升，甚至在高磁场情况下也很难趋于饱和，并无磁滞现象，矫顽力和剩磁均为零，无论是引入磁场还是除去磁场，均导致实际互为镜像的感应效果，正是由于磁流体存在着与超顺磁性和饱和磁化强度相联系的液体行为，使得通过外加磁场调控磁流体的流动成为可能。

(2)磁光效应^[12]：磁流体在外加磁场作用下，呈现出类似于单轴晶体的光学各向异性，当光沿平行于磁场的方向入射时，产生法拉第效应，沿垂直于磁场方向入射时，产生磁致双折射或 Cotton-Mouton 效应，且这两种情况都伴有二向色性。磁光特性的应用表现出良好的前景，如磁场传感器、磁光调制器、光量阀等。

(3)磁热效应：当磁场强度改变时，磁流体的温度也会改变，即当磁流体进入较高的磁场强度区域时，磁流体被加热；在离开磁场区域时，磁流体被冷却。磁流体的饱和磁化强度随温度的升高而降低，至居里点时消失，利用这一作用，将磁流体置于适当温度和梯度磁场下，磁流体就会产生压力梯度从而流动。

(4)粘磁特性^[13]：粘性是流体性质的一个重要物理量，它影响流体的流动状态。磁流体的粘性有两部分组成：一部分是普通流体力学意义下的粘性，它与流体的温度和压力有关；另一部分是与外加磁场有关的磁粘性，它是外磁场通过磁化过程以磁粘滞力和麦克斯韦应力形式对磁流体作用的结果，宏观上表现为一种附加粘性。由此可见，对磁流体流动状态的控制可通过外加磁场对其粘性的控制来实现。

(5)流变性：在磁场作用下，磁流体具有良好的流变学性能。在均匀横向磁场中磁流体运动

出现紊流结构,在旋转磁场中磁流体会出现涡流等现象。

3 磁流体的主要类型

磁流体的种类较多,可按超微磁性粒子种类、载液类型等方法划分,按磁流体中超微磁性粒子的类型可将磁流体分为:

(1)铁氧体系:这类磁流体的超微粒子是铁氧体系列,如 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Zn)等。

(2)金属系:这类磁流体的超微粒子选用 Ni 、 Co 、 Fe 等金属微粒及其它们的合金。

(3)氮化铁系:这类磁流体超微粒子选用氮化铁,因其磁性较强,故可获较高饱和磁化强度。

按载液种类磁流体可分为:水、有机溶剂(庚烷、二甲苯、甲苯、丁酮)、碳氢化合物(合成剂、石油)、合成酯、聚二醇、聚苯醚、氟聚醚、硅碳氢化物、卤代烃、苯乙烯等类磁流体。

4 磁流体的制备方法

制备磁流体的方法有很多,如机械球磨、热分解、胶溶法、水溶液吸附-有机相分散法、电解法、真空蒸镀法、等离子体法、气相液相反应法等,下面将具体阐述磁流体的制备方法。

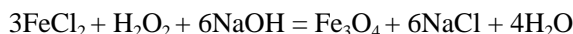
(1)机械球磨法:将粒径尺寸为微米级的磁铁矿粉末与载液和表面活性剂按一定比例混合在一起,装入球磨机进行长时间的研磨,大约需要 5~20 个星期,磁铁矿粒径为 15~2.5nm,然后用高速离心机除去粗大粒子。该法耗时长,效率低,所得粒径分布广,但其几乎可与任何载液和表面活性剂制成流体,且其制备的磁性颗粒的表面氧化程度比用化学共沉淀法低。

(2)共沉淀法:该法为目前最普遍使用的方法,其反应基本原理为:



通常是把 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的硫酸盐或氯化物溶液以 1/2,更多的是 2/3 的比例混合后,用过量的氨水或 NaOH 溶液在一定温度(55~60)和 pH 下,高速搅拌进行沉淀反应,制得 8~10nm 的 Fe_3O_4 微粒,然后将 Fe_3O_4 粒子加入到含表面活性剂(如油酸)的载液中加热或煮沸,这样 Fe_3O_4 表面就会吸附油酸,从水相转入载液中,分离后即可得到磁流体,此法制得的磁流体微粒细小、均匀、饱和磁化强度高,但此法对操作条件的控制要求非常苛刻。

(3)氧化沉淀法:该法基本原理为:



