



## UNIWERSYTET ŁÓDZKI WYDZIAŁ CHEMII

Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

## mgr Anna Fenyk

## BADANIA WŁAŚCIWOŚCI CIECZY I ELASTOMERÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH W STAŁYM POLU MAGNETYCZNYM

Studies of the properties of magnetorheological fluids and elastomers in a constant magnetic field

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Promotor: **dr hab. inż. Marek Zieliński, prof. U**Ł Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii

Promotor: **dr hab. Ewa Chrześcijańska** Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny



Praca wykonana w ramach Interdyscyplinarnych studiów doktoranckich łódzkich uczelni publicznych InterChemMed

Łódź, 2023







Rzeczpospolita Polska Unia Europejska Europejski Fundusz Społeczny



Projekt: "InterChemMed – Interdyscypliname studia doktoranckie łódzkich uczelni publicznych" prowadzony na Politechnice Łódzkiej, Uniwersytecie Łódzkim i Uniwersytecie Medycznym w Łodzi", realizowany w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020, współfinansowanego ze Srodków Europejskiego Funduszu Społecznego (nr POWR.03.02.00-00-1029/16)

Pracę doktorską dedykuję Kochanym Rodzicom oraz Bratu

## Podziękowania

W pierwszej kolejności pragnę serdecznie podziękować Panu dr. hab. inż. Markowi Zielińskiemu, prof. UŁ za opiekę promotorską, za przekazaną wiedzę, merytoryczne wsparcie, pomoc w planowaniu doświadczeń oraz cenne wskazówki podczas pisania niniejszej pracy. Dziękuję Panie Profesorze za długie, inspirujące rozmowy, które nie tylko mobilizowały i motywowały mnie do dalszej pracy, ale pozwoliły zrozumieć, że dzięki systematyczności, sumienności, pracowitości, jesteśmy w stanie osiągnąć każdy zamierzony przez siebie cel.

Składam serdeczne podziękowania Pani dr hab. Ewie Chrześcijańskiej za opiekę promotorską, za całą udzieloną mi pomoc i ogromną życzliwość w trakcie wykonywania niniejszej rozprawy doktorskiej.

Szczególne podziękowania i wyrazy wdzięczności kieruję do Pana dr. hab. inż. Wojciecha Horaka, prof. AGH za możliwość nawiązania wartościowej współpracy, nieocenioną pomoc w realizacji badań i interpretacji wyników oraz opiekę podczas odbywania stażu naukowego. Dzięki cennym radom oraz wskazówkom merytorycznym Pana Profesora nie tylko znacząco poszerzyłam swoją wiedzę, ale również zainteresowałam się tematyką związaną z reologią.

Wyrażam podziękowanie Pani dr Ewie Miękoś za okazywane mi wsparcie oraz przyjacielskie i szczere rady, które pozwoliły mi na osiągnięcie wytyczonych celów.

Swoje podziękowania kieruję również do Pani dr inż. Magdaleny Lipińskiej za życzliwość i pomoc podczas wykonywania części badań doświadczalnych.

Dziękuję również Pani mgr inż. Barbarze Stępień za pomoc przy realizacji badań oraz miłą i koleżeńską atmosferę w trakcie odbywania stażu naukowego.

Pragnę wyrazić moją wdzięczność Panu dr. Dariuszowi Sroczyńskiemu za codzienną życzliwość we współpracy oraz wszelką pomoc związaną w szczególności z rozwiązywaniem problemów informatycznych.

Na koniec chciałabym podziękować wszystkim tym osobom, których nie wymieniłam z imienia i nazwiska, a którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy doktorskiej będącej spełnieniem moich własnych marzeń.

# SPIS TREŚCI

Wykaz symboli i skrótów.

I.	WSTĘP I CEL PRACY13
II.	CZĘŚĆ TEORETYCZNA15
	1. Podstawy reologii15
	1.1. Definicje, historia i kierunki badań15
	1.2. Podstawowe parametry opisujące właściwości reologiczne oraz
	mechaniczne materiałów magnetoreologicznych18
	1.2.1. Lepkość dynamiczna i kinematyczna18
	1.2.2. Lepkosprężystość20
	1.2.3. Naprężenie
	1.2.4. Odkształcenie
	1.2.5. Szybkość ścinania
	1.2.6. Krzywe płynięcia i krzywe lepkości27
	2. Aktualny stan wiedzy o cieczach i elastomerach magnetoreologicznych30
	3. Materiały magnetoreolgiczne
	3.1. Ogólna charakterystyka materiałów magnetoreologicznych33
	3.2. Klasyfikacja, podział i rodzaje materiałów magnetoreologicznych36
	3.3. Specyfika, mechanizm oraz znaczenie występowania efektu
	magnetoreologicznego w materiale
	4. Ciecze magnetoreologiczne
	4.1. Struktura, budowa i właściwości cieczy magnetoreologicznych43
	4.2. Czynniki wpływające na zmianę właściwości cieczy53
	4.2.1. Wpływ rodzaju cząstek magnetycznych53
	4.2.2. Wpływ rodzaju cieczy nośnej59

4.2.3. Wpływ rodzaju stabilizatora	60
4.2.4. Wpływ stosowanych dodatków	63
4.3. Negatywne skutki występowania zjawiska aglomeracji i sedymentacji w cieczy	65
4.4. Przykłady głównych obszarów zastosowań cieczy magnetoreologicznych	67
4.4.1. Przemysł motoryzacyjny	67
4.4.2. Budownictwo	73
4.4.3. Elektronika	75
4.4.4. Przemysł maszynowy	77
4.4.5. Przemysł zbrojeniowy	78
4.4.6. Medycyna	79
5. Elastomery magnetoreologiczne	82
5.1. Budowa oraz procedury wytwarzania elastomerów magnetoreologicznych	82
5.2. Czynniki wpływające na właściwości elastomerów	00
magnetoreologicznych	88
5.3. Praktyczne zastosowanie elastomerów magnetoreologicznych	95
6. Podstawy reometrii	99
6.1. Reometry i metody pomiarowe	99
6.1.1. Reometry kapilarne	99
6.1.2. Reometry obrotowe (rotacyjne)	101
6.1.2.1. Układ pomiarowy stożek- płytka	102
6.1.2.2. Układ pomiarowy płytka- płytka	104

	6.1.2.3. Reometry o współosiowych cylindrach106
	6.2. Wytyczne i wskazówki dotyczące właściwego wyboru reometru do badania określonych właściwości reologicznych dla danego materiału
III.	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA110
	1. Zakres prowadzonych badań110
	2. Aparatura pomiarowa i stanowisko badawcze111
	3. Warunki prowadzenia badań118
	3.1. Wykaz stosowanych odczynników chemicznych118
	3.2. Skład i sposób przygotowania próbek119
	3.3. Metodyka badań130
	4. Analiza wyników badań137
	4.1. Wyniki badań reologicznych cieczy magnetoreologicznych137
	4.1.1. Badania bez udziału stałego pola magnetycznego137
	4.1.1.1. Badania własności reologicznych cieczy tzw. bazowych,
	niezawierających cząstek magnetycznych137
	4.1.1.2. Badania własności reologicznych cieczy
	magnetoreologicznych, zawierających cząstki
	magnetyczne141
	4.1.2. Badania w stałym polu magnetycznym147
	4.1.2.1. Badania własności reologicznych cieczy
	magnetoreologicznych, zawierających cząstki
	magnetyczne, w stałym polu magnetycznym o różnej
	wartości indukcji magnetycznej147
	4.2. Wyniki badań elastomerów magnetoreologicznych162

4.2.1. Badania twardości162
4.2.2. Badania procesu starzenia termooksydacyjnego163
4.2.3. Badania zmiany barwy165
4.2.4. Badania nasiąkliwości167
4.2.5. Badania odporności chemicznej170
4.2.6. Badania mrozoodporności175
4.2.7. Badania wytrzymałości mechanicznej178
4.2.8. Badania mikroskopowe179
4.2.9. Badania kąta zwilżania powierzchni
4.2.10. Badania swobodnej energii powierzchniowej (SEP)188
IV. PODSUMOWANIE I WNIOSKI194
V. PRZEWIDYWANE OBSZARY NOWYCH ZASTOSOWAŃ BADANYCH
CIECZY I ELASTOMERÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH197
VI. LITERATURA
VII. STRESZCZENIE
VIII. ABSTRACT
IX. SPIS RYSUNKÓW I TABEL
X. SYLWETKA AUTORA ORAZ DOROBEK NAUKOWY
XI. ZAŁĄCZNIKI

## WYKAZ SYMBOLI I SKRÓTÓW

- A pole powierzchni elementów współpracujących ze sobą poprzez ciecz MR poddaną działaniu pola magnetycznego [m<sup>2</sup>]
- B indukcja magnetyczna [T]
- F siła [N]
- G (H) moduł sprężystości postaciowej cieczy magnetoreologicznej (zależny od wartości natężenia pola magnetycznego H) [Pa]
- G' moduł sprężystości postaciowej (moduł zachowawczy) [Pa]
- G" moduł stratności postaciowej [Pa]
- H natężenie pola magnetycznego [A/m<sup>2</sup>]
- i natężenie prądu [A]
- $\dot{\gamma}$  szybkość ścinania (oznaczana również przez d $\gamma$ /dy) [1/s]
- N biegun magnetyczny północny
- m masa [g]
- n<sub>w</sub> nasiąkliwość [%]
- $\theta$  kąt zwilżania [<sup>0</sup>]
- $\gamma_{tot}$  ( $\gamma_{S}$ ) swobodna energia powierzchniowa badanego materiału [mJ/m<sup>2</sup>]
- $\gamma_{S,d}$  składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej badanego materiału  $[mJ/m^2]$
- $\gamma_{S,p}$  składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej badanego materiału  $[mJ/m^2]$
- $\gamma_L$  swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej [mJ/m<sup>2</sup>]
- $\gamma_{Ld}$  składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej  $[mJ/m^2]$

