

Vliv oxidace na magnetoreologické suspenze

Sláma Jaroslav

Bakalářská práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jaroslav Sláma**

Osobní číslo: **T13825**

Studijní program: **B3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Technologická zařízení**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv oxidace částic na jejich magnetoreologické chování**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerži na zadané téma
2. Provedte řízenou oxidaci částic karbonylového železa
3. Připravte a charakterizujte magnetoreologické suspenze
4. Vyhodnoťte a diskutujte získané výsledky

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Odenbach, S., Borin, D. (eds.). 11 th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnatorheological Suspensions. Dresden, 25–29 August 2008. 2009. ISBN 1742–6596.
2. Brož, J. Moderní problémy feromagnetismu. 1965.16.
3. Časopisecké publikace dostupné v databázích prostřednictvím Knihovny UTB.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

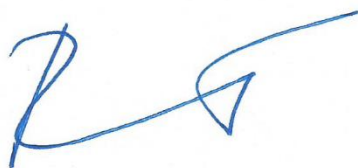
Datum zadání bakalářské práce:

8. ledna 2016

Termín odevzdání bakalářské práce:

20. května 2016

Ve Zlíně dne 3. února 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



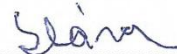
prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 9. 4. 2016


.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na vliv jednotlivých kyselin na vlastnosti MR suspenzí. Oxidace částic byla provedena pomocí HCl, H₂SO₄, HNO₃. Následně byla zjišťována morfologie částic pomocí SEM a poté byly určovány magnetické vlastnosti pomocí magnetizačních křivek získaných na VSM. Poslední část byla zaměřena na tokové křivky získané na viskozimetru. Po vyhodnocení a porovnání všech dat, bylo zjištěno, že působení kyselin na MR suspenze má značný vliv na jejich účinnost a proto by se měli MR systémy v praxi před nimi chránit.

Klíčová slova: Magnetoreologická suspenze, oxidace, kyselina, reologie

ABSTRACT

This thesis is focused on the evaluation of various acids on the magnetorheological (MR) performance. The oxidation was carried out using HCl, H₂SO₄, and HNO₃. Subsequently, the morphology and magnetic properties of particles was investigated via SEM and VSM, respectively. Then, the flow curves under the presence of external magnetic field were measured using a rotational rheometer. After the evaluation and comparison of all the data, it can be concluded that the acidic environment has significant impact on MR performance and, thus, these system should be protected against it in practice.

Keywords: Magnetorheological suspensions, oxidation, acid, rheology

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu své bakalářské práce Ing. Michalu Sedláčkovi, PhD. za odborné vedení při psaní práce, za užitečné rady a za zasvěcení do oblasti magnetoreologie.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 REOLOGIE	11
1.1 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI.....	11
1.1.1 Newtonské kapaliny	12
1.1.2 NeNewtonské kapaliny	14
2.2 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE.	16
2 MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE	17
2.1 SLOŽENÍ SUSPENZE.....	17
2.1.1 Dispergované částice.....	17
2.1.2 Disperzní prostředí	20
2.2 OXIDACE DISPERZNÍCH ČÁSTIC.....	20
2.2.1 Chemická oxidace	20
2.2.2 Tepelná oxidace	21
3 MAGNETOREOLOGICKÝ EFEKT	22
3.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ MAGNETOREOLOGICKÝ EFEKT	23
3.1.1 Teplota.....	23
3.1.2 Tvar a velikost částic.....	23
3.1.3 Koncentrace suspenze	23
3.1.4 Intenzita vnějšího magnetického pole.....	23
3.2 VYUŽITÍ MAGNETOREOLOGICKÉHO EFEKTU	24
3.2.1 Automobilový průmysl	25
3.2.2 Další využití MR efektu	26
4 SHRNUÍ TEORETICKÉ ČÁSTI	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
5 CÍLE PRÁCE	29
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
6.1 PŘÍPRAVA DISPERZNÍCH ČÁSTIC	30
6.2 MORFOLOGIE DISPERZNÍCH ČÁSTIC	30
6.3 URČENÍ MAGNETICKÝCH VLASTNOSTÍ DISPERZNÍCH ČÁSTIC	30
6.4 URČENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ MR SUSPENZÍ.....	31
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	33
7.1 MORFOLOGIE DISPERZNÍCH ČÁSTIC	33
7.2 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI.....	36
7.3 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI MR SUSPENZÍ V USTÁLENÉM SMYKOVÉM POLI.....	36
7.4 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI MR SUSPENZÍ V OSCILAČNÍM POLI.....	40
ZÁVĚR	44
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	45
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	48
SEZNAM OBRÁZKŮ	51

ÚVOD

Magnetoreologické (dále jen MR) suspenze patří do skupiny inteligentních materiálů. Ačkoliv byly objeveny již ve 40. letech dvacátého století, jejich přesnější zkoumání započalo až v posledních dvaceti letech. MR suspenze je tvořena dvěma základními složkami, jenž můžeme dělit na disperzní prostředí a dispergovanou látku. Nejčastěji používaným disperzním prostředím jsou různé druhy olejů. V případě dispergované látky se nejčastěji můžeme setkat s feromagnetickými částicemi s velikostí nepřesahující více než 10 mikrometrů. Speciální vlastností MR suspenzí je změna z viskózního stavu na tuhou viskoelastickou látku a to za pomoci homogenního magnetického pole. To znamená, že je schopna měnit své skupenství z kapalného stavu na pevný a naopak a to během několik desetin sekundy. Tohoto jevu se využívá zejména tam, kde je potřeba tlumit náraz a kde je potřeba rychlý přenos kroutícího momentu.

Díky velkému rozdílu hustot mezi disperzní fází a částicemi v ní rozptýlenými dochází k jednomu z hlavních problémů, jenž snižuje celkovou účinnost MR efektu – sedimentaci. K odstranění tohoto problému je potřeba vhodně volit velikost částic, popřípadě i úprava celkového tvaru částice nebo potažení jejího povrchu aktivní látkou. Další problém, jenž narušuje MR efekt je oxidace. Díky různým okolním podmínkám může dojít k oxidaci chemické (např. vlhkost, kyselá dešť) nebo změnou teploty k oxidaci tepelné.

Praktická část této práce je zaměřena právě na oxidaci disperzních částic a vliv této oxidace na morfologii částic, magnetické vlastnosti a reologické vlastnosti MR suspenzí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 REOLOGIE

Reologie je věda zabývající se tokem a deformací látek. Každá látka se chová jako kapalina, je-li jí poskytnut dostatečný čas. Označení reologie bylo zavedeno americkým fyzikem E.C. Binghamem a všeobecně přijato v roce 1929 [1]. O tom, zda se s daným materiálem pracuje jako s kapalinou nebo jak s pevnou látkou rozhoduje tzv. Debořino číslo, které je značeno De :

$$De = \lambda / \theta \quad (1)$$

kde: λ - charakteristický čas materiálu (též relaxační čas) vyjadřující schopnost molekulárního přeskupování

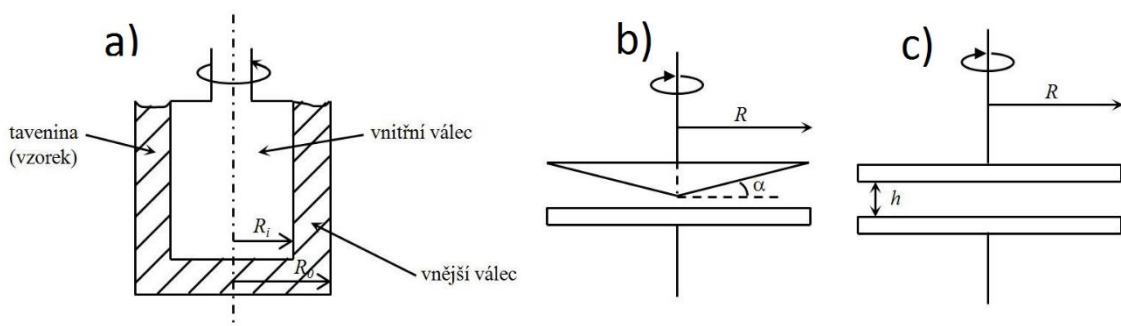
θ - čas procesu neboli doba pozorování.

Např. $\lambda_{\text{vody}} = 10^{-12}$ s $\lambda_{\text{skla}} = 100$ let

Je-li pro látku s charakteristickým časem $\lambda = 1$ doba pozorování $\theta = \infty$, pak $De \rightarrow 0$ a materiál se jeví jako tekutina. Je-li pro materiál s charakteristickým časem $\lambda = 1$ čas procesu $\theta = 0$, pak $De \rightarrow \infty$ a materiál se jeví jako pevná látka. [2]

1.1 Reologické vlastnosti

Mezi základní reologické veličiny patří smykové napětí a s ním spojená prahové napětí, smyková viskozita a rychlost smykové deformace. Právě tyto veličiny lze u MR suspenzí měnit účinkem vnějšího magnetického pole. U MR suspenzí se měří reologické vlastnosti jak v aktivovaném stavu (přítomnost magnetického pole), tak v neaktivovaném stavu (bez přítomnosti magnetického pole). Výsledky obou měření se pak porovnávají pomocí reologických rovnic a jako tokové křivky jsou pak graficky znázorněny. U experimentálního stanovení těchto křivek se používají rotační reometry. [3]



Obrázek 1. Rotační reometry typu a) váleček-váleček b) kužel-deska c) deska-deska [4]

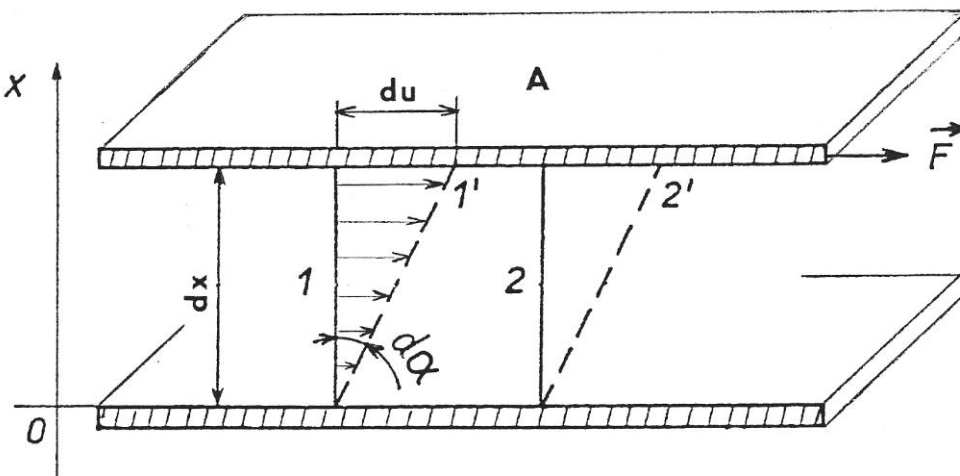
1.1.1 Newtonské kapaliny

U případů ideálních viskózních materiálů platí pro tečné napětí klasický Newtonův zákon (rov. 2)

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot D \quad (2)$$

kde součinitel η je dynamická viskozita charakterizující vnitřní tření newtonské kapaliny, du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin vzdálených o dx a D je tzv. gradient rychlosti (rychlost deformace, rychlost smyku), který charakterizuje tvarové změny v proudící tekutině.

Hodnota látkové charakteristiky u dynamické viskozity závisí na tlaku a teplotě. U kapalin klesá. Podle soustavy SI je její jednotkou Pascal sekunda [Pa . s]. Hodnota převrácené dynamické viskozity je $\varphi = 1/\eta$ a nazývá se fluidita (tekutost).



Obrázek 2. Rychlostní profil toku v kapalině mezi pohyblivou a nepohyblivou deskou [4]

Kinematickou viskozitu ν lze získat jako podíl dynamické viskozity, η , a hustoty tekutiny, ρ , podle následujícího vztahu:

$$\nu = \eta / \rho \text{ [m}^2 \text{ / s]} \quad (3)$$

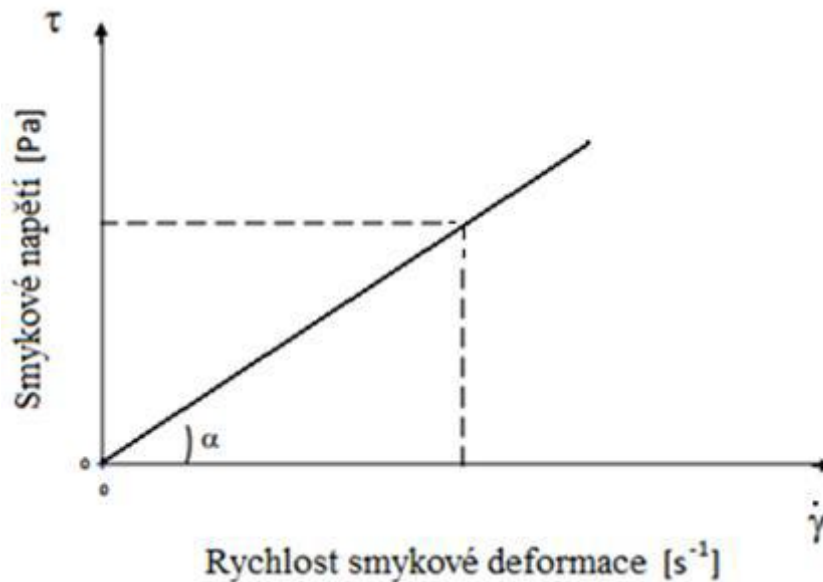
Při popisování dějů, které závisí jak na viskozitě, tak na hustotě tekutiny (např. hydrodynamika kapalin), je výhodné použít právě kinematickou viskozitu.