通常是将 FeCl_2 装入四口圆底烧瓶中,加入消泡剂和分散剂,通入 N_2 保护,烧瓶置于 50 恒温水浴中,高速搅拌。待反应体系混合均匀、温度恒定后,依次缓慢滴加 H_2O_2 和 NaOH 溶液,反应 2h,将制得的磁流体稀释 1 倍,用超声波处理几分钟后,移入带有搅拌器的烧瓶中,维持温度 70 ,高速搅拌,在 pH 为 4 时缓慢滴加戊二醛溶液,反应 1h,再用 NaOH 调 pH 为碱性以终止反应。此法制得的磁流体,其磁性微粒的粒径大、分布范围宽、易聚结。

(4)蒸发冷凝法:该法是将含表面活性剂的低挥发性溶剂(载液)装入一个旋转的真空滚筒底部,随着滚筒的旋转,在其内表面上形成一液体膜。加热置于滚筒中心部位的铁磁性金属,使之蒸发,表面活性剂将蒸发的铁磁性金属吸附在滚筒表面,随着滚筒的旋转进入载液内,从而生成金属磁流体。该法制得的磁流体颗粒粒径为 2~10nm。

(5)热分解法：用 Ar 或 N_2 将羰基金属络合物($Fe(CO)_5$ 、 $Ni(CO)_5$ 或它们的混合物)或有机金属络合物蒸气载带到混合器内,稀释后进入热解器内,该混合蒸气在具有一定温度的载液中进行热分解,形成纳米级金属颗粒,这些颗粒被表面活性剂包覆而均匀、稳定地分散在载液中成为金属磁流体。该法可制得颗粒粒径为 3 ~ 5nm 的高饱和磁化强度磁流体。但该法所用的羰基金属络合物毒性很大,易氧化,需要一定的防护措施,且在制备过程中会产生一定量的 CO。

(6)等离子 CVD 法：在氮等离子体的作用下,使 $Fe(CO)_5$ 分解成 Fe 原子并与等离子体内活化的氮反应,生成氮化铁颗粒,这些颗粒被容器内表面的液体膜捕捉并均匀分散到容器底部的载液中,形成氮化铁磁流体,由于该法制备的氮化铁颗粒是在气相中生成的,所以颗粒之间容易相互碰撞而长大,致使颗粒大小均匀性差,粒径分布较宽,从而使磁流体的饱和磁化强度相对较低。

(7)还原法：该法是在溶解有一定量表面活性剂的强还原剂 $NaBH_4$ 水溶液中将 Fe^{2+} 还原为铁颗粒,将其絮凝后置于含有表面活性剂的水溶液中用超声波分散,获得水基金属磁流体。该法工艺简单,能耗低,但磁性颗粒粒径分布较宽,且易于氧化。

(8)电解沉积法：以汞作阴极,使金属盐电解并在汞电极上析出磁性粒子,搅拌汞使析出的纳米级金属颗粒分散在汞中,从而制成汞基金属磁流体。该法可制备具有热传导率和导电率高的磁流体。

(9)气相-液相反应法：反应在一个四口玻璃瓶中进行,按一定比例分别加入 $Fe(CO)_5$ 、载液、表面活性剂,在电动搅拌下将混合液的温度升至 90 °C 恒温 2h,然后再升温至 200 °C 恒温 1h,整个加热过程中,高纯氨气以 100mL/min 的流量通入,将此过程重复 3 ~ 4 次,直至加入的 $Fe(CO)_5$ 全部反应为止,即可制得颗粒尺寸为 6 ~ 12nm 的高饱和磁化强度的氮化铁磁流体。

5 磁流体的应用

磁流体的独特性能,使得磁流体的应用愈来愈广泛,涉及机械、工程、化工、医药等多个领域,特别是在高、精、尖技术上的应用。传统的磁流体产品,如密封、阻尼器和扬声器在一些国家已经有了很好的工业应用。在最近几年,又出现了大量新的应用,如磁流体传感器、热传递装置、药品输送、能量转换等。

(1)密封^[14]：磁流体密封是一种非接触式密封技术。它可以封气、封水、封油、封尘、封烟雾等,是防止污染物通过的有效屏障。磁流体密封是通过设置单个或多个永久磁铁和铁磁性极靴,绕高渗透旋转轴形成强磁场,在旋转轴和永久磁铁的夹缝中加入磁流体,由于磁场吸引力的作用,磁流体绕轴形成“O”型环,把空隙完全堵住,阻止被密封介质从空隙通过。其具有以下优点：严密的密封性；泄漏率低；使用寿命长；污染少；低磨损、低发热；良好的修复性；无方向性密封等。

(2)研磨：磁流体研磨是利用其流动性和磁性以及外磁场的作用来保持磨料与工件之间产生相对运动而达到研磨和光整工件表面的一种精加工技术。其优点是加工时间短,能自动控制,可研磨各种材料和任何形状的曲面,还可以内外两面同时研磨,在机械和电子工业中有着广泛的应用。

