

电场方向对电流变液剪切应力的影响^{*}

王作维 林志方 陶瑞宝

(复旦大学李政道物理学综合实验室, 物理系, 上海 200433)

(1995年3月14日收到)

采用分子动力学模拟的方法, 研究了电场方向对电流变液剪切应力的影响. 结果表明由于流体中自发倾斜链的形成, 剪切应力对电场方向有明显的依赖关系, 并且在某些特定方向应力会显著增强. 一种关于电流变液理想结构的理论模型计算证实了该结果. 这样人们可通过选择电场的最优方向来增强电流变效应, 而不需要额外的能量消耗, 从而为电流变液走向实用提供了一条可能的途径.

PACC: 6210; 4660; 6620

1 引 言

电流变液(electrorheological fluid)是由高介电常数的小颗粒分散在低介电常数的溶剂中形成的悬浮液. 在外加电场的作用下, 其粘滞性质会发生很大的突变, 通常达到几个数量级以上. 由于该过程迅速(微秒量级), 可逆并且易于控制, 使电流变液可在汽车、机器人和国防等工业领域得到广泛的应用, 从而引起了人们的极大兴趣^[1,2], 但迄今为止, 还没有电流变材料的性能达到实际应用的标准. 原因是多方面的, 如成本高、有效温度范围窄、颗粒易沉淀、耐磨性不好等, 但最主要的问题还是现有电流变液的有效粘滞性不够高.

目前普遍认为, 电流变效应是由极化机制引起的^[3-9]. 颗粒与溶剂之间介电常数的不匹配, 造成外电场在颗粒上激发产生偶极矩. 偶极子之间的强烈吸引与排斥使颗粒排列形成沿电场方向的链状或柱状结构. 这种颗粒间的电相互作用和悬浮液内部微结构的变化造成了溶液粘滞性的增强. 要提高电流变效应的强度一个办法是增强颗粒间的相互作用力, 即施加更高的电场和选择具有高的颗粒-溶剂介电常数的悬浮液系统. 但两者的实现都有许多实际困难. 由于材料的介电击穿强度限制和能量耗损问题, 电场的提高存在着上限. 而实验还发现许多高介电常数的材料, 如金属、氧化钛、钛化钡等, 并无或只有很小的电流变效应^[10]. 要想获得更高的电流变效应, 还应尝试从其它方向入手.

另外一个有效办法就是改变悬浮液的内部结构. 实验和理论研究表明, 宽度窄的颗粒链比粗链对传播应力, 亦即增强粘滞性更有效^[8,11]. 理想的悬浮液结构最好全部由单链组成. Monkman 等通过在电极表面附上一至几层棉花纤维增加表面粗糙度的办法来防止剪切造成链的滑移和粗化, 在一定程度上增大了粘滞效应^[12]. Katsikopoulos 等在电极上

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

刻出均匀的沟槽,来增强电极的表面粗糙度并改变电场在空间的分布,得到了较好的结果^[13].他们的实验显示采用具有垂直于运动方向的沟槽的电极时获得的动态屈服应力比电极表面光滑的情况增加了两倍.但这些方法都同时造成了悬浮液零电场下粘滞性的增大,这对电流变液的实际应用是不利的.

我们采用分子动力学模拟的方法研究电流变液发现,改变电场方向能调整颗粒间的偶极子作用方向,明显改变悬浮液的成链结构,从而直接影响电流变效应的强度.在某些特定方向的电场下,剪切应力能大大增加.通过电极的特殊设置来实现电场沿这些方向的分布,就有可能得到电流变效应的较大增强.

2 模拟方法

我们研究的电流变液是由具有中性浮力,大小一致,非导电性的球形刚性颗粒分散在绝缘溶剂中构成的悬浮液,颗粒的直径为 δ ,介电常数为 ϵ_p .溶剂是粘滞系数为 η_s 的牛顿流体,介电常数为 ϵ_s .