Pokud se tekutiny řídí podle Newtonova zákona, tak se označují jako Newtonské. Viskozita pak u těchto tekutin nezávisí na smykovém napětí a jejich toková křivka je znázorněna na Obr. 4 a 5. Platí zde $\eta = \text{tg } \alpha$. [4]

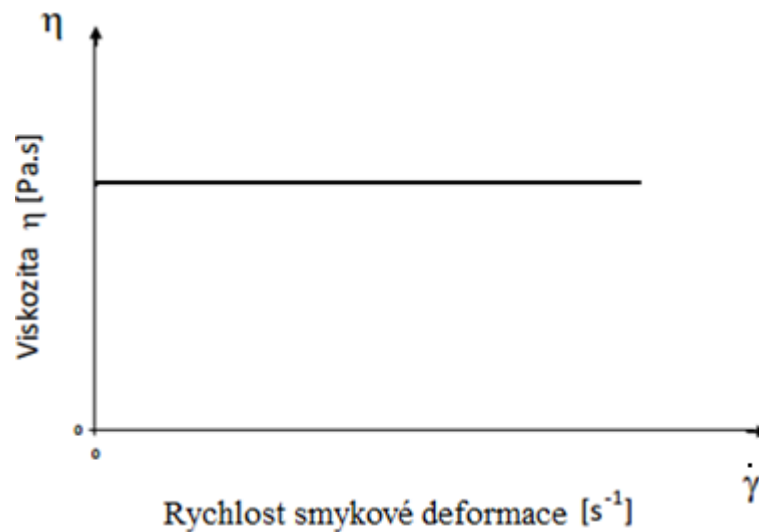
Pokud se jedná o suspenze pak je také viskozita závislá i na objemovém zlomku pevných částic (Φ). Viskozita těchto suspenzí se pak vyjadřuje dle následujícího vzorce (rov. 4):

$$\eta = \eta_0 [1 + 0,75(\Phi_{\max} / \Phi - 1)]^2 \quad (4)$$

, kde η_0 je viskozita Newtonské kapaliny a ϕ_{\max} značí maximální objemový zlomek pevných částic.



Obrázek 3. Toková křivka Newtonovské kapaliny [5]



Obrázek 4. Závislost dynamické viskozity na rychlosti smykové deformace
pro Newtonskou kapalinu [5]

1.1.2 NeNewtonské kapaliny

Pokud se však kapaliny Newtonským zákonem neřídí, nazýváme je kapaliny ne-Newtonovské. Jedná se o kapaliny složitější, co se týče reologických vlastností a jsou to například suspenze s vyšším objemovým podílem dispergované fáze, taveniny polymerů či různé druhy plastů, tj. polymery včetně přísad. Platí pro ně analogicky s Newtonovým zákonem rovnice (rov. 5):

$$\tau = \eta \cdot D \quad (5)$$

kde η je ovšem tzv. zdánlivá viskozita, která není látkovou konstantou, ale závisí na rychlosti deformace nebo tečném napětí. [4]

Základní rozdělení neNewtonovských látek:

- 1) Pseudoplastické- jsou nejběžnějším typem neNewtonovských kapalin, u nichž viskozita klesá s rostoucím napětím resp. smykovou rychlostí. Typickým příkladem těchto kapalin jsou např. roztoky a taveniny polymerů, roztoky mýdel, suspenze s tuhými částicemi a hrubší disperzní roztoky. Mezi výhody patří pseudoplasticita, díky níž se snižuje energetická náročnost potřebná k míchání a tečení materiálu. Podle tokové křivky pak můžeme tyto pseudoplastické kapaliny rozdělit ještě na dvě podskupiny:

Pravé pseudoplastické a strukturně viskózní kapaliny (lze stanovit dvě limitní hodnoty zdánlivé viskozity. [1,6]

- 2) Dilatantní- u těchto kapalin naopak viskozita roste s rostoucím gradientem rychlosti. Toto chování není tak časté a děje se jen u některých suspenzích s vysokou koncentrací jako je např. v PVC plastisolech. Dilatantní chování je nežádoucí, protože většinou komplikuje technologické procesy, je pokud možno snahou tuto dilataci potlačit. K vyjádření průběhu tokových křivek uvedených neNewtonských kapalin se užívají rovnice empirické nebo poloempirické povahy, např. typu (rov. 6)

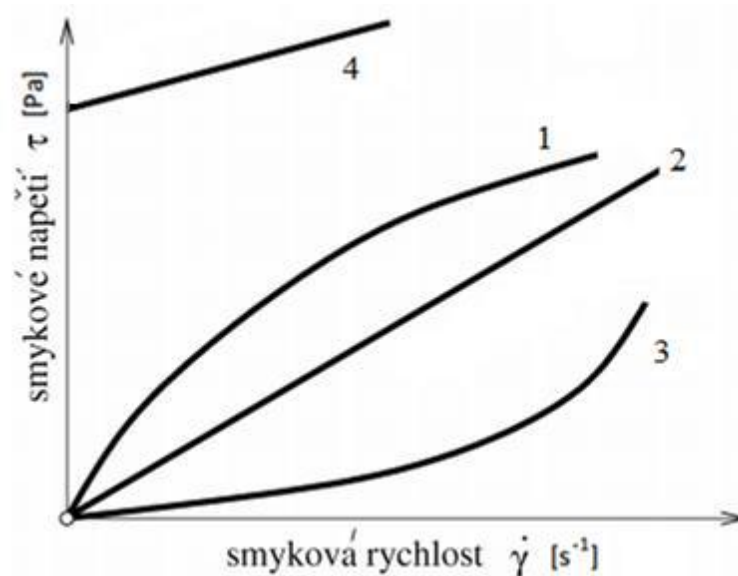
$$D = K \cdot \dot{\tau}^n \quad (6)$$

$n > 1$ pro pseudoplasticitu

$n < 1$ pro dilataci

, kde K a n jsou empirické látkové parametry charakterizující vlastnosti toku neNewtonské kapaliny a závisí pouze na teplotě. Parametr K se nazývá součinitel (koeficient) konzistence a parametr n je index (exponent) toku.

- 3) Binghamské- pokud se tyto kapaliny s plastickou složkou nacházejí v klidovém stavu, nedochází u nich k žádnému toku. Tento stav se změní po překonání prahové smykové napětí. Pokud k tomuto stavu dojde, dochází poté k toku materiálu. Mezi tyto kapaliny můžeme zařadit např. kašovitě suspenze, bláto, zubní pasty aj. [4]



Obrázek 5. Tokové křivky různých typů kapalin

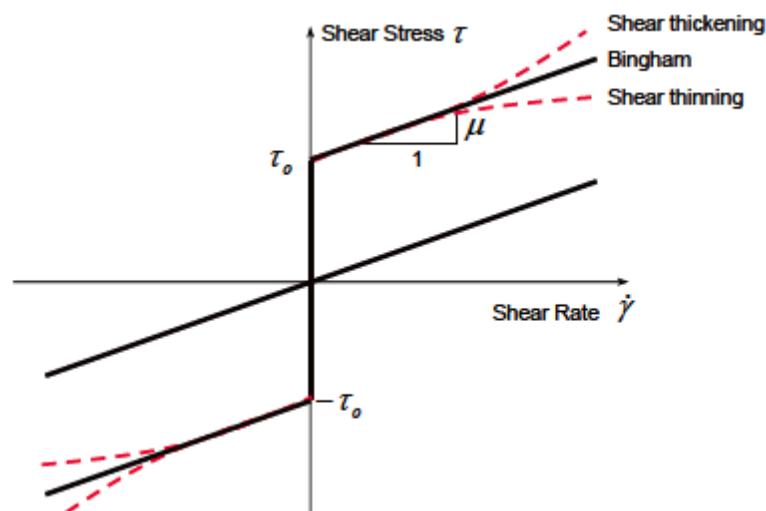
(1 – pseudoplastické, 2 – Newtonské, 3 – dilatantní, 4 – Binghamské) [6]

2.2 Reologické vlastnosti magnetoreologické suspenze.

U MR suspenzí pak rozlišujeme dva stavy, kdy má tyto vlastnosti odlišné. První je stav aktivní a ten nasává při vystavení suspenze magnetickému poli o určité intenzitě H . Druhým je stav neaktivní, kdy je intenzita magnetického pole nulová. Pokud tedy dochází k tomuto neaktivnímu stavu, chová se suspenze jak strukturně viskózní látka s mírně vyvinutým prahovým napětím, která je způsobena charakterem a složením dané suspenze. Viskozita zpočátku roste a pak se ustálí na konstantní hodnotě. Při aktivním stavu se MR suspenze chovají jako pseudoplastické s prahovým napětím. Prahové napětí aktivního stavu se rovná součtu prahového napětí u neaktivního stavu a prahového napětí od aplikace magnetického pole. Nárůst tohoto prahového napětí se poté označuje právě MR efekt. Toto chování pak popisuje tzv. Binghamův model (rov. 7)

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (7)$$

, kde τ je smykové napětí, τ_0 je prahové napětí, η_{pl} je plastická viskozita suspenze, $\dot{\gamma}$ je rychlost smykové deformace. Viskozita zde není zdánlivá, protože se jedná o konstantu [5]. Binghamův model je znázorněn na Obr. 6.



Obrázek 6. Tokové křivky včetně Binghamské kapaliny [7]

2 MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE

Magnetoreologické suspenze se řadí mezi tzv. inteligentní materiály. Ty se vyznačují speciálními schopnostmi a to měnit jednu nebo více vlastností působením vnějšího impulsu. Schopnost MR suspenzí je měnit reologické parametry při změně vnějšího stejnosměrného magnetického pole. To znamená, že mohou měnit své skupenství z kapalného na pevné a zase naopak. Vše se přitom děje v rámci několika milisekund. Suspenze je tvořena dvěma složkami. První je disperzní prostředí, jež je tvořeno kapalinou. Nejčastěji se používají různé druhy olejů (např. silikonový nebo syntetický), ale může být použita i voda. Druhá složka suspenze je dispergovaná látka. Ta je tvořena z malých magnetických částic (řádově v μm). Nejčastěji se používají částice železa a většinou mají kulovitý tvar. Tyto částice, nazývané karbonylové železo (CI) jsou připraveny buď tepelným rozkladem pentakarbonylu železa, nebo redukcí vodíkem [8]. V posledních letech se také stále používají kompozitní částice, jako jsou částice s niklovým povlakem, polymerem kryté částice a částice s polystyrenovým jádrem a magnetovým obalem [9,10,11].

Magnetoreologické suspenze byly objeveny ve 40. letech 20. století a to díky americkému vědci J. Rabinow, který je zkoumal a popsal jejich chování [12]. Avšak více zkoumány začaly být až v posledních dvou desetiletích. Nejvýraznější vlastností, jak už bylo zmíněno, je změna skupenství. Toho začalo být hojně využíváno v průmyslu. Zvláště pak v oblasti automobilového průmyslu, kde jsou nejčastěji využity u tlumičů. Dále je to pak průmysl vojenský (neprůstřelné vesty) a také průmysl stavební (seizmické tlumiče mostů). Obecně jsou stále častěji využívány v aplikacích, kde je potřeba tlumit různé typy vibrací a nárazů [13].