- $\gamma_{Lp}$  składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej cieczy pomiarowej  $[mJ/m^2]$
- S biegun magnetyczny południowy
- τ naprężenie styczne (ścinające) [Pa]
- $\tau_0$  naprężenie graniczne (granica płynięcia) [Pa]
- γ odkształcenie [%]
- η lepkość dynamiczna [Pa·s]
- v lepkość kinematyczna  $[mm^2 \cdot s^{-1}]$
- $\rho$  gęstość [g/cm<sup>3</sup>]
- De liczba Debory
- λ czas charakterystyczny materiału [s]
- tp czas charakterystyczny tworzenia procesu [s]
- h wysokość [m]
- t czas [s]
- D średnica ziarna [m]
- $\rho_p$  gęstość proszku [kg/m<sup>3</sup>]
- $\rho_m$  gęstość cieczy nośnej [kg/m<sup>3</sup>]
- g przyspieszenie ziemskie [kg $\cdot$ m/s<sup>2</sup>]
- $\Delta G$  bezwzględny efekt magnetoreologiczny
- G<sub>max</sub> wartość modułu zmierzona przy maksymalnych parametrach pola magnetycznego
- Go wartość modułu zmierzona przy nieobecności pola magnetycznego
- $\Delta G_r$  względny efekt magnetoreologiczny
- n częstość obrotowa [min<sup>-1</sup>]
- α kąt nachylenia stożka [rad]
- $\tau_c$  naprężenie ścinające na stożku [Pa]

- Rs zewnętrzny promień stożka [m]
- $M_d$  mierzony moment obrotowy [N·m]
- A współczynnik naprężenia ścinającego
- G współczynnik geometrii
- R<sub>p</sub> promień płytki [m]
- R<sub>T</sub> promień ścięcia [m]
- h wysokość szczeliny między płytkami [m]
- $\dot{\gamma}_i$  szybkość ścinania dla promienia wirnika R<sub>i</sub> [s<sup>-1</sup>]
- $\dot{\gamma}_r$  szybkość ścinania dla współrzędnej radialnej r [s<sup>-1</sup>]
- $\delta$  iloraz promieni  $R_a/R_i$
- Ω prędkość kątowa [rad/s]
- R<sub>a</sub> promień naczynia [m]
- R<sub>i</sub> promień wirnika [m]
- S mrozoodporność [%]
- M współczynnik szybkości ścinania (współczynnik geometrii, stała dla danego układu stożek-płytka) [s<sup>-1</sup>/rad·s<sup>-1</sup>].
- $\tau_i$  naprężenie ścinające dla promienia  $R_i$  [Pa]
- $\tau_a$  naprężenie ścinające dla promienia  $R_a$  [Pa]
- $\tau_r$  naprężenie ścinające dla współrzędnej radialnej r [Pa]
- σ<sub>m</sub> wytrzymałość doraźna [MPa]
- ε<sub>m</sub> wydłużenie przy rozciąganiu (odkształcenie) [%]
- L wysokość wirnika [m]
- A współczynnik kształtu (stała dla danego układu, która określa geometrię wirnika) [m<sup>-3</sup>]
- Cl współczynnik korygujący moment obrotowy, uwzględniający efekty brzegowe powierzchni wirnika

### Wykaz skrótów

- MR skrót od słowa magnetoreologiczne
- MRF skrót z ang. magnetorheological fluids, ciecze magnetoreologiczne
- MRE skrót z ang. magnetorheological elastomers, elastomery magnetoreologiczne
- MRG -skrót z ang. magnetorheological gels, żele magnetoreologiczne
- CM ciecz magnetoreologiczna
- EM elastomer magnetoreologiczny
- GAP wysokość szczeliny
- LVE liniowy zakres odkształceń lepkosprężystych
- DMA -badania oscylacyjne
- CSR badania rotacyjne
- SEP swobodna energia powierzchniowa
- s.p.m stałe pole magnetyczne

## I. WSTĘP I CEL PRACY

Tematem pracy były: "Badania właściwości cieczy i elastomerów magnetoreologicznych w stałym polu magnetycznym".

Szybki oraz dynamiczny rozwój nauki, techniki, inżynierii oraz przemysłu doprowadził do poszukiwania nowych innowacyjnych materiałów o lepszych parametrach użytkowych, których zastosowanie wpłynęłoby na jakość codziennego życia. Do tego typu materiałów zaliczane są także **materiały magnetoreologiczne** (**MM**), których właściwości reologiczne i mechaniczne (sztywność, tłumienie, plastyczność, naprężenie, moduły dynamiczne) mają duże znaczenie. Wśród nich znajdują pianki, żele, smary, pasty, ale do najbardziej popularnych zaliczyć można **ciecze magnetoreologiczne** (Magnetorheological Fluids- MRF) oraz **elastomery magnetoreologiczne** (Magnetorheological Elastomers -MRE).

Za twórcę **cieczy magnetoreologicznej (CM)** uważa się Jacoba Rabinowa z US National Bureau of Standards, który na przełomie lat 40-tych i 50-tych ubiegłego wieku opatentował jej potencjalne zastosowania. W (CM) cząstki magnetyczne są rozproszone w płynnym ośrodku, takim jak olej silikonowy, olej mineralny lub olej na bazie ropy naftowej. Stosowane są również różnego typu dodatki przeciwdziałające sedymentacji i aglomeracji. Główną zaletą (CM) jest wysoka zdolność magnetyzacji oraz to, że pod wpływem działania stałego pola magnetycznego wzrastają takie cechy (CM) jak sprężystość, plastyczność czy lepkość, która ulega zmianie wielokrotnie. Ze względu na doskonałe właściwości reologiczne (CM) są szeroko stosowane w różnych urządzeniach, takich jak sprzęgła, hamulce, amortyzatory, w procesie polerowania. Na właściwości (CM) może mieć wpływ wiele czynników, takich jak temperatura, kształt cząstek magnetycznych, środki powierzchniowo czynne oraz inne stosowane dodatki, a także wartość indukcji magnetycznej.

**Elastomery magnetoreologiczne (EM)** podobnie jak (CM), składają się z cząstek magnetycznych, rozproszonych nie w cieczy nośnej, a w niemagnetycznej, stałej matrycy, co w dużym stopniu rozwiązuje problem stabilności sedymentacji i nie wymaga uszczelnienia, dzięki czemu zapewnia dużą wygodę w wielu zastosowaniach inżynierskich. Podczas sieciowania w stałym polu magnetycznym cząstki magnetyczne orientują się w kierunku przyłożonego pola. Efekt magnetoreologiczny wykazywany przez te materiały zależy głównie od wartości indukcji magnetycznej, wielkości oraz kształtu cząstek magnetycznych, ich udziału objętościowego, a także od rodzaju zastosowanej matrycy elastomerowej oraz dodatków.

Materiały magnetoreologiczne (MM), do których należą ciecze oraz elastomery magnetoreologiczne, wykazują ogromny potencjał aplikacyjny i mogą być przeznaczone do różnych zastosowań praktycznych.

**Celem rozprawy doktorskiej** było utworzenie szeregu cieczy magnetoreologicznych (CM) i elastomerów magnetoreologicznych (EM), o różnych składach w postaci domieszek, również powstających przy udziale zewnętrznego stałego pola magnetycznego (s.p.m.), zbadaniu ich parametrów i struktury, pod względem naukowym i ich zastosowania oraz stwierdzeniu wpływu s.p.m. na zmianę tych parametrów.

Niniejszą rozprawę doktorską podzielono na 11 części takich jak: wstęp i cel pracy, część teoretyczną, część doświadczalną, podsumowanie i wnioski, przewidywane obszary nowych zastosowań badanych cieczy i elastomerów magneto reologicznych, literaturę, streszczenie, abstract, spis rysunków i tabel, sylwetkę autora i załączniki.

## II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### **1. PODSTAWY REOLOGII**

#### 1.1. DEFINICJE, HISTORIA I KIERUNKI BADAŃ

Reologia i jej zjawiska jest nauką zajmującą się wszystkimi aspektami odkształcenia ciał rzeczywistych pod wpływem działania naprężeń zewnętrznych (obciążeń mechanicznych), a także innych oddziaływań (np. pól elektrycznych i magnetycznych), przebiegających w skończonym czasie. Nazwa pochodzi od greckich słów "rheo"- płynąć i "logos" - nauka i można ją zdefiniować jako badanie przepływu cieczy i miękkich ciał stałych [1]. Jej zasadniczym celem jest określenie zależności pomiędzy danym układem sił a występującym odkształceniem [2,3]. Obejmuje ona zarówno zjawisko nieodwracalnego przepływu (które z historycznego punktu widzenia było pierwszym obszarem zainteresowań reologii), jak również inne przypadki deformacji, które mogą lub nie mogą prowadzić do zmiany wzajemnego położenia elementów danej substancji. Dlatego możemy traktować reologię jako naukę zajmującą się zachowaniem materiałów, które w trakcie odkształcenia wykazują więcej niż jedną własność reologiczną, taką jak lepkość lub sprężystość. Sama reologia jest ważną nauką i integralną częścią fizyki, chemii, a także jej zastosowanie znajduje się również w biologii. Fakt ten powoduje duże zróżnicowanie w sposobie podejścia do zagadnień reologicznych i w metodach ich rozwiązywania. Praktycznie wszystkie substancje posiadają złożone cechy reologiczne, na których stan wpływają takie czynniki jak ciśnienie, czas, temperatura, a także stężenie. Reolodzy starają się również wyjaśnić strukturalne pochodzenie złożonych zachowań substancji powiazanych z przepływem oraz to, w jaki sposób zmieniają się one pod wpływem określonych czynników chemicznych. Dlatego reologia jest cennym narzędziem analitycznym dla naukowców, zajmujących się materiałami, inżynierów o różnej specjalności, w tym również chemików pracujących nad ich wytwarzaniem. Potrzeba badań reologicznych w różnych gałęziach przemysłu staje się coraz bardziej oczywista w miarę modernizacji procesów technologicznych oraz wzrostu wymagań w stosunku do jakości produktów końcowych [4,5,6]. Z punktu widzenia reologii, właściwości substancji interesują nas na ogół w takim stopniu, w jakim mają one wpływ na przebieg procesu technologicznego. Czasami jednak występuje sytuacja odwrotna i istotne jest, w jaki sposób procesy przemysłowe wpływają na właściwości reologiczne, decydując tym samym o walorach użytkowych tworzonego produktu [7].

Przyjmuje się, że rozwój reologii rozpoczyna się pod koniec lat dwudziestych naszego stulecia, a już w latach czterdziestych staje się ona znaczącą gałęzią nauki. Pojęcie reologii zostało wprowadzone przez amerykańskiego chemika Eugene'a Binghama, a momentem przełomowym był dzień 29 kwietna 1929 roku, kiedy to w Stanach Zjednoczonych w Columbus, Ohio, zostało utworzone Amerykańskie Towarzystwo Reologiczne. Na rysunku II. 1.1.1 przedstawiono znak Amerykańskiego Towarzystwa Reologicznego ze słynną maksymą Heraklita - "panta rhei" (wszystko płynie).