本文所采用的分子动力学模拟方法与 Klingenberg 等的类似^[5-7].模拟选用的 $L \times \delta \times L$ 的二维原胞如图 1 所示.该系统的主要特征就在于电场方向不是始终沿垂直方向,而是与之成一夹角 θ_0 ,我们定义其为“电场角”.这样电场可表示为

$$\mathbf{E}(\theta_0) = E_0 [\cos\theta_0 \mathbf{e}_x + \sin\theta_0 \mathbf{e}_z]. \quad (1)$$

在“点偶极子”近似下,位于 (R_{ij}, θ_{ij}) 的颗粒 j 作用于位于原点的颗粒 i 的静电力为

$$\mathbf{F}_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{R}_{ij}) = F_0 \frac{\delta^4}{|R_{ij}|} \{ [3 \cos^2(\theta_{ij} - \theta_0) - 1] \mathbf{e}_r + \sin^2(\theta_{ij} - \theta_0) \mathbf{e}_\theta \}, \quad (2)$$

其中

$$F_0 = \frac{3}{16} \pi \epsilon_0 \epsilon_s \delta^2 \beta^2 E^2(\theta_0) = \frac{3}{16} \pi \epsilon_0 \epsilon_s \delta^2 \beta^2 E_0^2, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + 2 \epsilon_s}. \quad (4)$$

为了防止颗粒间的交迭,我们选用了—个短程排斥力^[5,6]

$$\mathbf{F}_{ij}^{\text{rep}}(\mathbf{R}_{ij}) = F_0 \exp \left[\frac{-(R_{ij}/\delta - 1)}{0.01} \right] (-\mathbf{e}_r). \quad (5)$$

这里仅考虑一种剪切率为 $\dot{\gamma}$ 的简单剪切流动,系统中 $\mathbf{R}_i$ 处的流动速率为

$$\mathbf{V}_f(\mathbf{R}_i) = \dot{\gamma} z_i \mathbf{e}_x. \quad (6)$$

从而颗粒 i 由于在溶剂中的相对运动而受到的流体力可简单地取为 Stokes 力

$$\mathbf{F}_i^{\text{hyd}} = -3 \pi \eta_s \delta \left[\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} - \mathbf{V}_f(\mathbf{R}_i) \right]. \quad (7)$$

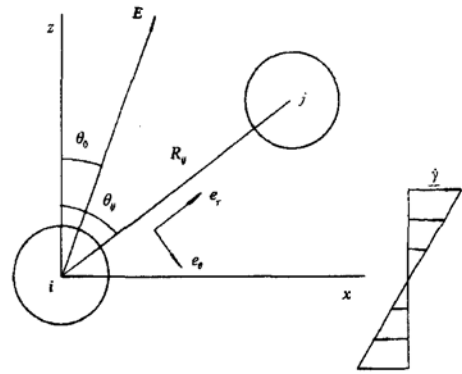


图1 模拟研究的二维电流变液系统示意图

由于颗粒的尺寸比较大,可忽略它们的布朗运动.而流体力与静电力间的平衡使颗粒的加速运动也不明显^[5],因此颗粒 i 的无量纲化运动方程可写为

$$\frac{d\mathbf{R}_i^*}{dt^*} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^{\text{el}*} + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^{\text{rep}*} + \mathbf{V}_f^*(\mathbf{R}_i^*), \quad (8)$$

其中加 $*$ 的量被以下参量无量纲化: $l_s = \delta$, $t_s = 3\pi\eta_s\delta^2/F_0$ 和 $f_s = F_0$. 注意式中的求和包括原胞中除 i 外的所有颗粒以及它们的周期性像(包括 i 本身的像). 根据我们所采用的周期性边界条件,原胞中位于 $\mathbf{R}_i = (x_i, z_i)$ 的颗粒具有周期像 $(x_i + n_x L + n_z L\gamma, z_i + n_z L)$, 其中 n_x, n_z 为整数, γ 为总的剪切形变.