2.1 Složení suspenze

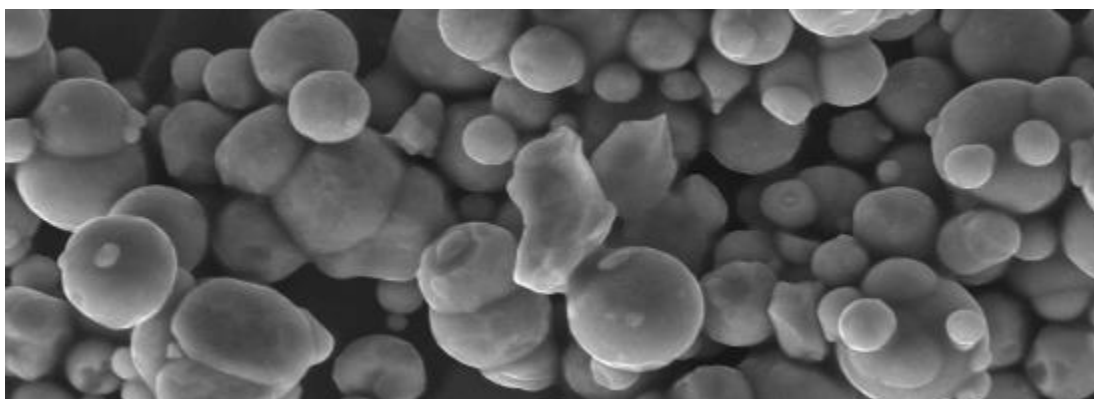
Jak bylo zmíněno, suspenze je tvořena dvěma složkami. Díky velkému rozdílu hustot těchto složek (železo $7,81 \text{ g/cm}^3$, disperzní fáze 1 g/cm^3) dochází v suspenzi k sedimentaci částic. Tu je možné zredukovat například přidáním povrchově aktivní látky, nicméně v současné době stále probíhá enormní výzkum pro zvýšení dlouhodobé stability v těchto inteligentních systémech.

2.1.1 Dispergované částice

Nejdůležitější částí suspenze jsou díky magnetickým vlastnostem dispergované částice. Tvoří asi 20 až 40 % celkového objemu suspenze což je kolem 50 až 80 % celkové

hmotnosti suspenze. O ideální částici pro MR aplikace se hovoří, pokud má sama částice vysokou magnetickou saturaci. Tento jev se projevuje tak, že všechny magnetické momenty jsou natočeny ve směru vnějšího pole a proto již nemůže být látka dále magnetizována. Díky této vlastnosti lze získat větší tuhost suspenze při vystavení magnetickému poli. Další vlastností ideální částice je její nízká koercitivní síla značená H_c . Koercitivní síla je síla, kterou je permanentní magnet schopný odolávat demagnetizaci vnějším magnetickým polem a také vlastnímu demagnetizačním poli. Čím nižší koercitivní síla, tím menší je potřeba síla vnějšího magnetického pole. Tím dochází k jednoduššímu odmagnetizování [14]. Třetí, neméně důležitou vlastností je magnetická remanence. Je to jev, při kterém si feromagnetický materiál podrží zbytkovou magnetizaci i po odstranění vnějšího magnetického pole [15]. Z toho tedy vyplývá, že ideální částice v MR suspenzi musí mít co nejnižší remanenci, aby došlo k vymizení prahového napětí a systém se bez účinků vnějšího magnetického pole opět vrátil do tekutého stavu.

Mezi nejčastěji používané částice patří karbonylové železo (CI z anglického carbonyl iron). To vzniká tepelným rozkladem pentakarbonylu železa. Tento rozklad probíhá při teplotě kolem 265 °C a výsledkem je práškové železo, kulovitěho tvaru a částice mohou mít velikost v rozmezí 1 až 10 mikrometrů [16].



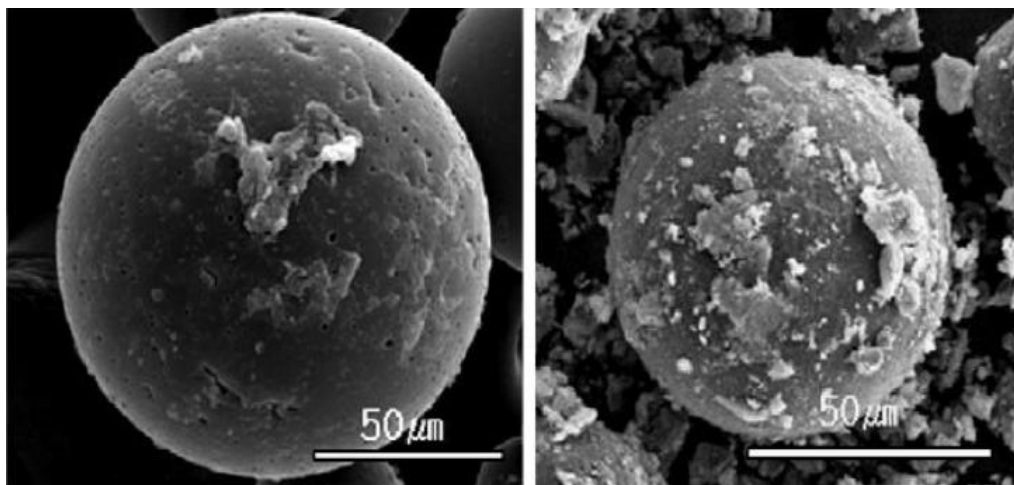
Obrázek 7. Práškové železo pod elektronovým mikroskopem[5]

I přesto, že se jedná o velmi často používané částice v MR suspenzích, tak při praktickém použití nedosahují nejideálnějších výsledků. Důvodem je jejich usazování ve spodní části, ale hlavně také jejich nízká odolnost vůči oxidaci, na kterou je zaměřena praktická

část této práce. Právě proto se pozornost soustředila na vývoj nových kompozitních částic, mezi kterými se nejvíce prosadily kompozitní částice typu jádro-obal (core-shell) [17,18]. V těchto kompozitech jsou částice potaženy polymerním materiálem. Experimenty prokázali, že díky potažení jsou částice více odolné vůči oxidaci (tepelné, chemické). Také se zvýšila sedimentační stabilita vlivem snížení celkové hustoty dispergovaných částic. Mezi nevýhody těchto typů je zhoršení magnetických vlastností částic, protože polymerní vrstva tvořící obal částic má magnetický charakter. Tyto kompozity jsou vyráběny různými technologiemi a z různých typů polymerů [6].

Zde pro příklad několik nových typů kompozitních částic typu jádro obal:

- CI-PPy- práškovité železo obalené polymerem polypyrol (PPy). Výhodou je zvýšená sedimentace, nevýhodou pak snížení magnetických vlastností [19].
- CI-PANI- práškovité železo potažené polymerem polyanilín (PANI). Snížená sedimentace a odolnost vůči tepelné oxidaci (PANI odolává teplotě až 200 °C) [20]
- PS-Fe₃O₄- zde je jádrem mikroporézní částice polystyrenu (PS) vytvořené polymerací polyvinilalkoholu (PVA). Toto jádro je poté dispergováno ve vodném roztoku dodecylsíranu sodného (NaC₁₂H₂₅SO₄), kde se postupně přidává hydroxid sodný (NaOH), roztok chloridu železitého (FeCl₃) a chloridu železnatého (FeCl₂). Díky tomu na jádře vznikne vrstva oxidu železnato-železitého (Fe₃O₄), jinak známého jako magnetit. Tento typ má lepší sedimentační vlastnosti a sníženou viskozitu při neaktivním stavu MR suspenze [21].



Obrázek 8. SEM snímek pórovité PS částice (vlevo) a PS částice obalené Fe₃O₄ [21]

2.1.2 Disperzní prostředí

Druhou složkou MR suspenze je disperzní prostředí. Její hlavní funkcí je sloužit jako kapalné médium, kde se mohou pevné magnetické částice dobře rozdispergovat. Tato kapalina se volí na základě jejich reologických vlastností, jako je nízká viskozita v neaktivním stavu. Dalším vlastností ideální nosné kapaliny je také chemická a teplotní stabilita. Z důvodu velkého rozdílu hustot mezi dispergovaným prostředím a disperzních částic, což má za následek nízkou sedimentaci, přidáváme do kapaliny vhodné aditiva, jako jsou např. kyselina stearová nebo sepiolite [22]. V praxi se pak jako kapaliny pro MR suspenze používají různé druhy olejů (silikonový, syntetický) a někdy i voda.

2.2 Oxidace disperzních částic

Díky různým vlivům okolního prostředí, jako jsou např. kyselá deště, změna vlhkosti nebo teploty dochází u disperzní části MR suspenze k oxidaci. Tento jev je velmi nežádoucí a narušuje celkovou účinnost MR efektu.

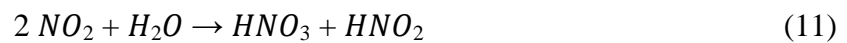
2.2.1 Chemická oxidace

K chemické oxidaci železa dochází vlivem působení různých kyselin a kyslíku na jeho povrchu. Mezi nejčastější kyseliny, které se mohou dostat do kontaktu s železem, jsou kyselina dusičná a kyselina sírová. Děje se tak právě ve formě kyselých dešťů.

Hlavním důvodem vzniku kyselých dešťů je reakce oxidů síry s oblačnou vodou za vzniku slabých roztoků příslušných kyselin. Oxidy síry a především oxidu siřičitého vznikají při spalování nekvalitního hnědého uhlí s velkým podílem síry. Emise oxidu siřičitého je také velkým problémem tepelných elektráren. Vznik kyselého prostředí popisuje rovnice (9) a rovnice (10) pak samostatnou oxidaci železa.



Dalším důvodem vzniku kyselých dešťů jsou oxidy dusíku jako je např. oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO₂). Hlavním důvodem jak se NO₂ dostává do ovzduší je spalování fosilních paliv za vysokých teplot a také během bouřek (vlivem blesků). Lidským zdrojem oxidů dusíku v ovzduší je zejména automobilový a chemický průmysl a v podstatě jakékoliv spalovací procesy. Chemická reakce, jenž má za následek vznik kyseliny dusičné a dusité z oxidu dusičitého lze popsat rovnicí (11):



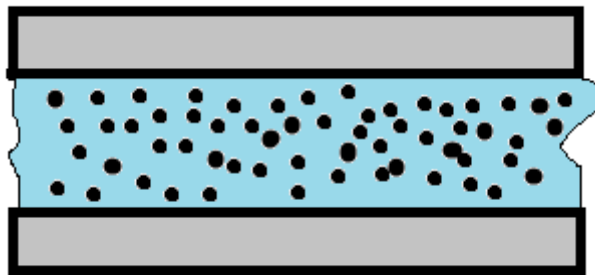
Následná reakce kyseliny dusičné s železem produkuje dusičnan železnatý.

2.2.2 Tepelná oxidace

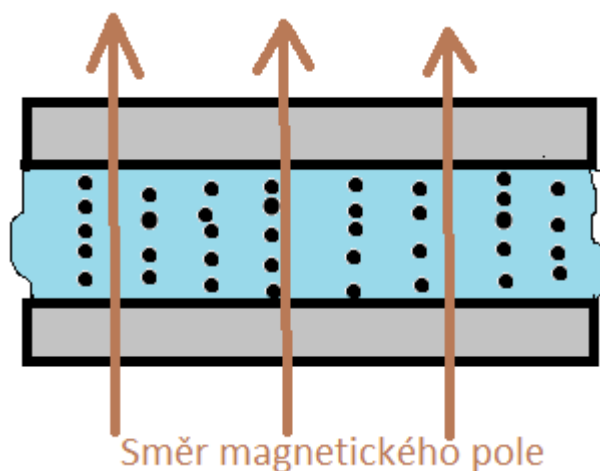
Reakce kovu s kyslíkem se nazývá tepelná oxidace, kde hlavním faktorem je teplota, která určuje rychlost reakce a ovlivňuje celkový mechanismus reakce. Při oxidaci železa s kyslíkem vznikají tři oxidy. V nejnižší vrstvě se nachází oxid železnatý (FeO) a nad ním leží vrstva magnetitu (Fe₃O₄). Úplně na povrchu se nachází oxid železitý (Fe₂O₃), též znám jako hematit.

3 MAGNETOREOLOGICKÝ EFEKT

U MR suspenze dochází MR efektu, když je vystavena vnějšímu magnetickému poli. Pokud pole na suspenzi nepůsobí, tak se dispergované částice volně pohybují a dipólové momenty těchto částic jsou také volně orientované. Tento náhodný pohyb částic se nazývá Brownův pohyb. V této části se suspenze chová jako kapalina. Je-li však suspenze magnetickému poli vystavená, tak se částice magnetizují v závislosti na intenzitě tohoto pole a začnou se uspořádávat do rovnoběžných sloupců ve směru působení pole. Tyto vzniklé struktury pak mají za následek změnu reologických vlastností, jako jsou zvýšení viskozity, viskoelastických vlastností a generování prahového napětí. Po odstranění vnějšího pole se řetězce rozpadnou, magnetické částice se začnou opět volně pohybovat a systém se opět stává kapalinou. Jak již bylo zmíněno, tak celý proces probíhá v řádech milisekund [23].



Obrázek 9. Volně se pohybující magnetické částice
v olejovém prostředí



Obrázek 10. Řetězení částic po aktivaci
magnetického pole

3.1 Faktory ovlivňující magnetoreologický efekt

U MR suspenzí lze nalézt také několik důležitých faktorů, které ovlivňují reologické charakteristiky jako je prahové napětí, viskozita nebo viskoelastické moduly. Tyto faktory mají tedy za následek i vliv na celkovou účinnost MR efektu.