RYS. II.1.1.1. Symbol Amerykańskiego Towarzystwa Reologicznego [7].

Już od początku tego stulecia szczególnie w przemyśle włókienniczym, farb drukarskich oraz w przemyśle olejowym były prowadzone systematyczne badania właściwości reologicznych surowców i produktów przemysłowych za pomocą wiskozymetrów wypływowych. Bardzo silnym impulsem do rozwoju reologii było powstanie i rozwój w końcu XIX wieku chemii koloidów, a jej twórca Thomas Graham docenił znaczenie badań reologicznych, kiedy zauważył wyraźną zmianę lepkości w trakcie koagulacji różnych zoli. W konsekwencji – według słów Binghama – wiskozymetr stał się równie ważny dla rozwoju chemii koloidów, jak galwanometr dla rozwoju nauki o elektryczności. W 1913 r. podczas pierwszego sympozjum poświęconego lepkości koloidów, zorganizowanego przez Faraday Society w Londynie, niemiecki fizykochemik Wolfgang Ostwald, syn twórcy chemii fizycznej Wilhelma Ostwalda, w trakcie swojego wykładu przedstawił aż dziesięć parametrów, które mają wpływ na lepkość roztworów koloidalnych, w przeciwieństwie do tylko dwóch wcześniej wymienianych, to znaczy stężenia i temperatury [7].

Obecnie reologia obejmuje dość obszerny zakres wiedzy i w zależności od przyjętych kryteriów składa się z następujących działów: reologia fenomenologiczna (makroreologia), reologia strukturalna (mikroreologia), reometria oraz reologia stosowana. Mikroreologia zajmuje się zależnościami, jakie występują między rzeczywistą strukturą ciała (na poziomie cząsteczkowym) a właściwościami reologicznymi tego ciała) W tej dziedzinie, metody badawcze przyniosły znaczne sukcesy w przypadku stałych elastomerów, umiarkowane sukcesy w przypadku rozcieńczonych roztworów polimerów i stopionych polimerów. Makroreologia lub reologia fenomenologiczna, traktująca badane ciało jako ośrodek ciągły (continuum), który można scharakteryzować za pomocą doświadczalnie określonych parametrów reologicznych z pominięciem rzeczywistej czasteczkowej struktury ciała. Równania opisujące zaobserwowane zjawiska zawierają współczynniki (nazywane parametrami reologicznymi), które muszą być wyznaczone doświadczalnie). Makroreologia zajmuje się np. ogólną matematyczną teorią ośrodków ciągłych, wytrzymałością materiałów i mechaniką płynów, w tym również płynów nienewtonowskich [3,8]. Trzecią gałęzią reologii jest reometria. Zajmuje się ona ilościowym wyznaczaniem własności reologicznych na drodze doświadczalnej. Reologia stosowana zajmuje się licznymi zagadnieniami odkształcenia i przepływu substancji o złożonych własnościach reologicznych w układach geometrycznych o znaczeniu praktycznym. Wiele tego typu problemów występuje w inżynierii chemicznej i procesowej [4]. Wyróżniamy cztery główne kierunki badań reologicznych:

- opis zjawisk makroskopowych, które zachodzą podczas odkształcenia substancji,
- wyjaśnienie tych zjawisk na poziomie molekularnym lub nadmolekularnym,
- wyznaczenie doświadczalnie stałych i funkcji charakteryzujących te zjawiska,
- zastosowanie w praktyce zaobserwowanych zjawisk i uzyskanych zależności

Reologia jest do dziś kluczową techniką pozwalającą scharakteryzować dany materiał pod względem określonych właściwości fizycznych. W wielu gałęziach przemysłu stała się standardem, służącym kontroli procesu produkcyjnego, tak aby zapewnić produkt dobrej jakości o jak najlepszych właściwościach użytkowych.

### 1.2. PODSTAWOWE PARAMETRY OPISUJĄCE WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ORAZ MECHANICZNE MATERIAŁÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH

#### 1.2.1. Lepkość dynamiczna i kinematyczna

Lepkość jest jedną z najważniejszych cech płynów, cieczy oraz gazów, charakteryzująca ich tarcie wewnętrzne, które wynika z przesuwających się względem siebie warstw płynu podczas przepływu. Jest to parametr opisujący przepływ w czasie ścinania. W większości przypadków proste płyny, jak np. woda, posiadają stałą lepkość w całym zakresie szybkości ścinania i opisywane są przez tzw. reologię newtonowską. Płyny, które wykazują zmienną lepkość w różnych warunkach ścinania, zaliczane są do płynów nienewtonowskich. Są to mieszaniny wielofazowe oraz mieszaniny cieczy niemieszających się ze sobą czyli takie, które np. zawierają drobne ziarna (ciało stałe/ciecz, ciało stałe/gaz), piany (płyn/gaz), a także mieszaniny trójfazowe. Pomiar lepkości cieczy wymaga przede wszystkim opisu i zdefiniowania wszystkich istotnych parametrów opisujących przepływ. Izaak Newton jako pierwszy sformułował podstawową zasadę, która nazywana jest **prawem lepkości Newtona**, opisującej zachowanie się cieczy idealnej. Newton pierwszy sformułował hipotezę o proporcjonalności naprężenia stycznego występującego w cieczy i gradientu jej prędkości [9,10,11].

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{II.1.2.1.1}$$

gdzie:  $\tau$  - naprężenie ścinające [Pa],  $\eta$  - lepkość [Pa·s],  $\dot{\gamma}$  - szybkość ścinania [s<sup>-1</sup>]

Płyny spełniające to równanie noszą nazwę płynów newtonowskich.

Rozwiązanie równania (II.1.2.1.1) określającego lepkość dynamiczną η daje

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{II.1.2.1.2}$$

Jednostką lepkości dynamicznej jest [Pa·s], często używana jest także jednostka [mPa·s]. Należy zauważyć, że stosowana dawniej jednostka lepkości dynamicznej - centypauzy [cP] jest równoważna z [mPa·s].

Przyjmuje się również, że współczynnik lepkości dynamicznej jest miarą tarcia wewnętrznego płynu. Im większa jest jego wartość, tym trudniej porusza się płyn i do jego ruchu należy przyłożyć większe siły. Współczynnik lepkości dynamicznej odgrywa zasadniczą rolę przy charakteryzowaniu lepkości płynów newtonowskich i jest on cechą

danego rodzaju płynu. Dla płynów jednorodnych chemicznie jest on funkcją ciśnienia i temperatury [11].

woda	1
ropa naftowa	0,65
pentan/aceton	0,23/ 0,32
gliceryna	1480
rtęć	1.5
krew (w 37,5 <sup>o</sup> C)	4 - 15
sok winogronowy	2 - 5
mleko	5 -10
miód	~ 10 <sup>4</sup>
stopione polimery	$\sim 10^3 - 10^6$
oleje silnikowe	50 - 1000
masa bitumiczna	~ 10 <sup>8</sup>
szkło	~ 10 <sup>23</sup>

TABELA II.1.2.1.1. Przykładowe wartości lepkości dla różnych substancji w 20°C [mPa·s] [9].

Lepkość dynamiczna i lepkość kinematyczna są związane ze sobą. Lepkość kinematyczna jest stosunkiem lepkości dynamicznej i gęstości cieczy (równanie II.1.2.1.3).

$$v = \frac{\eta}{\rho} \tag{II.1.2.1.3}$$

Jednostką lepkości kinematycznej jest [mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>]. W praktyce powszechnie stosowane są jednostki lepkości kinematycznej, takie jak Stokes [St] lub centystokes [cSt], przy czym

 $1St = 100 \text{ cSt} = 1 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 

1cSt =  $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 

Lepkość kinematyczna jest powszechnie stosowana głównie w przemysle petrochemicznym do charakteryzowania lepkości olejów, smarów i paliw płynnych.

#### 1.2.2. Lepkosprężystość

Lepkość i sprężystość to dwa parametry, które charakteryzują reakcję danej substancji na przyłożone naprężenie. Wiedza o tym, czy dana substancja jest bardziej lepka, czy bardziej sprężysta, mierzenie reakcji lepkosprężystych próbek, mają bardzo duże znaczenie dla zastosowań w kontroli jakości. Zwrócenie uwagi na określenie właściwości lepkich i sprężystych substancji daje doskonały wgląd w ich budowę cząsteczkową i pozwala tak modyfikować jej budowę, aby spełniała wymagania pod konkretne wymagania [9]. Płyny nienewtonowskie mające cechy zarówno płynów lepkich, jak i ciał lepkosprężystych, definiuje się jako płyny lepkosprężyste. Podstawowym zjawiskiem odróżniającym płyn lepkosprężysty od płynu lepkiego jest występowanie powrotu sprężystego, czyli częściowego zanikania odkształcenia po odjęciu naprężenia. Usunięcie obciążenia powoduje powrót do stanu naturalnego, prędkość znika, natomiast przemieszczenie, którego materiał doznał podczas działania siły, pozostaje. Powrót do stanu sprzed działania siły w sposób samorzutny jest niemożliwy. Określone zachowanie się materiału rzeczywistego np. bardziej sprężyste lub bardziej lepkie zależy od czasu. Można więc zatem stwierdzić, że im szybsze jest odkształcenie, tym materiał zachowuje się bardziej sprężyście, a im odkształcenie jest wolniejsze, tym materiał jest bardziej lepki. Związane jest to z budową cząsteczkową Czas charakterystyczny poszczególnych materiałów materiału. jest bardzo zróżnicowany, wynosi od  $10^{-13}$  do  $10^{13}$  s. Na przykład czas charakterystyczny wody to 10<sup>-12</sup> s. Przy tak krótkim czasie własnym materiału praktycznie każde, występujące w rzeczywistości odkształcenie jest względnie bardzo powolne i dlatego woda zachowuje się jak czysto lepka ciecz. Materiały, których czas charakterystyczny jest tego samego rzędu co zachodzące w rzeczywistości zjawiska (odkształcenia), tj. rzędu sekund, minut czy godzin, wykazują właściwości lepkosprężyste. do takich materiałów należą polimery, których czas charakterystyczny wynosi 10<sup>-2</sup> - 10<sup>2</sup> s. Miarą lepkosprężystego zachowania się materiału w danym procesie jest stosunek czasu charakterystycznego materiału do czasu charakterystycznego tego procesu (czasu trwania). Określa to tzw. liczba Debory

$$De = \frac{\lambda}{t_p}$$
(II.1.2.2.1)

gdzie: De - liczba Debory,  $\lambda$  - czas charakterystyczny materiału [s], tp - czas charakterystyczny procesu [s]

Przy bardzo długim czasie charakterystycznym procesu (tp  $\rightarrow \infty$ ), liczba Debory będzie dążyła do 0 (De  $\rightarrow$  0) i materiał będzie zachowywał się jak ciecz lepka, natomiast przy krótkim czasie procesu (tp  $\rightarrow$  0), liczba Debory będzie bardzo duża (De  $\rightarrow \infty$ ) i ten sam materiał będzie zachowywał się jak sprężyste ciało stałe [12].