通过对方程(8)进行积分,可得到每个颗粒的运动轨迹,从而得到整个系统在每个时刻的瞬时结构. 从这个结构中可计算得到系统的瞬时剪切应力

$$\tau^*(t^*) = \tau(t^*)/\tau_s = -\frac{1}{V^*} \sum_{\text{所有对}} \langle F_{ij}^x(z_i^* - z_j^*) \rangle, \quad (9)$$

其中 V^* 为模拟原胞的体积, F_{ij}^x 为颗粒 i, j 间相互作用力的 x 分量, $\tau_s = 3\pi\epsilon_0\epsilon_s\beta^2 E_0^2/16$. 作为电流变液粘滞性质重要标志之一的剪切应力,是在系统经过时间 t_s^* 达到相对稳定的状态后,对一足够长时间 T^* 内的瞬时剪切应力取平均计算而得:

$$\tau^* = \langle \tau^*(t^*) \rangle = \frac{1}{T^*} \int_{t^*}^{t^*+T^*} \tau^*(t^*) dt^*. \quad (10)$$

3 结果与讨论

3.1 模拟结果与讨论

由于以前的模拟已显示出周期性边界条件的使用^[9]和原胞的大小^[6]选取只会引起结果的定量差别,不会造成定性的误差,这里我们适当地选取二维原胞的大小为 $15\delta \times \delta \times 15\delta$. 为节约计算机时,我们选择了两种典型的颗粒数面密度进行研究. 它们为 $\rho^* = \rho\delta^2 = 0.13$ 和 0.40 . 前者对应于稀释的悬浮液,后者则接近于出现最大剪切应力的浓度^[6,9,10]. 从这两种具有代表性的情况,我们希望能得到对各种浓度普遍适用的结论.

开始时颗粒被随机地放在原胞中,在零时刻同时外加电场和剪切流动. 方程(8)和积分步长取为 $\Delta t^* = 10^{-3}$. 电场方向,即“电场角” θ_0 ,被合理地选取为从零到 π ,由于系统的剪切对称性, π 到 2π 的情况与此相同. 每隔 $\pi/6$ 对系统进行一次模拟. 其它 θ_0 上的应力值由这些特殊点上的值拟合得到. 为了较好地说明链状结构对电流变效应的影响,我们研究了三种较小的剪切率下的情况,即 $\dot{\gamma}^* = 10^{-2}, 10^{-3}$ 和 10^{-4} . 根据不同的实验系统,这差不多是 $\dot{\gamma}$ 从 10^{-3} — 1.0 s^{-1} 的范围.

在剪切应力的计算中我们发现,如果只考虑静电力的作用,结果对剪切率没有明显的依赖关系. 实验也表明了电场导致的剪切应力部分在同一场强下基本不随剪切率变化. 但考虑流体的作用和颗粒间的近程相互作用,总的剪切应力会随剪切率的上升而升高,这与其它模拟和实验是一致的^[5,6,9], 计算结果如图 2 所示,可见剪切应力对电场方向有明显的依赖关系. 图 2 中 $\theta_0 = 0$ 的点对应于电场垂直于剪切流动方向的情况,也是目前绝大多数实验和模拟所研究的范畴. 模拟结果显示出相对于不同的电场方向而言,这并不是最

大的剪切应力出现的状态.相反,在大多数情况下,剪切应力会随电场角的增大而逐渐上升,在 $\pi/6$ 左右达到一峰值,然后呈下降趋势.到 $\theta_0 = \pi/2$, 即电场方向与剪切方向一致时,达最低点.当 θ_0 转为钝角后,结果比较没有规律,如下面将要讨论的,这时的剪切阻尼主要来源于颗粒间的短程排斥力,而不是它们的静电相互作用.

为了有助于较好地理解上述结果,图 3 给出 $\rho^* = 0.40$ 时系统在 $\dot{\gamma}^* = 10^{-3}$ 的剪切率下达到相对稳定状态后的一些瞬时结构图.如引言中所指出的,剪切应力除起源于链结构本身对流动的阻滞作用,还在很大程度上是由于链在剪切作用下被拉长形变,颗粒间的静电吸引作用阻碍链的这种形变,而使链像弹簧一样产生的很大的恢复力.链的形变越大,恢复力也就越大,直到达一个临界点链断裂为止.在电场沿垂直方向的情况下,实验和模拟发现这个临界点是在竖直链被拉长倾斜到约 20° 以后^[14,15].当电场方向顺剪切方向作一定程度的变化,即 θ_0 为锐角时,由于颗粒上极化偶极子方向的改变,使流体中的链产生了自发倾斜,见图 3.此时颗粒间静电吸引作用在剪切方向上的投影增大,对流体运动产生的阻尼力矩也因而增大,这可由方程(9)直接看出.这里可以把不同电场方向下形成的完整链的长度大致认为是