3.1.1 Teplota

Změna teploty má vliv na dispergované částice i na disperzní prostředí, a to jak na jejich magnetické, tak i reologické vlastnosti. Je-li MR suspenze vystavena vnějšímu magnetickému poli, tak změna teploty nemá větší vliv na její vlastnosti. Pokud však suspenze není vystavena vnějšímu magnetickému poli, tak se částice snáze shlukují a sedimentují při zvyšování teploty, jelikož kapalina snižuje svou viskozitu. Také může nastat problém při shlukování částic do řetízkových struktur z důvodu výraznějšího Brownova pohybu při neaktivním stavu. I malá změna teploty může mít za následek snížení účinnosti MR efektu. Proto je velmi důležité udržovat teplotu konstantní [24].

3.1.2 Tvar a velikost částic

Pokud hovoříme o velikosti dispergovaných částic, tak optimální je v rozmezí 1 až 10 mikrometrů. Značně velké částice mají za následek rychlou sedimentaci, což je nežádoucí. Na druhou stranu však musí mít dostatečnou velikost k překonání Brownova pohybu. Malé částice se také slabě magnetizují, což opět snižuje účinnost MR systému [25]. Co se týče tvaru, nejčastěji se využívají částice kulové, tyčové a deskové. Pro MR efekt jsou nejvýhodnější tyčovitě, jelikož jejich osa je natočena ve směru působícího magnetického pole a tím mají větší indukovaný magnetický moment a celkově pevnější strukturu [14].

3.1.3 Koncentrace suspenze

Optimální koncentrace je kolem 20-40% objemu pevných částic. Pokud je koncentrace nižší, tak v případě aktivního stavu výsledné struktury nejsou dostatečně pevné, aby odolávali působícím hydrodynamickým silám. Naopak vysoká koncentrace částic má za následek růst viskozity při neaktivním stavu [25].

3.1.4 Intenzita vnějšího magnetického pole

Neméně důležitým faktorem je také intenzita vnějšího magnetického pole, která působí na suspenzi. Pokud je intenzita magnetického pole postupně zvyšována, nejprve

v systému nedochází k žádným makroskopickým změnám až do té doby než, dojde k překročení tzv. kritické hodnoty. Pokud je tato hodnota překročena, částice se začnou shlukovat do řetězců ve směru siločar působícího pole a při dalším zvyšování intenzity se tyto struktury zpevňují a tuhnou (zvyšuje se prahové napětí). Tato kritická hodnota je pro MR suspenze různá a závisí hlavně na vlastnostech a koncentraci magnetických částic [3]. Závislost prahového napětí na intenzitě vnějšího pole je dána podle vzorce:

$$t_y(H_0) = aH_0^2 \left(\frac{\tan \sqrt{\frac{H_0}{H_C}}}{\sqrt{\frac{H_0}{H_C}}} \right) \quad (12)$$

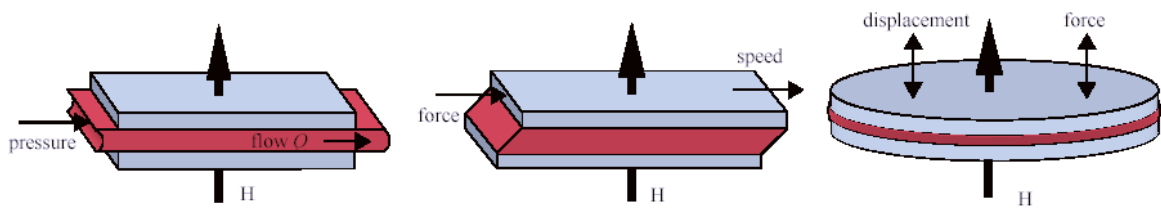
, kde a je konstanta závislá na objemovém zlomku, susceptibilitě suspenze a teplotě. H_0 značí intenzitu vnějšího pole a H_C je tzv. kritická síla pole.

3.2 Využití magnetoreologického efektu

Magnetoreologického efektu se využívá hlavně tam, kde je potřeba určitým způsobem tlumit nárazy nebo tam kde je potřeba přenést kroučící moment. I když se jedná o docela novou technologii a je teprve ve vývoji, nachází již mnohá praktická využití. Nejčastěji se používá v automobilovém průmyslu, kde jsou MR suspenze využívány hlavně u tlumičů. Nevýhodou však stále zůstává vysoká cena a také rychlost opotřebení způsobená právě oxidací magnetických částic a s ní tedy i spojená kratší životnost.

Při aplikaci MR efektu v praxi se lze setkat s třemi typy zatížení. Jedná se o typy ventilové, smykové a tahovo-tlakové. Jejich nákres je na Obr. 11.

Nejčastěji je využíván ventilový typ, jež se používá například v tlumičích. Funguje tak, že suspenze protéká mezi dvěma rovnoběžnými deskami. U typu smykovém se jedná opět o dvě pevné rovnoběžné desky, ale na rozdíl od ventilového typu se tyto desky proti sobě pohybují určitou rychlostí. V současné době nejméně využívaným je tahovo-tlakový typ. Ten pracuje tak, že desky proti sobě vibrují, a to ve směru působení intenzity magnetického pole.



Obrázek 11. Typy zatěžovacích systémů: zleva ventilový, smykový, tahovo-tlakový

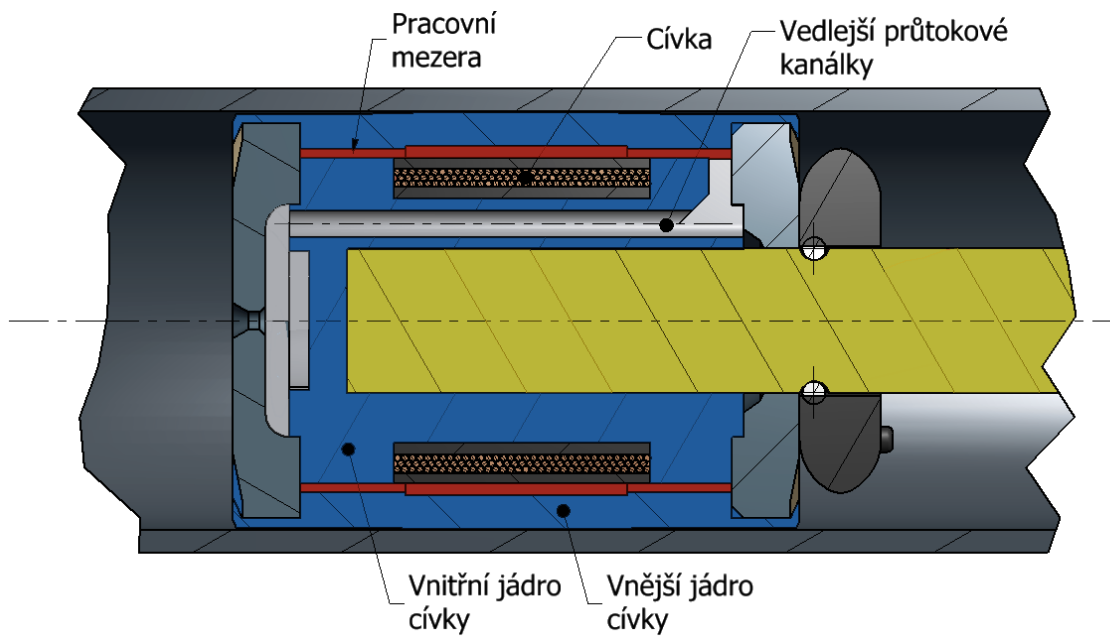
[5]

3.2.1 Automobilový průmysl

Jak již bylo zmíněno, právě v automobilový průmysl je odvětví, kde se s MR suspenze nejvíce využívají. Právě díky různým automobilovým výrobcům, kteří investují do této poměrně nové technologie, se posouvá vývoj MR suspenze kupředu. Například u tlumičů lze zcela jasně pozorovat výhody, jež MR efekt přináší. Jedná se hlavně o velký dynamický rozsah sil a rychlou odezvu na intenzitu magnetického pole. Jejich složení je téměř totožné jako u hydraulických tlumičů, avšak místo normálně používané kapaliny, je zde právě MR suspenze (Obr. 12). Ta protéká v pracovní mezeře. Dále je zde navinutá cívka okolo pístu, díky které dojde k vytvoření magnetického pole při dodání elektrického pole. Tato regulace se nazývá semi-aktivní, jelikož lze regulovat množství odebírané energie (a tím měnit tuhost celého tlumiče), ale nelze žádnou přidávat [5]. Právě toto je hlavní výhoda MR tlumičů oproti ostatním, které mají stále stejnou tuhost.

Další využití MR efektu v automobilovém průmyslu můžeme sledovat u brzdového systému. Magnetoreologické brzdy jsou složeny z několika rotujících desek, které jsou zcela ponořeny do MR suspenze. Díky elektromagnetu, který obklopuje suspenzi, se po dodání elektrického proudu začne kapalina dostávat do tuhého stavu a díky tomu vytváří smykový odpor proti rotujícím diskům. Mezi výhody MR brzd oproti klasickým hydraulickým patří nižší cena a také rychlá odezva, jelikož celý systém je čistě elektronický. I přes tyto výhody se zatím takový MR systém příliš nevyužívá, protože se ještě nepodařilo sestrojít MR suspenzi, která by dokázala vytvořit potřebnou velikost brzdícího momentu. Také trvanlivost je opět poměrně nízká.

Využití MR efektu se také zkoumá u spojek. U klasických hydraulických spojek se využívá přenosu kroučícího momentu. Ten je však zcela závislý na velikosti otáček. Výhodou využití MR suspenzí je právě možná regulace velikosti tohoto kroučícího momentu. [8]



Obrázek 12. Řez pístem tlumiče u Audi TT [5]

3.2.2 Další využití MR efektu

Ve formě tlumičů je možné se setkat s MR suspenzí také ve stavebním průmyslu. I zde využití je teprve v počátcích, ale do budoucna se počítá s využitím hlavně v oblastech s vyšší seismickou aktivitou [6]. Magnetoreologický efekt se využívá také při tzv. MR leštění. Jedná se jednu z nejslibnějších dokončovacích metod a využívá se v procesech, kterých je potřeba velmi jemná povrchová úprava [26].

4 SHRNU TÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

V úvodní sekci teoretické části bakalářské práce byly diskutovány základní reologické principy, kdy byl nadefinován smykové a prahové napětí a s ním spojená smyková viskozita a rychlost smykové deformace. Dále zde bylo definováno základní rozdělení kapalin na Newtonské a neNewtonské a jejich obecný popis. Závěr první části se zabýval již reologickými vlastnostmi samotné MR suspenze.

Druhá část se zabývala MR suspenzemi a zejména jejich složením. V této části byl také přiblížen vliv oxidace částic na využití MR suspenzí a za jakých vnějších podmínek k této oxidaci běžně dochází.

Třetí část byla zaměřena na MR efekt, kdy byl nejdříve diskutován základní princip samotného efektu. Dále byly představeny hlavní faktory, jež MR efekt ovlivňují. Závěr teoretické části překládané bakalářské práce byl věnován využití MR efektu v různých průmyslových odvětvích.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem praktické části bylo zjistit, jakým způsobem ovlivňuje oxidace disperzních částic vlastnosti MR suspenze a její celkový MR efekt. Cíle práce lze shrnout do následujících bodů.

- 1) Chemická oxidace disperzních částic za pomoci různých druhů kyselin
- 2) Charakterizace morfologie disperzních částic pomocí skenovací elektronové mikroskopie
- 3) Stanovení magnetických vlastností disperzních částic využitím vibračního magnetometru
- 4) Příprava MR suspenzí
- 5) Určení MR vlastností daných suspenzí za pomoci viskozimetru umožňujícího aplikaci vnějšího magnetického pole

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Skladba experimentální části je provedena tak, aby bylo dosaženo vytyčených cílů práce.

6.1 Příprava disperzních částic

Oxidace daných kovových částic karbonylového železa (CI, typ ES, $d_{50} = 3,5\mu\text{m}$) probíhala za účasti kyselin, s nimiž se suspenze může v různých průmyslových odvětví nejčastěji setkat. Jsou to kyselina chlorovodíková, kyselina sírová a kyselina dusičná.