Lepkosprężystość liniowa pozwala na opisanie efektów czasowych występujących w materiałach polimerowych, tj. relaksacji naprężeń, odkształceń, obciążania oscylacyjnego. Nie pozwala jednak na opisanie takich zjawisk charakterystycznych dla lepkosprężystości jak efekt Weissenberga czy efekt Barusa, które można wyjaśnić na podstawie lepkosprężystości nieliniowej. Zakres występowania różnych zachowań reologicznych materiałów: zachowania lepkiego, liniowo lepkosprężystego, nieliniowo lepkosprężystego i sprężystego, w funkcji wielkości odkształcenia i liczby Debory, przedstawia rysunek II.1.2.2.1.

Do zjawisk charakteryzujących nieliniową lepkosprężystość możemy zaliczyć :

- występowanie różnic naprężeń normalnych,
- rozrzedzanie ścinaniem,
  - γ<sub>0</sub> A B De
- zagęszczanie rozciąganiem

**RYS.II.1.2.2.1.** Zakres występowania różnych zachowań reologicznych materiału w zależności od odkształcenia (γ<sub>0</sub>) i liczby Debory (De) A – lepkie (newtonowskie), B – liniowo lepkosprężyste, C-nieliniowo lepkosprężyste, D - sprężyste [12].

#### 1.2.3. Naprężenie

Jeżeli na dany ośrodek materialny działają siły zewnętrzne, to wzbudzają w tym ośrodku siły, oddziaływujące na każdą płaszczyznę przekroju tego ośrodka. Gęstość powierzchniową tych sił nazywamy **naprężeniem** [12].

**Naprężenie**  $\tau$  jest stosunkiem siły *F* do pola powierzchni *S*, na które działa ta siła. Jednostką naprężenia jest 1 Pa = 1 N/ 1 m<sup>2</sup>. Jeżeli siła działa prostopadle do powierzchni, to mamy do czynienia z **naprężeniem normalnym**, gdy natomiast działa stycznie, to jest to **naprężenie styczne**.



**RYS.II.1.2.3.1.** Przepływ cieczy newtonowskiej między dwiema płytkami równoległymi. Proste ścinanie [13].

Jeżeli do płytki górnej, przesuwającej się względem nieruchomej płytki dolnej, zostanie przyłożona siła F powodującą ruch cieczy, to elementy cieczy znajdujące się w bezpośrednim kontakcie z płytą przylegają do niej i poruszają się z ta samą prędkością, co płyta (rysunek II.1.2.3.1). Wywołane naprężenie ścinające cieczy  $\tau$  odpowiedzialne za ruch cieczy opisuje równanie:

$$\tau = \frac{F}{S} \tag{II.1.2.3.1}$$

Jeżeli jest ono proporcjonalne do gradientu prędkości cieczy, to równanie to przyjmuje **postać równania Newtona**, a ciecze które spełniają to równanie nazywane są **cieczami newtonowskimi**. Po cofnięciu naprężenia, deformacja cofa się i materiał przyjmuje kształt początkowy. Jeżeli natomiast naprężenie zostanie przyłożone do płynu, wtedy pojedyncza warstwa płynu przesuwa się względem drugiej. Po ustaniu naprężenia, elementy cieczy zatrzymują się w nowych pozycjach i płyn otrzymuje nową konfigurację cząsteczkową. Przepływ płynu trwa tak długo, dopóki działają w nim naprężenia. W przypadku płynów mających granicę płynięcia, przepływ nastąpi dopiero po jej przekroczeniu. Rysunek II.1.2.3.2. przedstawia rozkład naprężeń ścinających i szybkości ścinania, czyli parametrów definiujących lepkość. Są to dwie równoległe płytki, pomiędzy którymi znajduje się płyn. Gdy przyłożona zostanie siła z prawej strony na płytkę górną i dla równowagi przeciwna siła na dolną płytkę, płyn ulegnie ścinaniu. Siła F wytwarza naprężenie ścinające, a płytka górna w kontakcie z płynem przenosi te naprężenia na pewną odległość h [10].

Jeżeli rozważymy naprężenia działające na dowolny prostopadłościenny element, to na każdą z płaszczyzn takiego elementu działają 3 składowe naprężenia, gdzie dwie z nich to naprężenie styczne  $\tau_{21}$  i  $\tau_{23}$ , a  $\tau_{22}$  jest naprężeniem normalnym. Każda z tych składowych naprężenia posiada dwa indeksy. Pierwszy indeks oznacza kierunek, do którego rozpatrywana płaszczyzna jest prostopadła, drugi to kierunek działania siły. Naprężenia normalne są dodatnie, gdy są skierowane na zewnątrz rozpatrywanego elementu i powodują jego rozciąganie (rys.II.1.2.3.2) [7].



RYS.II.1.2.3.2. Składowe naprężeń ścinających [7].



RYS.II.1.2.3.3. Ściskanie a), rozciąganie b) oraz działanie naprężeń ścinających c) [10].

Naprężenie powstaje, gdy siły działają względem siebie równolegle do powierzchni. Na rysunku II.1.2.3.3 przedstawione jest ściskanie oraz rozciąganie w czasie działania sił zewnętrznych na obiekt. Linia przerywana przedstawia przekrój sześcianu po przełożeniu sił zewnętrznych, oraz sposób deformacji, który jest następstwem działania naprężeń [10].

#### 1.2.4. Odkształcenie

Jeżeli przyłożymy siłę do określonego ciała, to ulega ono odkształceniu. **Odkształceniem** nazywamy zmianę wzajemnego położenia elementów danego ciała. Wyróżniamy trzy podstawowe rodzaje odkształceń:

- odkształcenie sprężyste,
- odkształcenie lepkosprężyste (zależne od czasu) lub podlegające relaksacji,
- odkształcenie plastyczne,
- przepływ

Odkształcenie sprężyste zanika po odjęciu siły, wywołującej to odkształcenie, natomiast odkształcenie plastyczne jest nieodwracalne i nie zanika po ustaniu siły. Energia, która jest zużyta na odkształcenie plastyczne, zamienia się na energię cieplną (dyssypacja) [8,7].

Przepływ to nieodwracalne odkształcenie, wzrastające w sposób ciągły z upływem czasu. Energia zużyta na przepływ ulega również rozproszeniu, czyli na zamianie na energię cieplną [8].

Odkształcenia można również podzielić na objętościowe lub postaciowe. Jeżeli w wyniku odkształcenia określone ciało zmienia swoją objętość nie zmieniając kształtu, to takie odkształcenie nazywamy objętościowym. Odkształcenie objętościowe może zachodzić pod wpływem działania ciśnienia. Odkształcenie postaciowe powoduje zmianę kształtu bez zmiany objętości danego ciała. Ten typ odkształcenia jest szczególnie ważny z punktu widzenia reologii. Dwa podstawowe rodzaje odkształcenie postaciowych wykorzystywanych w pomiarach reologicznych, to odkształcenie rozciągające i proste ścinanie. Na rysunku. II.1.2.4.1. przedstawiona jest idea prostego ścinania prostopadłościennego elementu [7].



RYS.II.1.2.4.1. Ścinanie ciała sprężystego w kształcie elementarnego prostopadłościanu [7].

Pod wpływem siły *F* przyłożonej do górnej ścianki prostopadłościennego elementu jest ona przemieszczana na odległość *dl*. Dolna ścianka jest nieruchoma. Odkształcenie (w tym przypadku nazywane również gradientem przesunięcia) jest ilorazem

$$\gamma = \frac{dl}{dy} \tag{II.1.2.4.1}$$

W przypadku ciała doskonale sprężystego Hooke'a w warunkach prostego ścinania występuje prosta proporcjonalność między przyłożonym do takiego ciała naprężeniem stycznym, a odkształceniem (równanie II.1.2.4.2):

$$\tau = G^* \gamma \tag{II.1.2.4.2}$$

gdzie G\* jest współczynnikiem proporcjonalności zwanym **modułem sprężystości** i definiuje się go jako liczbę zespoloną (równanie II.1.2.4.3):

$$G^* = G' + iG''$$
(II.1.2.4.3)

gdzie:

G'- składowa rzeczywista - **moduł sprężystości postaciowej** lub moduł zachowawczy, wyrażony stosunkiem naprężeń sprężystych do odkształcenia jest miarą zdolności materiału do magazynowania energii odkształcenia [Pa],

G" - składowa urojona - **moduł stratności postaciowej** wyrażony stosunkiem naprężeń lepkosprężystych do odkształcenia jest miarą zdolności materiału do rozpraszania energii odkształcenia w cyklu deformacji [Pa].

Substancja jest **całkowicie sprężysta**, gdy wartość modułu stratności równa się wartości modułu zachowawczego G\*= G' co oznacza, że moduł stratności G" wynosi zero. Deformacja jest całkowicie odwracalna, a cała energia podczas cyklu deformacji jest zachowywana i oddawana. Natomiast substancja wykazuje właściwości **całkowicie lepkie** gdy wartość modułu stratności jest równa wartości modułu stratności postaciowej G\*=G", a moduł zachowawczy G' wynosi zero. W takim przypadku deformacje nie są całkowicie odwracalne – ciało takie pochłania część energii podczas procesu deformacji. Wartość modułów G' oraz G'' rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości oscylacji. W wyniku wzrostu temperatury wartość modułu sprężystości postaciowej G' spada natomiast wartość moduł stratności postaciowej G'' rośnie.