$$l(\theta_0) = L/\cos\theta_0. \quad (11)$$

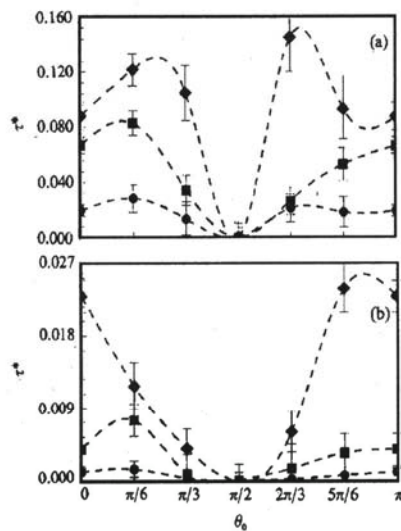


图 2 剪切应力随电场方向的变化 (a) 为 $\rho^* = 0.40$; (b) 为 $\rho^* = 0.13$. 两图中的三条线对应于不同的剪切率,由上到下分别为 $\dot{\gamma}^* = 10^{-2}, 10^{-3}$ 和 10^{-4}

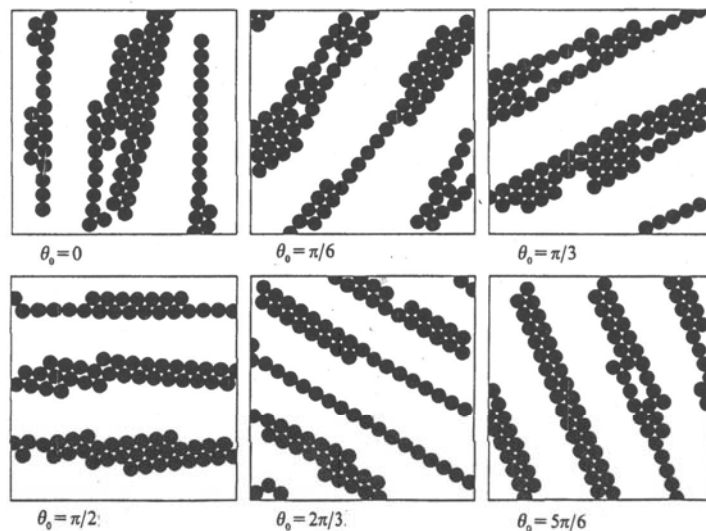


图 3 在 $\dot{\gamma}^* = 10^{-3}$ 剪切率下,颗粒面密度为 $\rho^* = 0.40$ 时,系统达到相对稳定状态后的瞬时结构图.不同的图对应于不同的电场方向下的情况

在同等颗粒浓度下,链的平均长度变长,其平均宽度会相应变窄,更接近于单链,而链间距则变大,使链之间的相互作用减小.这都有利于电流变效应的提高.图3正反映了这种情况.而且由于链长度的增加,其在断裂前线性形变的时间和幅度都有所增大.因为完整的形变链对传播应力更有效,这种变化也有利于提供更大的剪切应力,因此随电场的倾斜,剪切应力会出现增大趋势,而其最大值出现的位置接近于垂直情况下出现最大应力的临界点.这时的剪切应力值比垂直电场下的值高出40%以上.这个增大幅度已足以把现有的高效电流变液在某些设备上推向实用.

如果电场角进一步加大,链对流动的阻滞作用会因其顺剪切方向过于倾斜而减小,同样颗粒间吸引作用产生的阻尼力矩也相应减小.在 θ_0 较大时,这种吸引力甚至会有助于流体的流动,对电流变效应产生负作用,所以剪切应力会随之下降.当 θ_0 达 $\pi/2$ 时,链完全沿剪切方向排列,它们对流动几乎没有阻尼,因而此时的应力值接近于零.