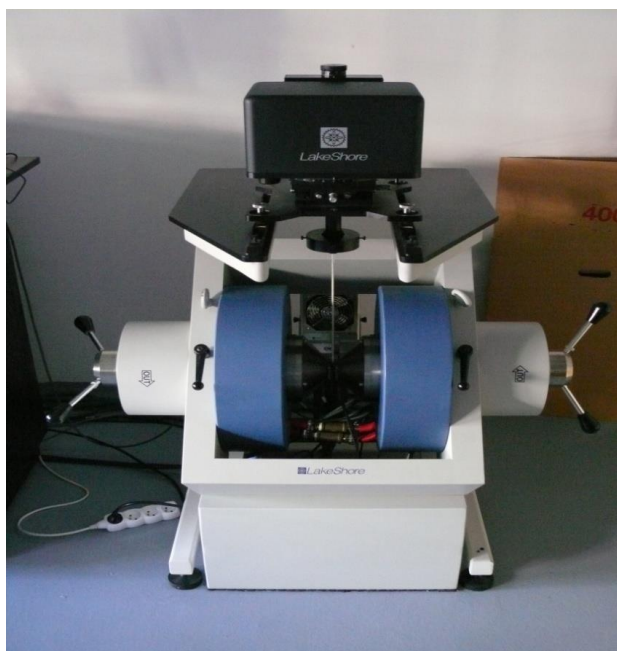
Vzorky byly naváženy po 4 gramech a rozděleny do skupin, z nichž každá oxidovala s jinou kyselinou. Látkové množství kyselin bylo dáno hodnotu 0,05 M. Samotná reakce probíhala po dobu 30 min a v průběhu tohoto procesu bylo v intervalech měřeno pH rozto-ku. Po uplynutí 30 min byly pomocí magnetu kovové částice odděleny od kyselin, promyty přebytkem vody a ethanolu a následně vysušeny v sušárně po dobu 20 hod při teplotě 50 °C za sníženého tlaku.

6.2 Morfologie disperzních částic

Morfologie (tvar) disperzních částic byla určena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (Tescan s.r.o., Česká republika). Zkoumání probíhalo jak u vzorků čistých, tak u vzorků zoxidovaných.

6.3 Určení magnetických vlastností disperzních částic

K získání magnetizačních křivek byl použit VSM (Vibration Sample Magnetometer, EG&G PARC 704, Lake Shore, USA, Obr. 13). Pro zajištění maximální hodnoty magnetizace během posouvání po osách vzorku byl daný vzorek umístěn do středu magnetického pole a před zahájením pokusu bylo vnější magnetické pole zvýšeno na hodnotu 800 kA/m. U jednotlivých vzorků byla jako cílová hodnota zkoumána magnetické saturace.



Obrázek 13. Vibrační magnetometr

6.4 Určení reologických vlastností MR suspenzí

Bylo připraveno několik druhů MR suspenzí s částicemi karbonylového železa oxidovaným i neoxidovaným. Jako disperzní prostředí byl zvolen silikonový olej (Lukosiol M200, Chemické závody Kolín, Česká republika, viskozita 194 mPa.s, hustota 0,965 g/cm³). Koncentrace suspenze byla nastavena na 60 hm %. Každá suspenze byla před měřením promíchána na sonikátoru po dobu 1 min. Ke zjištění reologických vlastností připravených MR suspenzí ve vnějším magnetickém poli byla použita magneto-cela Physica MRD 170/1T připojená k rotačnímu viskozimetru Physica MCR 502 (Anton Paar GmbH, Rakousko). Měření probíhalo za teploty 25 °C, jež byla nastavena pomocí Anton Paar cirkulátoru Viscotherm VT2 s teplotní odchylkou ± 0,02 °C. Hodnota hustoty magnetického pole se zjišťovala pomocí Hallovy sondy. Vzdálenost paralelních desek (průměr 20 mm) na viskozimetru byla nastavena na 0,5 mm. Objem měřeného vzorku byl zvolen 0,3 cm³. Z důvodu možnosti sedimentaci daných suspenzí byli testy prováděny ihned po rozmíchání.

Na viskozimetru byli provedeny 3 série experimentů. Prvním testem bylo zjištění závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace. Každý ze vzorků byl měřen čtyřikrát, kdy s každým dalším měřením byl proud zvyšován o 0,5 A. První měření probíhalo při proudu 0 A. Při každém testu byla také logaritmicky zvyšována rychlost smykové deformace v rozsahu 0,1 s⁻¹ až 100 s⁻¹. Aby nedošlo k usazení disperzních částic,

každý ze vzorků byl před samotným měřením míchán po dobu 60 s při rychlosti smykové deformace 100 s^{-1} . Aby se zajistil přijatelný čas pro vytvoření rovnovážných vnitřních struktur, u testů, kde byla přítomnost vnějšího magnetického pole, se nechalo navíc působit shodné magnetické pole po dobu 60 s.

Dalším experimentem prováděným pomocí rotačního viskozimetru byl deformační sweep. Při tomto měření byla úhlová rychlost konstantní a její hodnota byla zvolena $6,28 \text{ rad/s}$. Amplituda deformace se měnila v rozsahu od $0,0005 \%$ až $0,5 \%$ a její hodnota závisela na aplikovaném elektrickém proudu generujícím magnetické pole v cívce. Popisovaný způsob měření byl použit pro zjištění oblasti lineární viskoelastivity (LVR), tj. oblasti, ve které jsou viskoelastické moduly nezávislé na aplikované deformaci, a lze s výhodou využít standardních reologických výpočtů, jelikož v materiálu nedochází ke strukturálním změnám.

Poslední měření probíhalo obdobně jako v předešlém v oscilačním módu. Byla zde však zjišťována závislost viskoelastických modulů na proměnné frekvenci při konstantní hodnotě amplitudy deformace nacházející se v oblasti LVR. Úhlová rychlost zde byla logaritmicky zvyšována z hodnoty $0,628 \text{ rad/s}$ na hodnotu $62,8 \text{ rad/s}$.

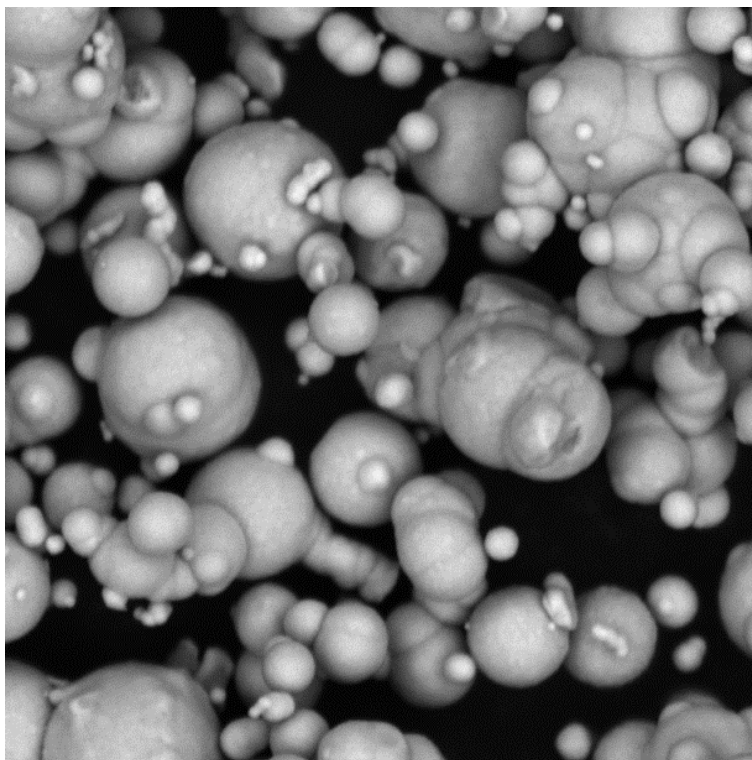


Obrázek 14. Rotační viskozimetr Anton Paar Physica MCR 502

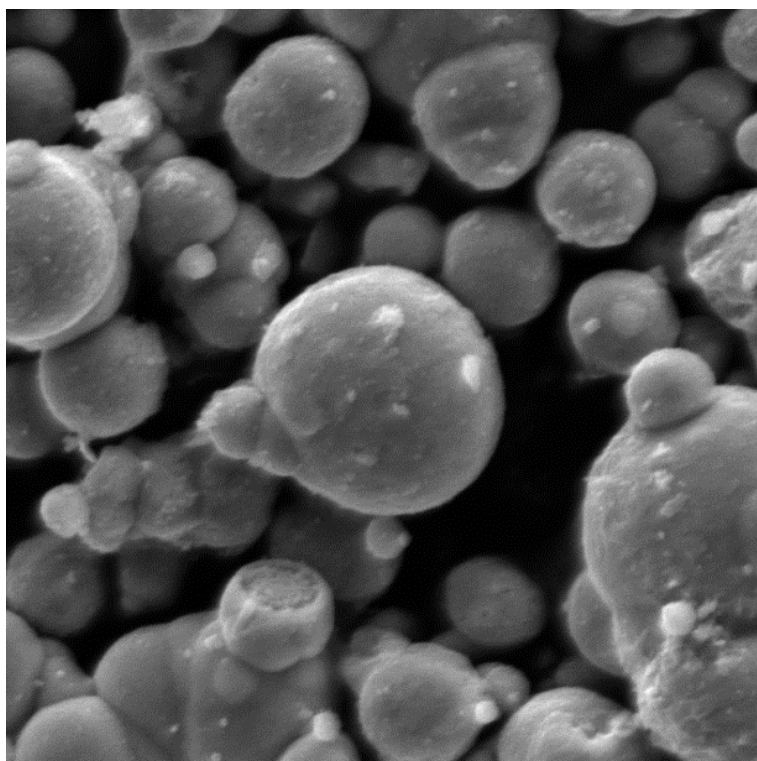
7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Morfologie disperzních částic

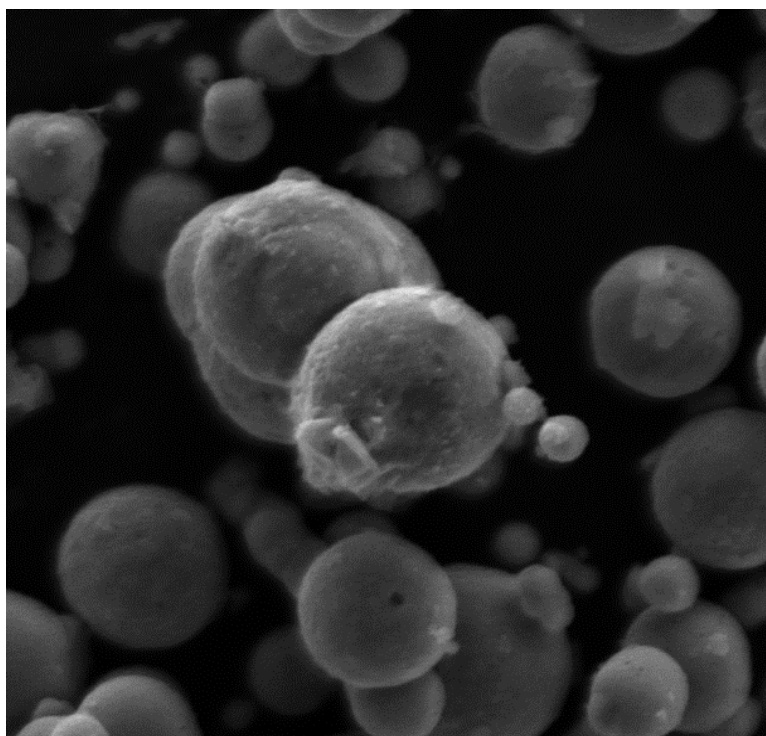
Jak již bylo zmíněno, tvary částic byli zkoumány pomocí elektronového skenovacího mikroskopu. Základní částice, které nebyly vystaveny účinkům oxidace, jsou vidět na Obr. 15. Další snímek (Obr. 16) znázorňuje částice zoxidované vlivem HCl po dobu 30 min. Tvar a celková velikost částic zůstala beze změny. Nicméně lze při srovnání zmíněných snímků pozorovat menší zvrásnění povrchu u oxidovaných částic. Mírné zvrásnění lze pozorovat také i částic zoxidovaných HCl po dobu 5 min za stálého míchání (Obr. 17). Na Obr. 18 jsou zobrazeny částice vystavené vlivu H₂SO₄ opět po dobu 30 min. Zde již lze pozorovat větší změny, kdy na povrchu částic vznikla vrstva soli, což lze v porovnání s výsledky oxidovaných částic v HCl bez míchání zdůvodnit vyšší silou H₂SO₄. Poslední snímek (Obr. 19) zobrazuje částice zoxidované HNO₃. Zde se na povrchu v porovnání s ostatními použitými kyselinami vyskytovala nejmenší vrstvy soli vzniklá účinky oxidace povrchu železa, což svědčí o skutečnosti, že HNO₃ je skutečně nejméně silnou kyselinou z použitých v této práci.