Miarą zdolności materiału do rozpraszania energii (tłumienia drgań) jest **współczynnik stratności Tg**  $\delta$ , będący ilorazem modułów stratności i zachowawczego. Wyraża on równowagę pomiędzy energią utraconą, a zmagazynowaną podczas procesu odkształcania (równanie II.1.2.4.4):

$$tg\delta = \frac{G''}{G'}$$
(II.1.2.4.4)

Gdy wartość współczynnika Tg δ:

Tg  $\delta > 1$  – substancja wykazuje właściwości całkowicie lepkie (G">G'),

Tg  $\delta < 1$  – substancja wykazuje przewagę właściwości sprężystych nad lepkimi (G'>G"),

Tg  $\delta = 0$  – substancja wykazuje właściwości ciała idealnie sprężystego.

#### 1.2.5. Szybkość ścinania

**Szybkość ścinania**, nazywana również szybkością odkształcenia lub szybkością deformacji definiuje się jako szybkość zmian odkształcenia w czasie. W literaturze najczęściej stosowanym symbolem jest  $\dot{\gamma}$  [s<sup>-1</sup>]. Kropka nad symbolem odkształcenia oznacza, że szybkość ścinania jest pochodną po czasie odkształcenia wywołanego przez naprężenie działające na rozpatrywany element czyli na warstwę cieczy.

$$\dot{y} = \frac{du}{dy} \tag{II.1.2.5.1}$$

Szybkość ścinania jest więc gradientem prędkości w kierunku prostopadłym do kierunku odkształcenia.

W pomiarach reometrycznych, które są realizowane w warunkach prostego ścinania, występuje zależność między naprężeniem stycznym i szybkością ścinania co można przedstawić w postaci funkcji zapisanej równaniem II.1.2.5.2:

$$\mathbf{r} = \mathbf{f}(\dot{\gamma}) \tag{II.1.2.5.2}$$

Podstawowym prawem reologicznym, które zostało sformułowane po raz pierwszy przez Newtona, łączącym obie te wielkości, jest równanie II.1.2.5.3:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{II.1.2.5.3}$$

w którym  $\eta$  jest współczynnikiem proporcjonalności zwanym współczynnikiem lepkości dynamicznej lub **lepkością dynamiczną płynu**. Jeżeli wartość parametru  $\eta$  jest stała w danej temperaturze i niezależna od szybkości ścinania oraz czasu, to takie płyny nazywamy **płynami newtonowskimi**, zaś równanie (II.1.2.5.3) nazywane jest **prawem lepkości Newtona** [7].

Równania (II.1.2.4.2) oraz (II.1.2.5.3) wskazują na zasadniczą różnicę między ciałami stałymi a cieczami. W ciałach stałych naprężenie ścinające powoduje odkształcenie, natomiast w cieczach, przepływ. Parametry G\* i η służą do tego samego celu, który związany jest ze współczynnikiem oporu charakterystycznym dla danego ciała [9].

#### 1.2.6. Krzywe płynięcia i krzywe lepkości

Związek pomiędzy naprężeniem stycznym i szybkością ścinania, określający zachowanie przepływu cieczy, można przedstawić na wykresie zależności  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , który nosi nazwę **krzywej płynięcia**. Krzywe płynięcia płynu newtonowskiego są przedstawione na rysunkach II.1.2.6.1., II.1.2.6.2. Typowa krzywa płynięcia jest to linia prosta, która przechodzi przez początek układu współrzędnych. Rysunek II.1.2.6.3. przedstawia krzywe płynięcia dla płynów nienewtonowskich.



RYS. II.1.2.6.1. Krzywa płynięcia płynu newtonowskiego [11].



RYS.II.1.2.6.2. Krzywe płynięcia płynu newtonowskiego [7].



RYS. II.1.2.6.3. Krzywe płynięcia dla płynów nienewtonowskich [11].

Rysunki poniżej przedstawiają różne rodzaje krzywych płynięcia (rysunek II.1.2.6.4). Na rysunku II.1.2.6.5 i II.1.2.6.6 przedstawiono idealne krzywe płynięcia, charakteryzujące statyczne graniczne naprężenia ścinające  $\tau_s$  i dynamiczne graniczne naprężenia ścinające  $\tau_c$ , dla materiału plastycznego i pseudoplastycznego.



RYS. II.1.2.6.4. Reologiczne krzywe płynięcia materiału idealnie plastycznego [14].



RYS. II.1.2.6.5. Reologiczne krzywe płynięcia materiału plastycznego [14].



RYS. II.1.2.6.6. Reologiczne krzywe płynięcia materiału pseudplastycznego [14].

Innym często stosowanym wykresem stosowanym w reometrii jest tak zwana **krzywa lepkości**. Jest to zależność lepkości płynu od szybkości ścinania. Krzywe lepkości płynu newtonowskiego przedstawiono na rysunku II.1.2.6.7.



RYS.II.1.2.6.7. Krzywe lepkości płynu newtonowskiego [7].

Krzywa lepkości przedstawiona na rysunku II.1.2.6.7 jest równoważna z krzywą płynięcia przedstawioną na rysunku II.1.2.6.2. W pomiarach reometrycznych wyniki wartości lepkości zawsze najpierw przedstawia się na krzywej płynięcia, które następnie mogą być przekształcone matematycznie w celu wykreślenia odpowiedniej krzywej lepkości [7,9].

## 2. AKTUALNY STAN WIEDZY O CIECZACH I ELASTOMERACH MAGNETOREOLOGICZNYCH

Postęp współczesnej nauki przemysłu, techniki spowodował, że badacze i naukowcy na całym świecie poszukują i tworzą nowe materiały, które nie tylko charakteryzowałyby się unikatowymi właściwościami, ale posiadałyby również praktyczne zastosowanie. Ciecze oraz elastomery magnetoreologiczne należą właśnie do tej grupy materiałów, które pod wpływem działania pola magnetycznego zmieniają swoje właściwości [15,16,17,18]. Znajdują one zastosowanie głównie w przemyśle motoryzacyjnym, ale również w medycynie, elektronice czy budownictwie [19,20,21, 22,23,63,64].

Istnieją trzy podstawowe tryby pracy cieczy MR w ich zastosowaniach: tryb ścinania, tryb zaworowy i tryb ściskania. Powszechnie uważa się, że ścinająca granica plastyczności cieczy MR oraz naprężenie ścinające należą do bardzo ważnych parametrów wpływających na właściwości przydatnych do konkretnych zastosowań inżynierskich [24,26]. Wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego wzrastają takie cechy płynu jak sprężystość, plastyczność, jak również lepkość [1].

Niemniej jednak badania wykazały pewne wady związane z MRF, które ograniczają ich zastosowanie. Do takich wad należy zaliczyć wyciek nośnika olejowego, zanieczyszczenie, wpływ temperatury czy sedymentacja cząstek magnetycznych, które stanowią pewne przeszkody w rozwoju i komercjalizacji urządzeń MR. Stopniowo badacze byli w stanie opracować rozwiązania, które mogłyby promować efektywne wykorzystanie urządzeń MR. Funkcjonalność tych urządzeń, a także pojawienie się wydajnych systemów sterowania przyśpieszyły ich ewolucję i ułatwiły wdrażanie w wielu zastosowaniach [25,26,27]. Zależności temperaturowe właściwości reologicznych i lepkosprężystych cieczy magnetoreologicznych były badane doświadczalnie przez [28]. Eksperymenty z przepływem ścinającym i oscylacyjnym odkształceniem ścinającym przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur (-5 do 50 °C) dla różnych wartości indukcji magnetycznej, szybkości odkształcenia dla trzech różnych płynów o różnym stężeniu cząstek stałych. Wyniki sugerowały silny wpływ temperatury na właściwości mechaniczne płynów przy braku pola magnetycznego, szczególnie w temperaturach poniżej 10°C. Wykazano, że przy braku pola magnetycznego naprężenie ścinające wzrasta przy obniżeniu temperatury, zwłaszcza poniżej 10°C. Wyniki pokazują również znaczący wpływ udziału wagowego zawartości cząstek stałych na zwiększenie granicy plastyczności. W artykule [29], zastosowano do badań jako płyny nośne, dwa oleje organiczne, a mianowicie olej bawełniany oraz olej słonecznikowy. Natomiast cząstki magnetyczne w postaci żelaza

karbonylkowego, pokryte zostały gumą guar, co zapewniło lepszą stabilność sedymentacyjną. Stwierdzono również, że ciecz na bazie oleju z nasion bawełny wykazuje lepszą odporność na sedymentację w porównaniu z cieczą na bazie oleju słonecznikowego.

W tabelach poniżej (tabela II.2.1 i tabela II.2.2) przedstawione zostały zasadnicze właściwości najbardziej popularnych aktualnie na świecie cieczy magnetoreologicznych produkcji firmy Lord oraz Liquids Research Limited. Ze względu na tajemnicę handlową, znane są tylko niektóre rodzaje oraz parametry poszczególnych komponentów. Główny producent cieczy MR, firma Lord Corporation, oferuje obecnie kilka typów tego rodzaju produktów. Są to: MRF-122EG, MRF 126LF, MRF-132DG, MRF-140CG, które oparte są na bazie oleju mineralnego albo silikonowego [30,31,32].

Ciecz MR (Lord Corporation)	MRF-	MRF-126LF	MRF-132DG	MRF-140CG
	122EG			
Ciecz nośna	olej	olej	olej	olej
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	2,28 - 2,48	2,64-2.84	2,95 - 3,15	3,54 - 3,74
Lepkość [Pa*s]; dla szybkości	0,042	0,070	0,112	0,28
ścinania 10s <sup>-1</sup> /50s <sup>-1</sup>				
Temperatura pracy [°C]	-40 do +130	-40 do +130	-40 do +130	-40 do +130
Temperatura zapłonu [°C]	> 150	>150	>150	>150
Maks. naprężenie styczne[kPa]	ok. 34	ok. 40	ok. 48	ok. 58
Zawartość procentowa cząstek [%]	72	78	80,98	85,44

TABELA.II.2.1. Parametry cieczy magnetoreologicznych firmy Lord Corporation [30,31,32].

TABELA.II.2.2. Parametry cieczy magnetoreologicznych firmy Liquids Research Limited [33].