由图2可看到,在较高剪切速率下,颗粒面密度为 $\rho^* = 0.13$ 时,结果有些不同.这主要是因为悬浮液比较稀薄,在高速流动的流体中,少数的颗粒难以构成完整的链.电场倾斜时,这个问题尤为明显,因而造成了结果随 θ_0 的增大而一直下降.但如此低的浓度在实际中较少应用,所以这种情况的出现不会影响我们结果的价值.

应该注意的是当电场角为钝角,即电场水平方向的分量与剪切方向相反时,上述讨论就不再适用.这时逆剪切方向排列的链不是被拉长,而是被剪切流挤压,颗粒间的吸引力使颗粒顺剪切方向运动,对流动产生的是推动作用.而对剪切流动的阻尼来源于颗粒间的短程排斥作用,它包括溶剂在颗粒间的润滑力以及挤压下颗粒的形变和彼此间磨擦产生的作用力.这与颗粒本身的材料性质直接相关.一般而言,颗粒的硬度大,阻尼贡献也大,而流速越大,对链的挤压越强,相应的排斥作用也就越明显.就我们讨论的刚性颗粒而言,它们在高剪切率下造成的剪切应力在一定的电场方向范围内比前一种情况下产生的极值还大.在颗粒面密度为0.40时,屈服应力值比垂直电场下的值高出了近50%.由于电流变液大部分应用于高速运动的背景里,这个结果就变得很有意义.但是采用排斥作用作为剪切应力的来源不可避免地会造成颗粒的磨损,影响电流变液的使用寿命.只有对某些耐磨损的材料,如高分子材料,才应考虑用此方法来获得较好的粘滞效应.值得提出的是,如果颗粒为柔软性材料,它们彼此间的静电吸引力的宏观作用可能会超越排斥阻尼,使流体加快流动,出现剪切稀薄的现象.这样就有可能在其它条件不变的情况下,通过不断改变电场的方向,使流体的粘滞性从剪切变稠到剪切稀薄,有一个极大的变化范围.这无疑在工业和科学技术上是很有价值的,但这个现象还有待实验的证实.

3.2 理论模型计算

我们采用Bonnecaze和Brady发展的一种理想模型方法来对模拟计算结果进行验证.该方法的详细讨论可见文献[8].在此直接引用他们的结果.对由单链在空间周期性排列形成的具有理想结构的流体,如果颗粒面密度 $\rho^* \leq 0.40$,其动态屈服应力可表示为

$$\tau_d = n_c \Delta u_c / \gamma_c, \quad (12)$$

其中 n_c 为链的空间数密度, $\Delta u_c = (u_c(\gamma_c) - u_c(0))$,为每个链在形变到某一临界点 γ_c 断裂的瞬间与其形变前的结构间的能量差.

根据这种理想结构,倾斜电场下,颗粒链形变前的倾角为 θ_0 ,长度由方程(11)给出,

则链的空间数密度为

$$n_c(\theta_0) = \frac{\rho^* \cos(\theta_0)}{\delta^2}, \quad (13)$$

相应的临界形变值可近似取为

$$\gamma_c(\theta_0) = \gamma_c / \cos(\theta_0). \quad (14)$$

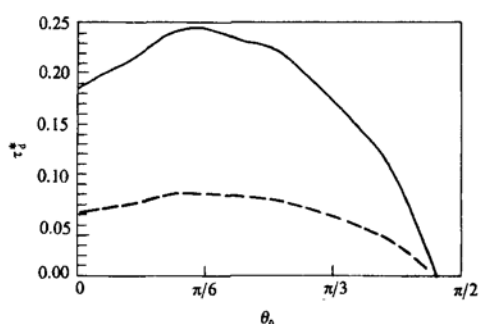


图4 理想结构模型计算得到的动态屈服应力与电场方向的关系 实践对应于 $\rho^* = 0.40$; 虚线对应于 $\rho^* = 0.13$

由于方法本身的限制,我只能处理电场角从零到 $\pi/2$ 范围内动态屈服应力的变化情况.正如 Bonnecaze 等指出的, γ_c 的精确数值并不重要.我们对之选取多个值来进行计算,结果相差不大.按与方程(9)同样的单位定标后,最终结果如图4所示.其变化趋势、峰值出现的位置和与零点处应力值相比的增强幅度,都与模拟结果符合得相当好.二者在定量上的差别起源于后者为一理想结构,而且它只考虑了颗粒间的静电相互作用能,忽略了它们的短程排斥作用,因而数值较高.这个结果的得出充分证实了模拟结果的可靠性.