(3)油水分离：由于以烃类作分散剂的磁流体可与油而不与水混合,在磁流体中加入油水混

合液时, 其中油被磁化并吸附停留在磁场区, 因此可利用磁流体进行油水分离。利用此原理可以回收泄漏在海面上的油及乳胶。

(4)矿物分离: 磁流体在磁场的作用下密度会发生变化, 在外加磁场的作用下使其密度为两种欲分离的物质密度的平均值时, 一种物质下沉, 而另一种浮起, 从而达到分离回收的目的。磁流体矿物分离的成本低, 方法简单可行, 无噪音, 无污染, 不失为一种有效的分离方法。

(5)磁流体传感器^[15]: 磁流体传感器是利用磁流体的某个或某些特性设计的传感器, 目前主要用于倾角仪、比例放大仪等。倾角仪利用磁流体自悬浮变化, 探测浮在容器中的磁流体位移而达到测量的目的。比例放大器利用外加磁场对磁流体的控制, 使磁流体喷射流偏转而达到比例放大作用。

(6)润滑^[16]: 磁流体是一种新型润滑剂, 利用外加磁场可将其保持在润滑部位, 在润滑过程中既不泄漏, 又可防止外界污染。用磁流体作润滑剂可用于动压润滑的轴颈轴承、推动力轴承、各种滑座和表面相互接触的任何复杂运动机构, 在磁场作用下能准确地充满润滑表面, 用量不多而且可靠, 又可节省泵及其他辅助设备, 实现连续润滑并避免出现润滑剂贫乏的现象。

(7)磁流体在扬声器上的应用^[17]: 通常扬声器中音圈的散热是靠空气传热的, 对一定的音圈只能承受一定的功率, 过大的功率会烧坏音圈。如在音圈与磁铁间隙处滴入磁流体, 由于液体的导热系数比空气大 5~6 倍, 从而使得在相同条件下功率可以增加 1 倍, 有效地解决了音圈的散热冷却问题, 降低了因热瞬态过程而引起的失灵。此外, 磁流体的加入有利于音圈的中心定位, 降低了由于音圈摩擦而引起的扬声器衰减, 提高装配成品率。

(8)阻尼器件: 磁流体具有一定的粘滞性, 又是强磁性介质, 因此用来实现液体阻尼, 阻尼掉系统中所产生的不希望有的震荡模式。用磁流体阻尼之后, 许多元件的加工就不用表面抛磨了, 因而减少了加工量。磁流体与通常的阻尼介质相比较, 其优点在于它可借助外磁场进行定位, 以改善步进电机转动的精度。

(9)快速印刷^[18]: 磁流体的一个特征就是它能够通过磁场提供一种稳定的注墨体系, 在磁场作用下, 磁流体沿磁场方向移动达到电势平衡, 磁流体墨水受电场库仑力的作用飞向反电极落在记录纸上, 从而可实现无声快速的印刷。用磁流体制成高质量的磁性墨水, 也可用于无铅字高速喷射印刷。

(10)用于药品定位及肿瘤的治疗^[19]: 在医学领域, 将药品吸附在裹覆粒子的表面活性剂是可能的, 用这种方法制备的药品可以注射到病人的体内并可通过磁场将药品定位在需要治疗的病灶部位上。药品的作用完成后, 磁流体可以通过渗析除去, 避免了药物的不良反应。也可用磁流体治疗脑动脉瘤, 方法是通过一根空心的磁针把磁流体注射到动脉中, 磁场加在瘤子上, 使磁流体将血管和瘤子分隔开来, 然后用激光照射将癌细胞杀死。

(11)在生物学上用于细胞的分离^[20]: 利用磁流体的磁特性, 也可以选择分离病毒、细菌等, 英国已成功地使用磁流体来查找生物群落的最小单位, 如烟草哮喘病毒和烟草镶嵌病毒。磁流体顺磁性分离技术有选择地将一些细胞除去, 如人体淋巴的附属细胞(B 细胞、T 亚群细胞等)、肿瘤细胞、吸热细胞等。该技术在人体骨髓移植方面具有广阔的应用前景。

(12)造影剂: 磁流体可以用作 X 射线检查的对比中介。目前用 X 射线诊断食道或胃肠疾病

时常用的造影剂是“钡餐”，但钡餐使用的 BaSO_4 溶液有两大缺点，一是服用量大且不易粘附在待诊断部位。二是长时间反复诊断同一部位有困难。近年来发现用铁氧体制成的磁流体不但磁性能好，X 射线吸收好，而且在胃液中极少被溶解，其粘着性好，能在胃中长时间滞留，流动性也不会变差，很容易发现胃前壁的小病灶，可以描绘出细微的病变，及时诊断胃溃疡和胃癌。因此将来用磁流体作为 X 射线检查的造影剂有可能取代“钡餐”。