Ciecz MR (Liquids Research Limited	MRHCCS4-A	MRHCCS4-B
Ciecz nośna	olej	olej
	węglowodorowy	węglowodorowy
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	2,49	3,08
Temperatura pracy [°C]	-40 do +140	-40 do +140
Temperatura zapłonu [°C]	>190	>190

Zawartość procentowa cząstek [%]	70	80
Kolor	szary	szary

Wytwarzaniem cieczy MR, znanych pod handlową nazwą Basonetic®, zajmuje się także niemiecka firma BASF, która do produkcji cieczy stosuje cząstki magnetyczne w postaci żelaza karbonylkowego. Firma ta jest również pionierem w produkcji tego rodzaju żelaza. Do innych producentów cieczy MR należą również takie firmy jak: DEA i Bayer z Niemiec, Bridgestone Inc., czy Sigma Inc. z Japonii [3,18].

Elastomery magnetoreologiczne często stosowane są w technologiach kontroli właściwości mechanicznych, takich jak sztywność i tłumienie [34,35,36,37,38,39]. W pracy [40] przedstawiono wpływ mikrocząstek na moduł zachowawczy i charakterystykę trwałości elastomerów magnetoreologicznych. Badania polegały na ustaleniu powiązań pomiędzy procentowym udziałem wagowym mikrocząstek, układem struktury, a modułem zachowawczym próbek. Stwierdzono, że wzrost modułu zachowawczego i spadek granicy liniowego obszaru lepkosprężystego obserwuje się z różną konsystencją w zależności od procentu wagowego i ułożenia cząstek Aby zaprojektować urządzenia oparte na MRE, niezwykle ważne jest zidentyfikowanie i scharakteryzowanie ich dynamicznego zachowania w odpowiedzi na obciążenia magnetyczne i mechaniczne w różnych trybach pracy [41,42]. W publikacji [43] przedstawiono projekt i zasadę działania hybrydowego sprzegła MRE do tłumienia drgań wzdłużnych. Testy wibracyjne oraz ściskania przeprowadzono na sprzęgle celem zbadania charakterystyki sztywności i tłumienia. Wyniki ujawniły, że zwiększenie natężenia pola magnetycznego w próbkach MRE powoduje zwiększenie ich sztywności. W artykule [44] przedstawiono badania eksperymentalne i modelowanie lepkosprężyste reakcji relaksacji naprężeń izotropowego elastomeru magnetoreologicznego (MRE). Zjawisko relaksacji związane z lepkosprężystym zachowaniem materiału, to powolny zanik naprężeń materiałowych, wywołanych stałym długotrwałym odkształceniem.

Przyszłość nowo wytwarzanych materiałów magnetoreologicznych na świecie zapowiada się obiecująco, jednak takie defekty jak np. sedymentacja cząstek w cieczy MRF czy kontrola mikrostruktury elastomeru MRE, mogą w znacznym stopniu wykluczyć nowo tworzony materiał pod konkretne zastosowanie. W tym celu, z punktu widzenia przygotowania materiału, z jednej strony można dalej ulepszać konwencjonalny materiał MR, biorąc pod uwagę zaistniałe wady, z drugiej strony należałoby opracować nowatorski system materiałów magnetoczułych, spełniający wymagania zastosowań inżynierskich. Takie czynniki jak opis dokładnego stanu rozkładu fazy rozproszonej przed i po ekspozycji w polu magnetycznym, opis rozbieżności wielkości i kształtu dyspergowanych wypełniaczy magnetycznych, model

interakcji między fazą rozproszoną a fazą ciągłą oraz konstrukcja modelu konstytutywnego matrycy polimerowej w elastomerze MR, mogłyby odzwierciedlać i wyjaśnić dany mechanizm magnetoreologiczny, zachodzący pod wpływem działania pola magnetycznego. Byłoby to pomocne a nawet niezbędne przy zastosowaniu nowo opracowanego materiału w określonym urządzeniu.

#### **3. MATERIAŁY MAGNETOREOLOGICZNE**

### 3.1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH

Sterowalne materiały funkcjonalne stanowią szczególną klasę materiałów, których parametry oraz właściwości mogą ulegać zmianie pod wpływem działania bodźca zewnętrznego. Do najbardziej typowych bodźców należą: temperatura, wilgotność, pH, zmiana natężenia i długości światła, pole elektryczne, pole magnetyczne. Działanie czynników zewnętrznych może wpływać i spowodować zmianę jednej z cech materiału np. kształt, kolor, przewodnictwo, rozmiar, lepkość, strukturę, rysunek II.3.1.1. Ważne jest, aby materiał zachowywał się w określony sposób pod wpływem danego czynnika i robił to przewidywalnie, co umożliwiałoby zaprojektowanie jego właściwości pod konkretne zastosowanie [45].



RYS.II.3.1.1. Ogólna zasada działania materiału inteligentnego [45].

Rosnąca popularność materiałów inteligentnych związana jest z tym, że stanowią one uniwersalne rozwiązania w konstrukcjach wykorzystywanych w przemyśle, technice, inżynierii materiałowej, medycynie. Historia inżynierii materiałowej wykazuje wyraźny trend w rozwoju nowych materiałów, od materiałów konstrukcyjnych po materiały funkcjonalne lub wielofunkcyjne. Można śmiało powiedzieć, że ta grupa materiałów decyduje obecnie w dużym stopniu o rozwoju głównych gałęzi gospodarki na świecie, a poszukiwania nowych, zaawansowanych produktów cieszą się wciąż dużym zainteresowaniem naukowców i projektantów w wielu ośrodkach badawczych, w których wyodrębniono tę właśnie dyscyplinę tematyczną. Dlatego w ostatnich latach wiele uwagi poświęca się tzw. "inteligentnym" materiałom funkcjonalnym, z ang. "smart materials", których właściwości można kontrolować w środowiskach zewnętrznych.

Na przestrzeni lat stały się one obiektami zainteresowania nie tylko pod względem aplikacyjnym, ale również poznawczym, a urządzenia korzystające z unikalnych właściwości tych materiałów są ciągłym przedmiotem badań i prac rozwojowych na świecie [18]. Istotną zaletą materiałów funkcjonalnych jest to, że zmianami ich własności można sterować według z góry założonych strategii. Bardzo duża dynamika rozwoju tego typu materiałów na przełomie ostatnich kilkudziesięciu lat przyczyniła się do poprawy eksploatacji wszelkiego rodzaju urządzeń wykorzystywanych np. w motoryzacji, mechanice, elektronice, budownictwie, przemyśle zbrojeniowym, a nawet medycynie [3,46] Wymaga to jednak określenia parametrów opisujących właściwości, które byłyby przydatne w procesie projektowania nowych konstrukcji. W związku z tym materiały "smart", a w szczególności ciecze magnetoreologiczne, powinny charakteryzować się małą lepkością przy braku pola magnetycznego, wysokim naprężeniem ścinającym w warunkach aktywnego pola magnetycznego, możliwością pracy w szerokim zakresie temperatury, a także posiadać dobre właściwości smarne [47].

Wśród nich są materiały magnetoreologiczne (MR), które stały się jednymi z najważniejszych materiałów inteligentnych pod względem ich ogromnego potencjału przemysłowego. Posiadają one regulowane właściwości reologiczne i lepkosprężyste, takie jak granica plastyczności, naprężenie ścinające, sztywność, moduły dynamiczne i właściwości tłumiące, gdy przyłożone jest zewnętrzne pole magnetyczne [43,48]. Właściwości materiałów magnetoreologicznych (MR) zmieniają się w sposób ciągły, szybki i odwracalny podczas działania pola magnetycznego. Materiały MR zazwyczaj składają się z cząstki magnetycznej, która jest zdyspergowana i zawieszona w niemagnetycznym nośniku.

Za najbardziej powszechną spośród materiałów MR uważa się ciecz magnetoreologiczną, ponieważ daje ona największy efekt magnetoreologiczny na podstawie zmierzonych właściwości reologicznych. Granica plastyczności i lepkość ścinania płynów MR zwiększają się o wiele rzędów wielkości, a układ zmienia się z cieczy w stan stały po przyłożeniu pola magnetycznego. Ich różnorodne zastosowania obejmują urządzenia sterowane magnetycznie, takie jak hamulce, sprzęgła, amortyzatory i mocowania do półaktywnego lub adaptacyjnego sterowania drganiami. Jednak pomimo ich dobrych osiągów i wielu udanych zastosowań komercyjnych, płyny MR wykazują wyraźne wady, takie jak, sedymentacja (rysunek II.3.1.2), zanieczyszczenie środowiska czy problemy z uszczelnieniem.



RYS.II.3.1.2. Proces sedymentacji występujący w cieczy magnetoreologicznej.

W celu rozwiązania tego problemu stosuje się cząstki magnetyczne o innym kształcie lub wprowadza specjalne dodatki, minimalizujace ten proces. Te wady w pewnym stopniu ograniczają rozwój zastosowań inżynieryjnych, jednak na świecie prowadzone są badania nad zminimalizowaniem tych problemów, a na temat materiałów magnetoreologicznych w dalszym ciągu trwają prace rozwojowe dotyczące budowy, właściwości oraz praktycznych zastosowań. Kierunki badań w tej dziedzinie zapowiadają się bardzo obiecująco i z pewnością w przyszłości staną się częścią oryginalnych projektów oraz przyczynią się do rozwoju wielu gałęzi przemysłu, dostarczając coraz bardziej oryginalnych materiałów na potrzeby właściwie wszystkich dziedzin technologii i gospodarki [36,49], a jednocześnie wraz z szybkim rozwojem technologii i inżynierii materiałowej, odkryte zostaną najprawdopodobniej jeszcze liczne możliwości zastosowania tych charakterystycznych materiałów. Badania nad tymi materiałami mają charakter silnie multidyscyplinarny, dlatego istotne jest, aby naukowcy różnych dyscyplin oraz producenci podchodzili do nich z pasją oraz zaangażowaniem, podkreślając przy tym ich ważne znaczenie w naszym życiu codziennym.