4 结 论

本文采用分子动力学模拟的方法,研究了电场方向对电流变效应的影响.结果表明电场方向的改变引起了颗粒链的自发倾斜,从而导致流体粘滞性质的变化.在某些特定的电场方向下得到的剪切应力比传统的垂直电场下得到的值有大幅度增加,而且这种变化不需要额外的能量消耗.理想模型的计算也证实了这些结果.这就为把现有的电流变材料尽早推向实用提供了一条有希望的途径.

实际中,可通过在悬浮液外部两个方向同时加电场,用调节它们的相对强度来实现空间电场方向的变化.目前人们在两个垂直方向上同时外加电场和磁场的尝试与此相似.此外,某些具有特殊形状(如锯齿状)的电极也能实现空间电场的倾斜.

- [1] W. M. Winslow, *J. Appl. Phys.*, **20**(1949), 1137.
- [2] T. C. Halsey and J. E. Martin, *Scientific American*, Oct. (1993), 56.
- [3] T. J. Chen, R. N. Zitter and R. Tao, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 2555.
- [4] T. C. Halsey and W. Toor, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 2820.
- [5] D. J. Klingenberg, F. Van Swol and C. F. Zukoski, *J. Chem. Phys.*, **91**(1989), 7888.
- [6] D. J. Klingenberg, F. Van Swol and C. F. Zukoski, *J. Chem. Phys.*, **94**(1991), 6160; 6179.
- [7] H. See and M. Doi, *J. Rheol.*, **36**(1992), 1143.
- [8] R. T. Bonnecaze and J. F. Brady, *J. Rheol.*, **36**(1992), 73.

- [9] R. T. Bonnecaze and J. F. Brady, *J. Chem. Phys.*, **96**(1992), 2183.
- [10] A. P. Gast and C. F. Zukoski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **30**(1989), 153; H. Block and J. P. Kelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**(1988), 1661.
- [11] A. M. Kraynik, R. T. Bonnecaze and J. F. Brady, in Proceedings of the 3rd Int. Conference of ER Fluids, edited by R. Tao (Carbondale, Illinois, USA, 1991), p. 59.
- [12] G. J. Monkman, *J. Rheol.*, **35**(1991), 1385.
- [13] P. V. Katsikopoulos and C. F. Zukoski, in *Electrorheological Fluids*, edited by R. Tao (World Scientific Pub., Singapore, 1993), p. 251.
- [14] Ruifeng Liang and Yuanze Xu, in *Electrorheological Fluids*, edited by R. Tao (World Scientific Pub., Singapore, 1993), p. 233.
- [15] M. Whittle, *J. Non-Newt. Fluid Mechanics*, **37**(1990), 233.

THE EFFECT OF ELECTRIC FIELD DIRECTION ON THE-SHEAR STRESS OF ER FLUIDS

WANG ZUO-WEI LIN ZHI-FANG TAO RUI-BAO

(*T. D. Lee Physics Laboratory, Department of Physics,
Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 14 March 1995)

ABSTRACT

The effect of the direction of external electric field on the shear stress of an ER fluid has been studied by molecular-dynamics simulation. Due to the formation of inclined chains, the shear stress strongly depends on the direction of the field, and it may be very large under some special field direction. And theoretical model of ideal microstructure of ER fluids has proved this result. Thus the ER effect may be greatly enhanced just by choosing an optimum direction for the field without any additional requirement, suggesting a promising way to the practical application of ER fluids.

PACC: 6210; 4660; 6620