(13) 计量阀：磁流体作计量阀的原理是通过可变电磁铁产生外部磁场，固定管道内的磁流体，使其起到阀的作用，由于管道是垂直放置，所以当磁流体上积压的液量超过某一重量时，由于重力作用，其阀被破坏，这时管道内的液体向下流去，而当阀上的液量又恢复为某一重量的时候，磁流体阀再次闭合，这种反复的过程，成为保持一定重量液体的计量阀，可用于特定的生产管道中。

(14) 执行元件：磁流体可用来制作机器人的“肌肉”。在制造机器人时，由于缺少一种传力过程中的缓冲弹力，生产出来的机器人的各个关节大多不灵活自如，如果把磁流体沿着外面包有螺旋线圈的管子输送到一定关节，就可以解决这个难题，同样用磁流体也能够制成从事人工劳动的机器人的执行元件。

(15) 其它方面的应用：除以上列举的应用外，磁流体还有许多其它方面的应用，如磁流体在工业上可用于磁性染色、磁液陀螺、涡轮叶片的检验等。在国防上可用于液体声波接收器、水中吸音体、可变分级复联装置等，在化学反应中磁流体可作为载体携带催化剂于反应中，利用其磁光效应可开发出许多新器件，如光开关、磁场敏感器、磁控超声波器、衰减器和起偏器等。

6 展望

磁流体技术和应用开发研究，自 20 世纪 60 年代起至今，工艺技术日渐成熟，应用也不断扩展，使磁流体已成为重要的功能材料。随着高性能的氮化铁磁流体的研制成功和批量生产，这种新型磁流体在宇宙仪器、扬声器等振动吸收装置、缓冲器、汽车悬挂装置、调节器、激励装置、传动器以及太阳黑子、地磁、火箭和受控热核反应等方面的应用，无疑为磁流体的开发拓宽了广阔的思路，也为其发展展示了无限的前景；磁流体在生物磁学中的应用，也为人类探索生命奥秘，攻克危害人类的疾病提供了新的手段。相信在不久的将来，随着科学家们对磁流体物理化学性质的深入认识，以及对超微磁性粒子、表面活性剂和载液的深入研究，稳定性更好、性能更高的实用化磁流体将不断出现，并将在更多领域发挥重要作用。可以预见，随着对磁流体的研究不断深入，磁流体在不久的将来也会像半导体、塑料一样得到广泛的应用。

参考文献

- [1] 刘思林, 滕荣厚, 于英仪. 功能材料, 2000, 31(04): 369~376.
- [2] A E Berkowitz. IEEE Trans. on Mag., 1980, 16(2): 184~190.
- [3] 郭广生, 王志华. 无机材料学报, 2000, 15(5): 921~925.
- [4] A Wooding, M Killer, D B Lambrick. J. Disp. Sci. Tech., 1992, 13(5): 479~490.
- [5] 杨志伊, 陈俊, 刘书进. 摩擦学学报, 2002, 22(2): 130~132.
- [6] 刘辉, 钟伟, 都有为. 磁性材料及器件, 2001, 32(2): 45~49.
- [7] 罗新, 方裕勋. 华东地质学院学报, 1997, 20(2): 120~125.

- [8] P C Morais, V K Garg, A C Oliveria et al. J. Magn. Magn. Mater., 2001, 225: 37~40.
- [9] F Schinagl, H Iro, R Folk. Eur. Phys. J. B, 1999, (8): 113~123.
- [10] D Zins, V Cabuil, R Massart. Journal of Molecular Liquids, 1999, 83: 217~232.
- [11] J C Bacri, R Frank, R Sdlin. J. Magn. Magn. Mater., 1990, 85: 27~32.
- [12] J J M Jangssen, J A A J Perenboom. J. Magn. Magn. Mater., 1989, 81: 14~24.
- [13] I Patrick, K Martin, H Siegfried. J. Chem. Phys., 2002, 116: 9078.
- [14] R A Walliams, H Malaky. IEEE Trans. on Mag., 1980, 16(2): 12~22.
- [15] 宋国庆, 董新平, 高成臣 等. 传感器技术, 1999, 18(3): 27~29.
- [16] A N Bolotov. J. Magn. Magn. Mater., 1990, 85: 269~272.
- [17] 钱永康. 磁性材料与器件, 1983, 14(13): 33~35.
- [18] 谭美军, 陈 洪, 汤建新. 包装工程, 2002, 23(4): 60~66.
- [19] A N Rusetzki et al. J. Magn. Magn. Mater., 1990, 85: 299.
- [20] M Lauva et al. J. Magn. Magn. Mater. 1990, 85: 295.