### 3.2. KLASYFIKACJA, PODZIAŁ I RODZAJE MATERIAŁÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH

Ogólnie szeroką gamę materiałów MR klasyfikuje się w zależności od zastosowanych materiałów matrycy fazowej. Zazwyczaj materiały magnetoreologiczne składają się z cząstek magnetycznych, które są zdyspergowane i zawieszone w ciekłym nośniku, lub osnowie polimerowej. Stosowane są także różnego typu stabilizatory i dodatki, mające na celu poprawę właściwości reologicznych danego kompozytu. W cieczach MR cząstki magnetyczne, takie jak cząstki żelaza lub żelaza karbonylkowego, zawieszone są w płynnym, niemagnetycznym nośniku cieczy, takim jak olej syntetyczny, mineralny, gliceryna, nafta. W piankach MR, cząstki magnetyczne rozproszone są w matrycy podobnej do pianki, natomiast w elastomerach w niemagnetycznej stałej matrycy np. kauczuku silikonowym. Podczas sieciowania do kompozytu polimerowego przykłada się pole magnetyczne, dzięki czemu cząstki układają się równomiernie i tworzą pogrupowane struktury kolumnowe tworząc łańcuch. Oddziaływania magnetyczne między cząstkami w kompozycie zależą od orientacji namagnesowania każdej cząstki jak również od naprężeń w tych materiałach, wywołujących szereg zjawisk magnetomechanicznych [50]. Aktualne badania nad naprężeniami normalnymi materiałów MR są prowadzone głównie w warunkach ścinania statycznego, jak również ścinania dynamicznego. Warto jednak zwrócić uwagę, że wiele urządzeń inżynierskich pracuje w warunkach quasi-statycznego ścinania monotonicznego i okresowo cyklicznego ścinania [51]. Powszechnie obciążenia wywierane na urządzenia MR dzielą się na trzy rodzaje: obciążenie statyczne, obciążenie dynamiczne i obciążenie quasi-statyczne, które różnią się szybkością ścinania [52].

Wraz z rozwojem omawianej dziedziny, do grupy tej dochodziły coraz to kolejne rodzaje materiałów jak np. żele magnetoreologiczne. Należą one do stosunkowo nowej gałęzi materiałów i są analogami cieczy i elastomeru MR. Wytwarza się je przez rozproszenie cząstek magnetycznych w usieciowanej matrycy polimerowej, lub też w dostępnym handlowo smarze [49]. Również odpowiednia zawartość stabilizatora np. SiO<sub>2</sub> nadaje materiałowi konsystencję żelu. Rysunek poniżej przedstawia próbkę żelu, powstałą po dodaniu odpowiedniej ilości stabilizatora.


**RYS.II.3.2.1.** Żel powstały po dodaniu 7% mas. SiO<sub>2</sub> do oleju mineralnego przed dodaniem cząstek magnetycznych.

Ze względu na istnienie lepkosprężystej matrycy polimerowej, żel magnetoreologiczny może w pewnym stopniu przezwyciężyć wiele wad występujących w cieczy MR, takich jak sedymentacja, czy problem z uszczelnieniem, dlatego obiecujące jest zastosowanie tego typu materiału w urządzeniach inżynieryjnych, takich jak tłumiki, izolatory, a także siłowniki, dlatego też wielu badaczy prowadzi obecnie szeroko zakrojone badania nad jego właściwościami reologicznymi oraz fizykochemicznymi [53,54]. Rysunek II.3.2.2 przedstawia zdjęcia przykładowych materiałów magnetoreologicznych, natomiast w tabeli II.3.2.1, wymienione zostały najczęściej spotykane składniki stosowane do wytworzenia cieczy, elastomerów i żeli magnetoreologicznych.



**RYS.II.3.2.2**. Zdjęcia wybranych próbek: a) cieczy magnetoreologicznych, b) elastomerów magnetoreologicznych, c) żeli magnetoreologicznych.

**TABELA II.3.2.1**. Najczęściej spotykane składniki stosowane do wytworzenia cieczy, elastomerów i żeli magnetoreologicznych.

Składnik cieczy / elastomeru / żelu MR	Rodzaj materiału
cząstki magnetyczne	żelazo karbonylkowe, ferryty, stop żelazo-kobalt, magnetyt, hematyt
ciecz nośna / ośrodek polimerowy	oleje: mineralny, syntetyczny, półsyntetyczny, węglowodorowy, silikonowy, glikol etylenowy, guma silikonowa (Gumosil B)
stabilizatory	krzemionka koloidalna, kwas oleinowy, lecytyna, kwas cytrynowy
dodatki	tłuszcze , emulgatory, kwas stearynowy, tlenek glinu, dekstryna, węgiel aktywny, grafit, wodorotlenek magnezu, celuloza

Przegląd literatury w tej dziedzinie, wskazuje na fakt, że naukowcy nadal opracowują nowe materiały magnetoreologiczne, istnieje bowiem rosnąca potrzeba zrozumienia ich zachowania, a także ulepszania ich właściwości za pomocą optymalnych komponentów i metod wytwarzania. Perspektyw aplikacyjnych tych interesujących materiałów jest wiele, co daje impuls do dalszych badań w tym zakresie i opracowywania nowych, licznych praktycznych zastosowań.

## 3.3. SPECYFIKA, MECHANIZM ORAZ ZNACZENIE WYSTĘPOWANIA EFEKTU MAGNETOREOLOGICZNEGO W MATERIALE

Zasadę występowania efektu magnetoreologicznego w materiale np. w cieczy, tłumaczy się powstawianiem kolumnowych struktur cząsteczek ferromagnetycznych pod wpływem działania pola magnetycznego. Kierunek rozłożenia momentów magnetycznych poszczególnych cząstek w stanie niewzbudzonym jest losowy. W związku z tym wypadkowy wektor magnetyczny równy jest zeru. Cząsteczki są przypadkowo rozmieszczone w cieczy nośnej. W stanie wzbudzonym indukują się dipole, a kiedy oddziaływanie dipol-dipol między cząsteczkami wzrasta i pokonuje energię cieplną, cząstki zaczynają się grupować, ustawiają się równolegle do linii pola magnetycznego, zaczynają tworzyć się struktury kolumnowe, ograniczające ruch płynu i zwiększając właściwości lepkościowe. Jest to układ korzystny energetycznie, ponieważ spolaryzowane cząstki mają tendencję do zmniejszania zmagazynowanej energii. Sztywność tych struktur zależy głównie od siły i rozkładu pola magnetycznego, a na lepkość układu ma wpływ temperatura, oddziaływania międzycząsteczkowe, stężenia cząstek, kształt i rozkład wielkości cząstek, a także lepkość płynu nośnego [55].

Energia mechaniczna potrzebna do uzyskania tych struktur przypominających łańcuchy, wzrasta wraz ze wzrostem zastosowanego pola magnetycznego. Sposób i szybkość tworzenia takich struktur, zależy głównie od tempa wzrostu natężenia pola magnetycznego i uporządkowania cząstek [56,57]. Do rozerwania struktury powstałej, w wyniku działania pola magnetycznego, wymagane jest przyłożenie pewnego naprężenia, którego wartość nazywana jest granicą płynięcia lub granicą plastyczności [58], która jest minimalnym naprężeniem niezbędnym do rozpoczęcia przepływu. Wartość granicy plastyczności silnie zależy od poziomu przyłożonego pola magnetycznego. Wzrost granicy plastyczności w płynie MR znajdującym się w zewnętrznym polu magnetycznym jest podstawową i istotną cechą, braną pod uwagę w nazywana tworzenia materiału MR i jest technologii zwykle efektem magnetoreologicznym, rysunek II.3.3.1.



RYS.II.3.3.1. Efekt magnetoreologiczny [59].

Zdjęcia przykładowych cieczy MR oraz żelu MR przedstawiono na rysunkach II.3.3.2., II.3.3.3., II.3.3.4., II.3.3.5. Rysunek II.3.3.2. przedstawia cząstki magnetyczne w postaci żelaza karbonylkowego o średnicy 5-10 μm, rozproszone są w oleju silikonowym. Jako środek powierzchniowo czynny zastosowano kwas oleinowy [26].



**RYS.II.3.3.2.** Widok cząstek magnetycznych bez obecności pola magnetycznego a), w polu magnetycznym b) [26].



**RYS.II.3.3.3.** Mikrofotografia SEM cząstek karbonylku żelaza rozproszonych w oleju naturalnym po zadziałaniu pola magnetycznego [60].

Efekt magnetoreologiczny, spowodowany wprowadzeniem pola magnetycznego, powoduje wzrost lepkości i występujących naprężeń. Ma on charakter odwracalny i może być kontrolowany przez natężenie pola magnetycznego i zależeć również od składu materiału oraz oddziaływań międzycząsteczkowych [61].

Właściwości cieczy magnetoreologicznej poniżej wartości granicy plastyczności, zbliżone są do ciała stałego. Powyżej granicy plastyczności, materiał

zaczyna płynąć. Wymaga to jednak ciągłej obecności sił wywołujących naprężenie. Jest to związane z tym, że oddziaływania pomiędzy cząsteczkami ferromagnetyka zanikają dopiero po zaniku pola magnetycznego. W związku z tym, że czas zachodzących zmian wynosi zwykle kilka milisekund, ciecze magnetoreologiczne charakteryzuje bardzo dobra dynamika [1].



**RYS.II.3.3.4.** Postać cieczy magnetoreologicznej przy braku pola magnetycznego a), ciecz pod wpływem działania pola magnetycznego b), c).



**RYS.II.3.3.5.** Fotografie żelu magnetoreologicznego a) bez pola magnetycznego, b) w polu magnetycznym.

Bardzo istotnym czynnikiem, wpływającym na właściwości tworzonego materiału, jest tzw. czas reakcji reologicznej, który jest związany z czasem strukturyzowania cząstek i wzrostem naprężenia ścinającego w materiale podczas deformacji. Jak podaje [62], im wyższa prędkość ścinania, tym krótszy czas odpowiedzi reologicznej. Lepkość płynu nośnikowego również wpływa na czas odpowiedzi reologicznej, im wyższa lepkość zastosowanego płynu, tym czas odpowiedzi

reologicznej wyższy. Lepkość płynu nośnikowego również wpływa na czas odpowiedzi reologicznej.

Podsumowując na efekt magnetoreologiczny, a tym samym na właściwości reologiczne danego materiału, wpływ ma wiele czynników, m. in. stężenie, gęstość, kształt i rozmiar cząstek magnetycznych, właściwości płynu nośnego, rodzaju zastosowanych dodatków i stabilizatorów, wartości indukcji pola magnetycznego, temperatury i wielu innych. Współzależność wszystkich tych czynników jest bardzo złożona, ale niezmiernie ważna przy ustalaniu metodologii tworzenia i optymalizacji wydajności nowo tworzonego materiału pod konkretne zastosowania.