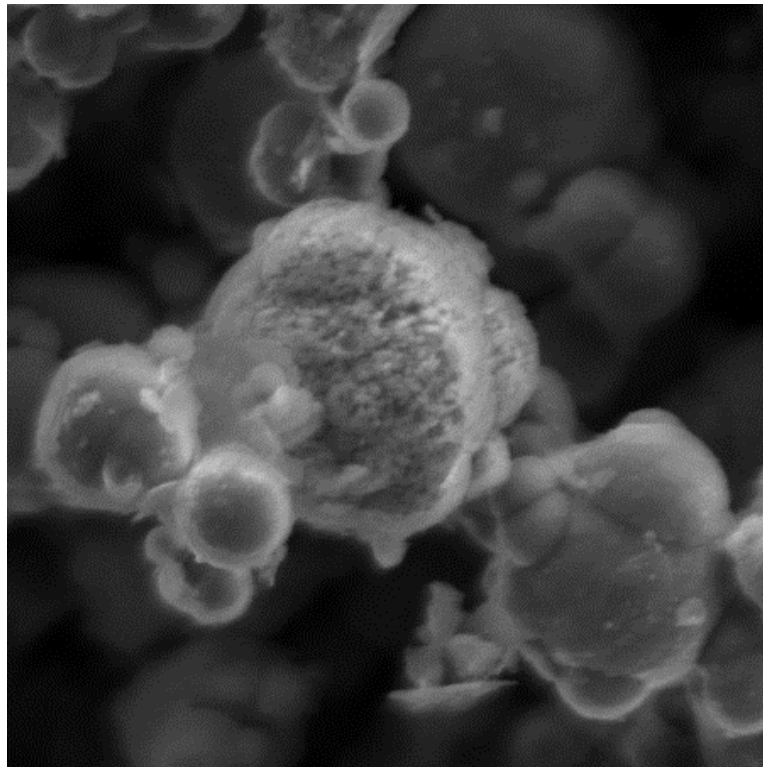
Obrázek 15. SEM snímek neoxidovaných částic CI



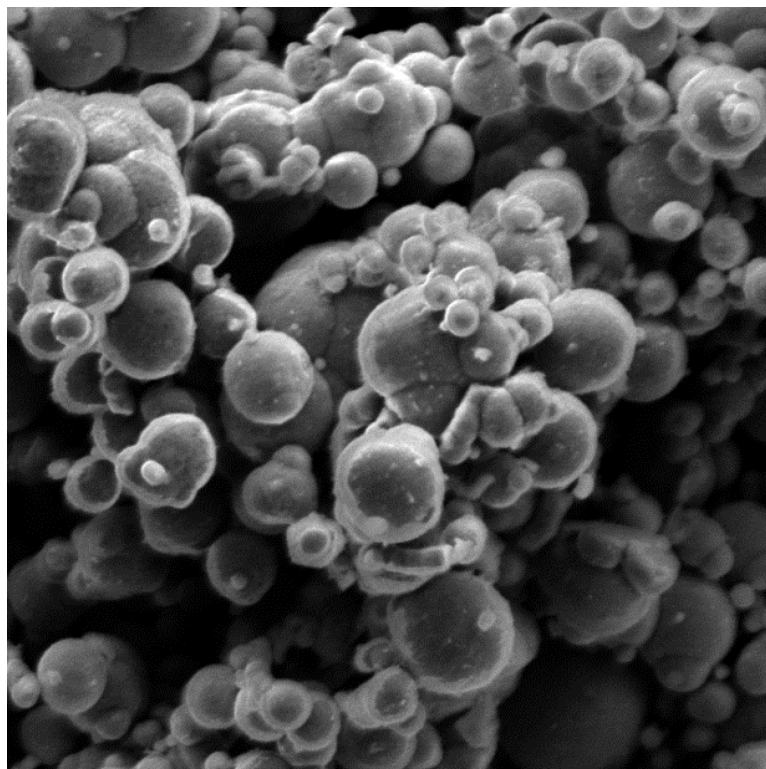
Obrázek 16. SEM snímek částic CI zoxidovaných HCl po dobu 30 min



*Obrázek 17. SEM snímek částic CI zoxidovaných HCl po dobu 5 min
za stálého míchání*



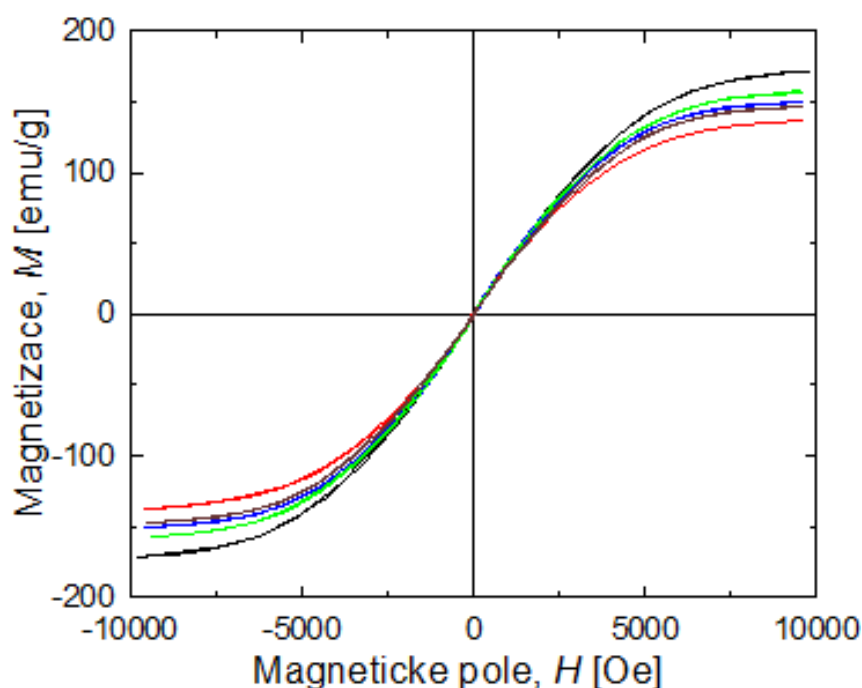
Obrázek 18. SEM snímek částic zoxidovaných H_2SO_4



Obrázek 19. SEM snímek částic zoxidovaných HNO_3

7.2 Magnetické vlastnosti

Za účelem vyhodnocení magnetických vlastností byly vyhodnoceny magnetizační křivky (Obr. 20). Jak lze z obrázku vyčíst, tak magnetická saturace dosahovala nejvyšších hodnot u neoxidovaného vzorku (černá křivka). Naproti tomu nejnižších hodnot dosahovaly částice, na které po dobu 30 min působila HCl (červená křivka). Pokud byly částice vystaveny prostředí HCl pouze 5 min a následně promíchány, magnetická saturace se zvýšila (modrá křivka). Dále lze z obrázku vyčíst magnetické saturace částic zoxidovaných H_2SO_4 (zelená křivka) a HNO_3 (hnědá křivka).

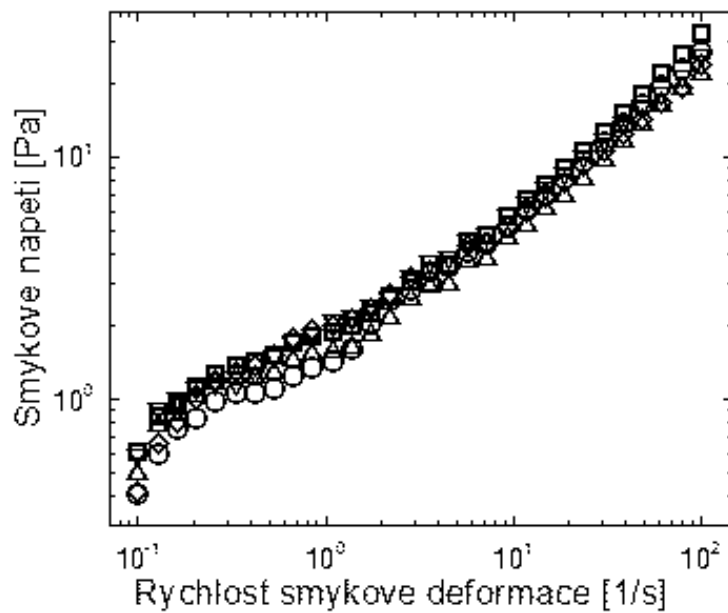


Obrázek 20. Magnetizační křivky neoxidovaného CI a částic CI oxidovaných různými druhy kyselin

7.3 Reologické vlastnosti MR suspenzí v ustáleném smykovém poli

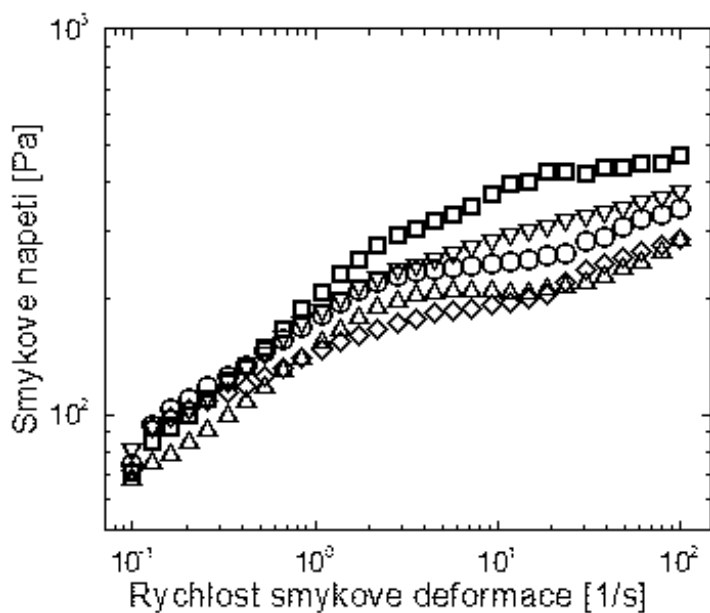
Měřením reologických vlastností MR suspenzí s oxidovanými částicemi CI bylo dosaženo předpokládaných výsledků. Při každém měření bylo zjištěno snižování prahového napětí a tím celkové snížení MR efektu.

Prvním testem bylo měření ustáleného smykového toku. U závislosti smykového napětí na rychlosti smykového napětí za nepřítomnosti vnějšího magnetického pole (Obr. 21) lze pozorovat jen velmi malé rozdíly, které mohou být způsobeny povrchovými změnami CI částic.

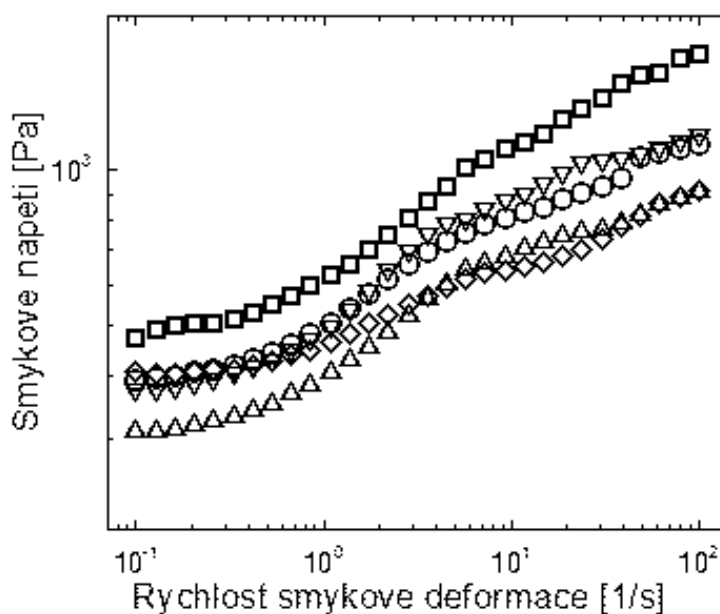


Obrázek 21. Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace za bez přítomnosti vnějšího magnetického pole. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (□), HCl 5 min (△), HCl 30 min (▽), H_2SO_4 30 min (◇), HNO_3 30 min (○).

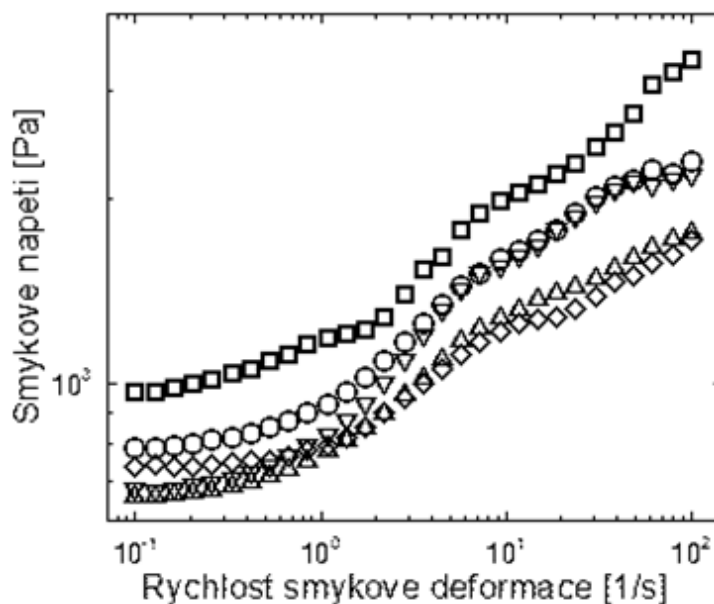
V přítomnosti vnějšího magnetického pole lze z výsledných grafů vypočítat nárůst smykového napětí při zvyšování hodnoty intenzity magnetického pole. Největší pokles MR vlastností můžeme pozorovat u suspenzí, u kterých byly částice oxidovány H_2SO_4 v klidu a po dobu 30 min. Podobně výrazný pokles lze také pozorovat u suspenzí, kdy byly částice oxidovány HCl při míchání po dobu 5 min. Rozdíly, zvláště u nižších hodnot vnějšího magnetického pole, lze zřetelněji pozorovat až při vyšší rychlosti smykové deformace.



Obrázek 22. Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace při velikosti magnetické indukce 45 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H₂SO₄ 30 min (\diamond), HNO₃ 30 min (\circ).

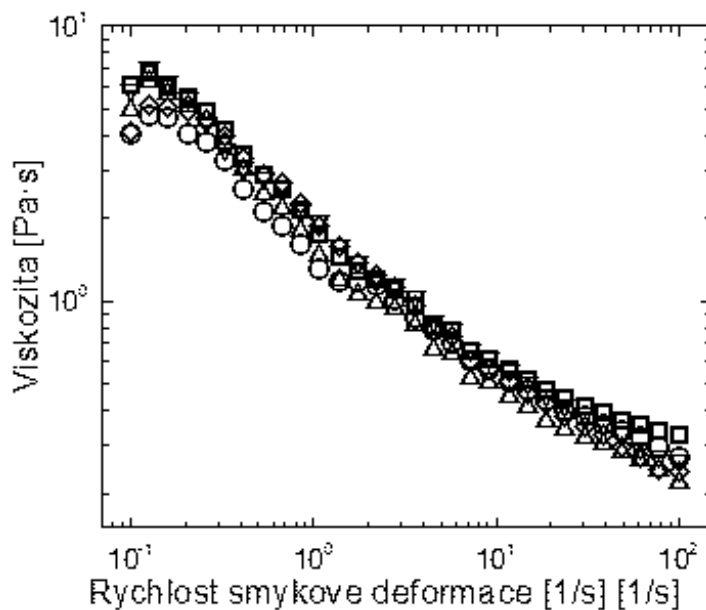


Obrázek 23. Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace při velikosti magnetické indukce 97 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H₂SO₄ 30 min (\diamond), HNO₃ 30 min (\circ).



Obrázek 24. Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace při velikosti magnetické indukce 143 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H₂SO₄ 30 min (\diamond), HNO₃ 30 min (\circ).

V sekci ustáleného smykového toku byla také měřena závislost viskozity na rychlosti smykové deformace (Obr. 25). Zde můžeme pozorovat, že viskozita klesá s rostoucí rychlostí smykové deformace. Toto chování se označuje za pseudoplastické (neNewtonské) a je typické pro MR suspenze.

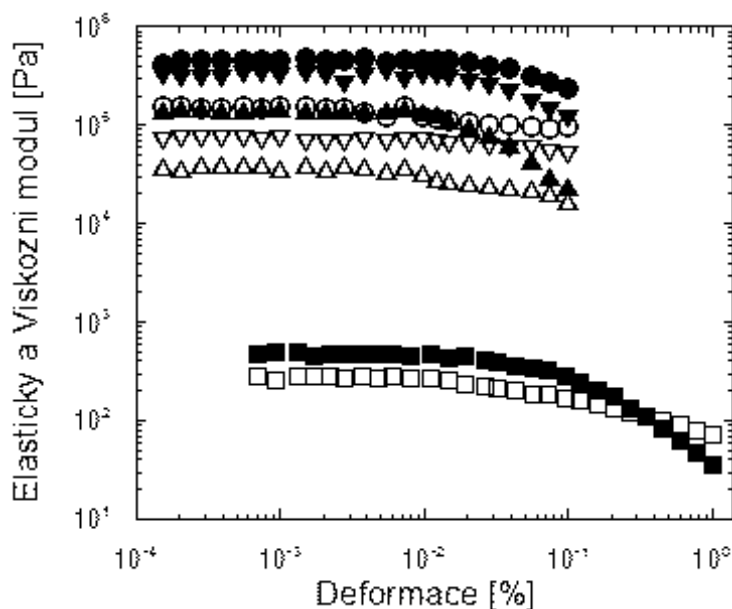


Obrázek 25. Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace při absenci vnějšího magnetického pole. Význam symbolů stejný jako v předešlých případech.

7.4 Reologické vlastnosti MR suspenzí v oscilačním poli

Pomocí oscilačního měření bylo provedeno měření viskoelastických vlastností připravených MR suspenzí. V reálném prostředí se MR suspenze často setkávají s aplikacemi, které pracují právě v oscilačním režimu. Proto je znalost těchto vlastností důležitá. V oscilačním režimu lze také určit charakteristiku dynamických struktur v MR suspenzích.

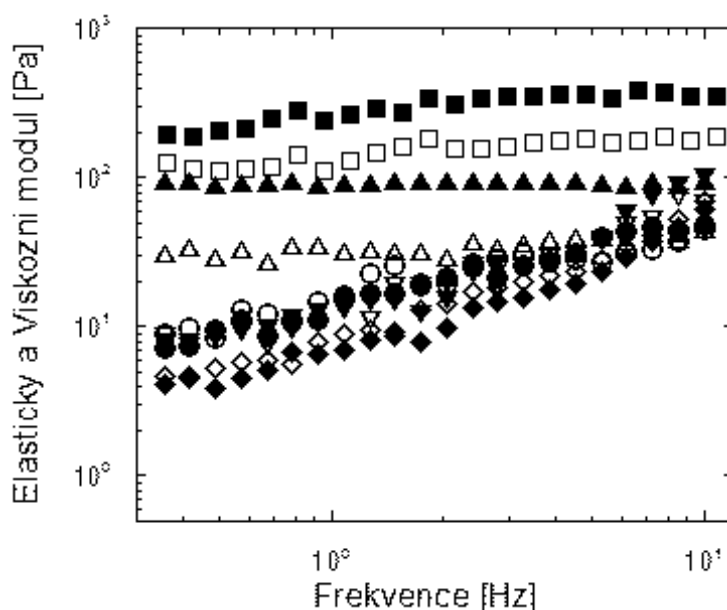
Prvním oscilačním měřením byl deformační sweep, kde byla zjištěna amplituda deformace v oblasti lineární viskoelastivity. Díky tomu, že v LVR nedochází k rozpadu řetězových struktur, je fázový modul, G' , a ztrátový modul, G'' , konstantní, tj. nejsou závislé na úhlové deformaci. Při měření byly moduly pozorovány při absenci vnějšího pole a také při různých aplikovaných intenzitách vnějšího magnetického pole. Tato měření byla prováděna za účelem zjištění oblasti LVR. Tato oblast se zjistila tak, že v grafu byl nalezen bod v x-ové souřadnici, ve kterém byly oba moduly ještě v pásmu konstantních hodnot a pokud možno nejvyšší hodnotě deformace. Nepřesné body, nalezené v malých amplitudách, byly vyvolány nedostatečným časovým intervalem pro měření bodu a tuhosti torzní pružiny, ze které se vypočítávají příslušné hodnoty v závislosti na kroutícím momentu. Avšak naše určené LVR se v nízkých amplitudách nenacházejí a tím tedy nejsou výsledky nikterak ovlivněny.



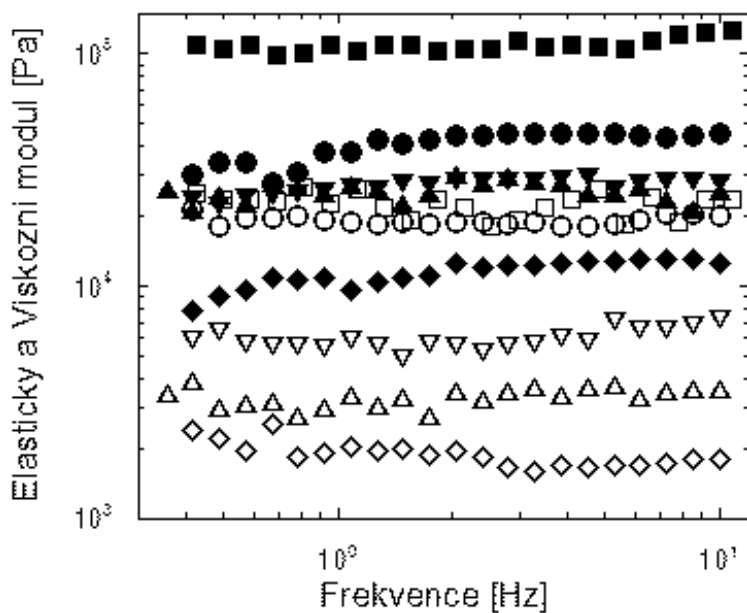
Obrázek 26. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na amplitudě deformace. Hodnoty magnetické indukce (mT) jsou následující: 0 (■, □), 45 (▲, △), 97 (▽, ▼), 143 (●, ○).

Závěrečným měřením byl frekvenční sweep – tedy závislost G' a G'' na frekvenci. Jak bylo zmíněno výše, moduly byly vybrány tak, aby odpovídaly LVR. První proběhl test při nulové hodnotě intenzity vnějšího magnetického pole (Obr. 27). Zde můžeme pozorovat nepatrný rozdíl mezi G' a G'' . V některých oblastech je dokonce G'' větší než G' . Toto chování odpovídá chování suspenze. V přítomnosti magnetického pole (Obr. 28 – Obr. 30) lze pozorovat, že G' modul je větší než G'' a to i o několik řádů. Toto se děje z důvodu vzniku vnitřních struktur a zvýšení elasticity.

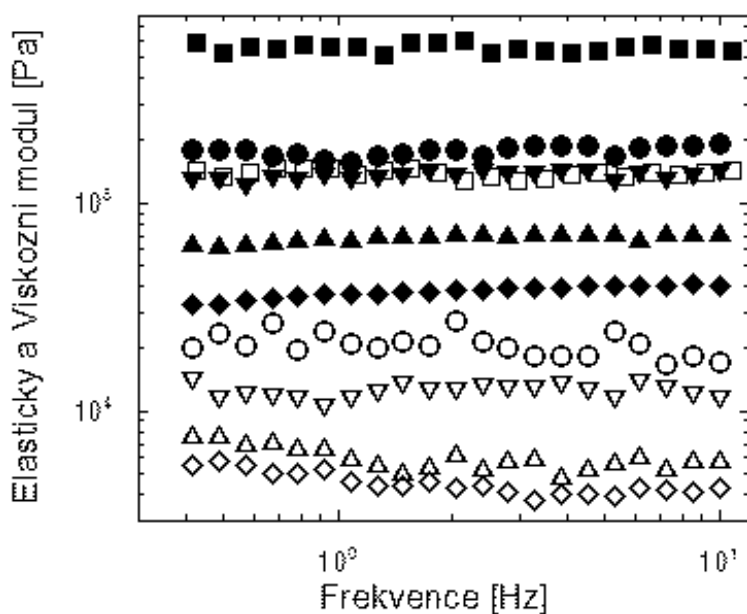
Dále z obrázků můžeme vyčíst značný pokles G' u suspenzí s částicemi zoxidovanými kyselinami. Toto snížení je v souladu se snížením magnetických saturací oxidovaných částic CI. Nejvýraznější pokles lze pozorovat opět u H_2SO_4 . Důvod je zřejmě ten, že na rozdíl od HCl a HNO_3 , poskytuje 2x více protonů (tzv. dvojsytnost). Naopak nejmenší pokles elastického modulu vykazovala suspenze s částicemi zoxidovanými HNO_3 . Snížení G'' modulu značí vznik struktur v suspenzi.



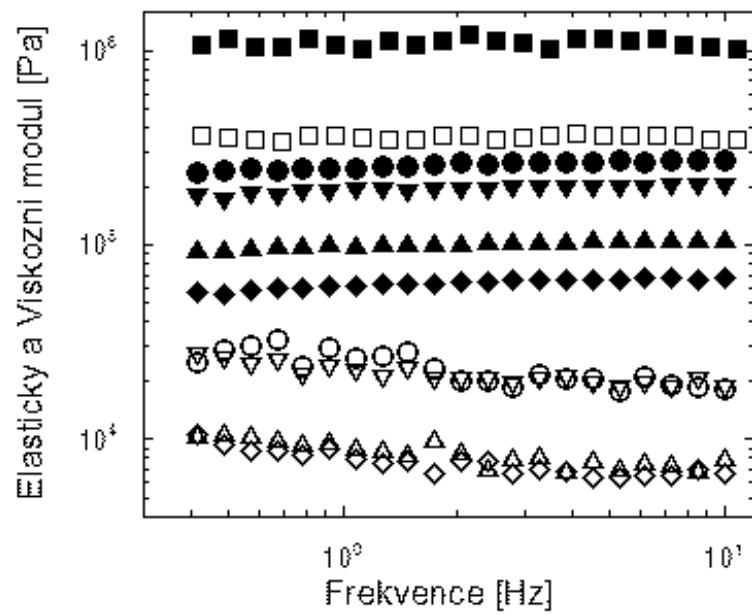
Obrázek 27. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na frekvenci pro všechny vzorky při absenci magnetického pole. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ).



Obrázek 28. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na frekvenci pro všechny vzorky při velikosti magnetické indukce 45 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ).



Obrázek 29. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na frekvenci pro všechny vzorky při velikosti magnetické indukce 97 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ).



Obrázek 30. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na frekvenci pro všechny vzorky při velikosti magnetické indukce 143 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ).

ZÁVĚR

Práce se zaměřovala na oxidaci karbonylových částic běžně používaných u MR suspenzí, které představují velmi perspektivní systémy pro budoucí aplikace v širokém oboru technických aplikací; a následném určení jejich morfologie, magnetických vlastností a reologického chování bez a v přítomnosti vnějšího magnetického pole. U všech zmiňovaných vlastností byl poté vyhodnocen vliv oxidace částic jednotlivými běžnými kyselinami. Z důvodu možného účinku na MR suspenze v praxi byly vybrány kyseliny chlorovodíková, kyselina sírová a kyselina dusičná. Dále byl zkoumán vliv míchání u kyseliny chlorovodíkové.

U všech výsledků bylo zjištěno, že nejznatelnější vliv na CI částice má kyselina sírová. Toto může být vysvětleno tím, že na rozdíl od kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné, může kyselina sírová poskytnout dva protony pro reakci s železem obsaženým na povrchu částic karbonylového železa, a tím vykazovat silnější oxidační účinky. Díky tomu probíhá oxidace rychleji a ve větším množství.

Pomocí snímků z elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že vrstva soli vytvořená na železe nemusí mít v případě různých kyselin vliv na MR efekt. Toto bylo dokázáno porovnáním tloušťky vrstvy dusičnanu a chloridu s reologickými daty. Částice, které byly zoxidovány v přítomnosti kyseliny dusičné, měly neznatelnější vrstvu soli, avšak tokové křivky MR suspenzí tvořených těmito částicemi se od ostatních vzorků příliš nelišily.

Jak prokázaly hysterezní magnetizační křivky, nejvýraznější vliv na magnetické vlastnosti a posléze s tímto spojeným MR efektem zjištěným pomocí rotačního reometru v ustáleném smykovém poli i oscilačním poli bez a v přítomnosti vnějšího magnetického pole, nejvýraznější účinek má skutečně kyselina sírová.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WEIN, O. *Úvod do reologie*. Brno: Malé centrum, 1996. ISBN 80-238-0928-8
- [2] Fakulta technologická, UTB ve Zlíně. *Fyzika I* [online]. ©2010 [cit. 2015-09-09] Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_01.pdf
- [3] RINALDI, C., CHAVES, A., ELBORAI, S., HE, X. a ZAHN, M. Magnetic fluid rheology and flows. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2005, 10, 141 – 157.
- [4] Ústav aplikované fyziky a matematiky, Univerzita Pardubice. *Reologie a reometrie kapalin* [online]. ©2005 [cit. 2015-10-09] Dostupné z: <http://kf.upce.cz/>
- [5] ROUPEC, J. *Mezní a degradační procesy magnetoreologických tlumičů odpružení*. Brno, 2011. Dizertační práce. VUT v Brně. Vedoucí disertační práce Ivan Mazůrek
- [6] VYROUBAL, R. *Vliv nanotyčinek železa na vlastnosti magnetoreologických suspenzí*. Zlín, 2012. Diplomová práce. UTB ve Zlíně. Vedoucí diplomové práce Michal Sedlačík
- [7] GONCALVES, F.D. *Characterizing the Behavior of Magnetorheological Fluids at High Velocities and High Shear Rates*. Virginia-Blacksburg, 2005. Disertační práce na Faculty of the Virginia Polytechnic Institute. Vedoucí disertační práce Dr. Mehdi Ahmadian.
- [8] NOVÁČEK, V. *Technologie výroby magnetoreologických kapalin*. Brno, 2009. Bakalářská práce. VUT v Brně. Vedoucí bakalářské práce Roupec Jakub
- [9] ULICNY, J. C., MANCE, A. M. Evaluation of electroless nickel surface treatment for iron powder used in MR fluids, *Materials Science and Engineering A*, March 2004, 369, 309-313.
- [10] CAO, Z., JIANG, W., YE, X., GONG, X. Preparation of superparamagnetic Fe₃O₄/PMMA nanocomposites and their magnetorheological characteristics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, January 2008, 320, 1499-1502.
- [11] PU, H., JIANG, F., YANG, Z. Preparation and properties of soft magnetic particles based on Fe₃O₄ and hollow polystyrene microsphere composite, *Materials Chemistry and Physics*, November 2006, 100, 10-14.
- [12] RABINOW, J. *The Magnetic fluid clutch*. 1948, 67, 1308 – 1315.
- [13] PHULÉ, P.P. Magnetorheological (MR) fluids: Principles and Applications. *Smart Materials Bulletin*, 2001, 7 - 10.

- [14] BROŽ, J. *Moderní problémy feromagnetismu*. Praha: ČSAV, 1965.
- [15] POLÁŠEK, J. *Testování remanence ve sportovním tlumiči v závislosti na materiálu magnetického obvodu*. Brno, 2015. Bakalářská práce. VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav konstruování. Vedoucí Bakalářské práce Roupec Jakub .
- [16] ROSENFELD, R. Velikost částic práškového železa, vyrobeného z pentakarbonylu železa. Sborník vědeckých prací VŠB v Ostravě, 1968, 14, 5, 91-104.
- [17] POPPLEWELLY, J. a ROSENSWEIG, R.E. Magnetorheological fluid composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1996, 29, 2297–2303.
- [18] CHOI, J.S., PARK, B.J., CHO, M.S. a CHOI, H.J. Preparation and magnetorheological characteristics of polymer coated carbonyl iron suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 304, 374-376.
- [19] SEDLACIK, M., PAVLINEK, V., SÁHA, P., SVRCINOVA, P. a FILIP, P.. Polymer coated carbonyl iron particles and their magnetorheological suspensions. *Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment and Biomedicine*, 289-293.
- [20] SEDLACIK, M., PAVLINEK, V., SÁHA, P., SVRCINOVA, P., FILIP, P. a J.STEJSKAL. Rheological properties of magnetorheological suspensions based on core–shell structured polyaniline-coated carbonyl iron particles. *Smart Materials and Structures*, 2010, 19, 1-6.
- [21] FANG, F.F., KIM, J.H. a CHOI, H.J. Magnetorheological Characterization of Hollow Polymer/Magnetite Microspherical Composite. *International Journal of Modern Physics B*, 2009, roč. 23, 17, 3613–3618.
- [22] ZHANG, J. Q., ZHANG, J., JING, Q., et al. Effect of seven different additives on the properties of MR fluids. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 149
- [23] VICENTE, J., KLINGENBERG, D. J., HIDALGO-ALVAREZ, R., et al. Magnetorheological fluids: a review. *Smart Mater. Struc*, 2011, 7, 3701–3710.
- [24] Feromagnetická kapalina. [online]. ©2009 [cit. 15-13-11]. Dostupné z: <http://fyzmatik.pise.cz/97752-feromagneticka-kapalina.html>.
- [25] TRENDLER, A.M. Influence of particle size on the rheological properties of magnetorheological suspensions. *International Journal of Modern Physics B*, 2005, 19, 1416-1422.

[26] PARK, B.J.; FANG, F.F. a CHOI, H.J. Magnetorheology: materials and application. *Soft matter* 2010, 6, 5246–5253

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MR	Magnetoreologické
De	Debořino číslo
λ	Relaxační čas
τ	Smykové napětí
θ	Čas procesu pozorování
η	Dynamická viskozita
du	Rychlost pohybu smykových rovin
dx	Vzdálenost smykových rovin
D	Rychlostní gradient
SI	Systeme International d'Unités
φ	Fluidita
ν	Kinematická viskozita
ρ	Hustota
Φ	Objemový zlomek pevných částic
η_0	Newtonská viskozita
Φ_{\max}	Maximální objemový zlomek pevných částic
η_A	Zdánlivá viskozita
K	Součinitel konzistence toku
η_{pl}	Plastická viskozita
$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace
τ_0	Prahové napětí
CI	Karboonylové železo
n	Herschel-Bulkleyho index
H_c	Koercitivní síla

Fe	Železo
CO	Oxid uhelnatý
PPy	Polypyrol
PANI	Polyanilín
PS	Polystyren
Fe ₃ O ₄	Magnetit
PVA	Polyvinilalkohol
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	Dodecylsírán sodný
NaOH	Hydroxid sodný
FeCl ₃	Chlorid železitý
FeCl ₂	Chlorid železnatý
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SO ₂	Oxid siřičitý
H ₂ O	Voda
H ₂ SO ₃	Kyselina siřičitá
O ₂	Kyslík
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
NO	Oxid dusnatý
NO ₂	Oxid dusičitý
HNO ₃	Kyselina dusičná
HNO ₂	Kyselina dusitá
FeO	Oxid železnatý
Fe ₂ O ₃	Hematit
H ₀	Intenzita vnějšího magnetického pole
a	Konstanta závislá na objemovém zlomku
VSM	Vibration Sample Magnetometer

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1. Rotační reometry typu a) válec-válec b) kužel-deska c) deska-deska [4]</i>	11
<i>Obrázek 2. Rychlostní profil toku v kapalině mezi pohyblivou a nepohyblivou deskou [4]</i>	12
<i>Obrázek 3. Toková křivka Newtonovské kapaliny [5].....</i>	13
<i>Obrázek 4. Závislost dynamické viskozity na rychlosti smykové deformace</i>	14
<i>Obrázek 5. Tokové křivky různých typů kapalin</i>	15
<i>Obrázek 6. Tokové křivky včetně Binghamské kapaliny [7]</i>	16
<i>Obrázek 7. Práškové železo pod elektronovým mikroskopem[5].....</i>	18
<i>Obrázek 8. SEM snímek pórovité PS částice (vlevo) a PS částice</i>	19
<i>Obrázek 9. Volně se pohybující magnetické částice v olejovém prostředí</i>	22
<i>Obrázek 10. Řetězení částic po aktivaci</i>	22
<i>Obrázek 11. Typy zatěžovacích systémů: zleva ventilový, smykový, tahovo-tlakový [5]</i>	25
<i>Obrázek 12. Řez pístem tlumiče u Audi TT [5]</i>	26
<i>Obrázek 13. Vibrační magnetometr</i>	31
<i>Obrázek 14. Rotační viskozimetr Anton Paar Physica MCR 502.....</i>	32
<i>Obrázek 15. SEM snímek neoxidovaných částic CI.....</i>	33
<i>Obrázek 16. SEM snímek částic CI zoxidovaných HCl po dobu 30 min</i>	34
<i>Obrázek 17. SEM snímek částic CI zoxidovaných HCl po dobu 5 min</i>	34
<i>Obrázek 18. SEM snímek částic zoxidovaných H₂SO₄</i>	35
<i>Obrázek 19. SEM snímek částic zoxidovaných HNO₃</i>	35
<i>Obrázek 20. Magnetizační křivky neoxidovaného CI a částic CI oxidovaných různými druhy kyselin.....</i>	36
<i>Obrázek 21. Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace za bez přítomnosti vnějšího magnetického pole. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (□), HCl 5 min (△), HCl 30 min (▽), H₂SO₄ 30 min (◇), HNO₃ 30 min (○).</i>	37
<i>Obrázek 22. Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace při velikosti magnetické indukce 45 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (□), HCl 5 min (△), HCl 30 min (▽), H₂SO₄ 30 min (◇), HNO₃ 30 min (○).</i>	38
<i>Obrázek 23. Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace při velikosti magnetické indukce 97 mT. Symboly odlišující způsob chemického</i>	

- namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ). 38
- Obrázek 24. Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace při velikosti magnetické indukce 143 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ). 39
- Obrázek 25. Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace při absenci vnějšího magnetického pole. Význam symbolů stejný jako v předešlých případech. 39
- Obrázek 26. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na amplitudě deformace. Hodnoty magnetické indukce (mT) jsou následující: 0 (\blacksquare, \square), 45 ($\blacktriangle, \triangle$), 97 ($\nabla, \blacktriangledown$), 143 (\bullet, \circ). 40
- Obrázek 27. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na frekvenci pro všechny vzorky při absenci magnetického pole. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ). 41
- Obrázek 28. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na frekvenci pro všechny vzorky při velikosti magnetické indukce 45 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ). 42
- Obrázek 29. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na frekvenci pro všechny vzorky při velikosti magnetické indukce 97 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ). 42
- Obrázek 30. Závislost G' (plné symboly) a G'' (prázdné symboly) na frekvenci pro všechny vzorky při velikosti magnetické indukce 143 mT. Symboly odlišující způsob chemického namáhání CI částic jsou následující: původní CI (\square), HCl 5 min (\triangle), HCl 30 min (∇), H_2SO_4 30 min (\diamond), HNO_3 30 min (\circ). 43