### 4. CIECZE MAGNETOREOLOGICZNE

## 4.1. STRUKTURA, BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI CIECZY MAGNETOREOLOGICZNYCH

Ciecze magnetoreologiczne składają się z kilku głównych składników: cząstek magnetycznych, płynu nośnego, stabilizatorów oraz różnego typu dodatków. Są materiałami, których głównym składnikiem są spolaryzowane cząstki ferromagnetyczne. Najczęściej stosowanymi cząstkami ferromagnetycznymi jest żelazo karbonylkowe o wielkości cząstek 3 - 10 µm (średnio ok. 4 µm), które charakteryzuje się bardzo wysoką czystością, wysoką przenikalnością magnetyczną i indukcją nasycenia (około 2,1 T) oraz względną stabilnością utleniania. Rysunek II.4.1.1 przedstawia mikroskopowy skaningowy obraz cząstek żelaza karbonylkowego o średnicy 10 µm.



RYS.II.4.1.1. Obraz SEM cząstek żelaza karbonylkowego [61].

Zawieszone są one w obojętnej magnetycznie i elektrycznie cieczy nośnej, którą mogą być wszelkiego rodzaju oleje, mineralne, silikonowe, glikol, ciecze weglowodorowe, lub fluorowodorowe, jak również woda. Udział masowy cząstek w płynie nośnym wynosi do 80% [65,66]. Cząsteczki są zwykle pokryte cienką warstwą niemagnetyczną, np. środkiem powierzchniowo czynnym, zapobiegającym aglomeracji i sedymentacji. Jak podają w swojej pracy Kumar i inni [67], często stosowanymi składnikami są środki tiksotropowe, glicerol lub też dodatki kwasowe. Długość łańcucha węglowego ma wpływ na stabilność i właściwości reologiczne cieczy MR. Włączenie coraz większej ilości dodatków kwasowych powoduje wyższą granicę plastyczności i stabilność płynu. Płyn magnetoreologiczny sztywnieje, nabierając cech płynu lepkosprężystego, a stopień lepkosprężystości w dużej mierze zależy od zastosowanej wartości indukcji magnetycznej. Ciecze magnetoreologiczne cechują się tym, że po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, wykazują szybkie, wysokie, ale także odwracalne zmiany ich właściwości reologicznych. Czyni to je bardzo interesującymi materiałami dla wielu zastosowań technicznych. Zakłada się, że zasadniczy mechanizm tych zmian, powodowany jest przez siły międzycząsteczkowe, które prowadzą do tworzenia łańcuchów w kierunku pola magnetycznego. Jest to układ korzystny energetycznie, ponieważ spolaryzowane cząstki mają tendencję do zmniejszania zmagazynowanej energii. Sztywność takiej struktury zależy głównie od siły i rozkładu pola magnetycznego, stężenia, kształtu, wielkości cząstek, a także lepkości płynu nośnego [55]. Struktura pojedynczej cząstki, która wchodzi w skład cieczy magnetoreologicznej zaprezentowana jest na rysunku II.4.1.2.



RYS.II.4.1.2. Cząstka cieczy magnetoreologicznej z warstewką ochronną w cieczy nośnej [65].

W pracy Kciuk i inni [68], przedstawiono wyniki badań modelowej cieczy magnetoreologicznej, składającej się z cząstek żelaza karbonylowego, oleju silikonowego OKS 1050 oraz stabilizatora w postaci krzemionki koloidalnej Aerosil 200. W celu określenia właściwości analizowanych płynów badano sedymentację i lepkość dynamiczną. Na podstawie badań stwierdzono, że lepkość dynamiczna badanych płynów magnetoreologicznych zmienia się w sposób szybki i odwracalny w odpowiedzi na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne. Ponadto dodanie koloidalnej krzemionki hamowało proces sedymentacji cząstek żelaza karbonylkowego. Zależność lepkości dynamicznej płynów MR od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego przedstawiono na rysunkach II.4.1.3 oraz II.4.1.4.



**RYS.II.4.1.3.** Zależność lepkości dynamicznej płynu MR (OKS 1050, 50 mPa·s) od natężenia pola magnetycznego [68].



**RYS.II.4.1.4.** Zależność lepkości dynamicznej płynu MR (OKS 1050, 500 mPa•s) od natężenia pola magnetycznego [68].

Ciecze magnetoreologiczne należą do materiałów, które wykazują właściwości zarówno **cieczy newtonowskich** (gdy nie ma działania pola magnetycznego), jak i **cieczy nienewtonowskich** (po przyłożeniu pola magnetycznego), opisanych **modelem Binghama**, który jest najczęściej spotykanym i stosowanym modelem opisującym właściwości cieczy MRF. Charakteryzuje on materiały, które płyną wtedy, kiedy zostanie przekroczone **graniczne naprężenie**, tzw. **granica płynięcia**  $\tau_0$ . W rezultacie w materiale zaczynają występować efekty lepkie i odkształcenia plastyczne. Rysunek II.4.1.5 przedstawia zależność między naprężeniem ścinającym a szybkością ścinania dla płynu Newtona i Binghama. Model plastyczny Binghama może utrzymać pewną wartość granicy plastyczności bez odpowiedniej szybkości ścinania [69].



**RYS.II.4.1.5.** Naprężenie ścinające w funkcji szybkości ścinania dla modelu Newtona i Binghama cieczy magnetoreologicznej [69].

Z punktu widzenia inżyniera konstruktora, dla którego ciecze magnetoreologiczne są materiałem bazowym stosowanym w różnego typu konstrukcjach, najważniejszymi informacjami, które przydatne byłyby podczas projektowania, są przede wszystkim te, które dotyczą lepkości cieczy MR, właściwości związanych z pochłanianiem i rozpraszaniem energii, właściwości magnetycznych, a także granicy plastyczności. Parametry, które określają właściwości cieczy magnetoreologicznych są wymienione wcześniej w rozdziale II.1.2 tej pracy. Są to wielkości takie jak: **współczynnik lepkości dynamicznej cieczy**  $\eta$ , **naprężenie ścinające**  $\tau$ , **moduł sprężystości postaciowej** G', **moduł stratności postaciowej** G'' oraz **kąt stratności**  $\delta$  (będący miarą zdolności cieczy do tłumienia drgań). Wymienione parametry wyznacza się w zależności od wartości odkształceń, prędkości ścinania, natężenia pola magnetycznego, temperatury, czasu i in. [65].



RYS.II.4.1.6. Schematyczne przedstawienie zachowania MRF pod wpływem pola magnetycznego [70].

W stanie niewzbudzonym cząsteczki są przypadkowo rozmieszczone w cieczy i wypadkowy wektor magnetyczny jest równy zeru. W stanie wzbudzonym cząsteczki zaczynają się grupować, tworząc kolumnową strukturę (rysunek II.4.1.6). Powstałe kolumny są odpowiedzialne za takie właściwości jak moduł sprężystości, moduł ścinania, granicę plastyczności [71]. Na tej podstawie można wytłumaczyć nieliniowe zachowanie się cieczy magnetoreologicznej. Po usunięciu zewnętrznego pola magnetycznego MRF powracają do swojego pierwotnego stanu w ciągu kilku milisekund [66,72].

Granica plastyczności, szybkość ścinania, lepkość cieczy magnetoreologicznej są parametrami, służącymi do oceny właściwości i praktycznego zastosowania inżynieryjnego cieczy w różnego typu urządzeniach. W pracy [73] zbadano i przeanalizowano strukturę łańcuchową cząstek magnetycznych oraz ustalono model mechaniczny cieczy z cząstkami ferromagnetycznymi o różnej średnicy, na bazie oleju silikonowego o różnych ułamkach objętościowych cząstek. Na podstawie badań

stwierdzono, że naprężenie ścinające jest stabilne wraz ze wzrostem szybkości odkształcenia ścinającego pod wpływem działania pola magnetycznego. Natomiast wzrasta liniowo wraz ze wzrostem ułamka objętościowego cząstek lub wraz ze wzrostem wartości indukcji magnetycznej. W artykule [74] autorzy badaniu poddali ciecz zawierającą krzemionkę koloidalną i glikol polietylenowy zmieszane z różnymi frakcjami masowymi proszku żelaza. Badania wykazały, że rosnąca zawartość proszku karbonylkowego żelaza skutecznie zwiększała lepkość płynu w warunkach słabego pola magnetycznego. Zależność między lepkością a szybkością ścinania w próbkach o różnej zawartości proszku żelaza, przy zmianie szybkości ścinania 1–3000 s<sup>-1</sup> pokazano na rysunkach II.4.1.7 i II.4.1.8.



**RYS.II.4.1.7.** Wpływ zawartości cząstek magnetycznych na lepkość i naprężenie ścinające cieczy MR bez działania pola magnetycznego [74].



RYS.II.4.1.8. Wpływ natężenia pola magnetycznego na lepkość i naprężenie ścinające cieczy MR [74].

Bez pola magnetycznego lepkość płynu nieznacznie wzrosła, wraz ze wzrostem zawartości cząstek żelaza z 5 do 10%. W polu magnetycznym 98 mT lepkość cieczy znacznie wzrosła, gdy zawartość cząstek wzrosła z 5 do 15%, jak pokazano na rysunku II.4.1.9.



**RYS.II.4.1.9.** Wpływ zawartości cząstek magnetycznych na lepkość i naprężenie ścinające MR (98mT) [74].

Wyższa zawartość proszku żelaza prowadzi do powstania skupisk owijających powstałe łańcuchy, zwiększając tym samym lepkość. Porównując rysunek II.4.1.7 z rysunkiem II.4.1.9, można zaobserwować, że zwiększenie zawartości proszku żelaza skutecznie poprawiło lepkość w polu magnetycznym. Można zatem wnioskować, że im wyższa zawartość cząstek magnetycznych, tym lepkość może być skutecznie regulowana przez pole magnetyczne [74]. W wielu aplikacjach ciecz magnetyczna pracuje przy wysokiej prędkości przepływu przez wąskie szczeliny. Dlatego istotne jest wyznaczanie właściwości reologicznych tego typu substancji przy wysokich szybkościach ścinania. Pomiar lepkości o ieczy magnetycznych oraz wymagań odnośnie przestrzennego rozkładu pola magnetycznego. W pracy [75], przedstawiono nowy układ pomiarowy, służący do pomiaru lepkości cieczy magnetycznych w wysokich szybkościach ścinania oraz wyniki badań dotyczących możliwości praktycznego wykorzystania stworzonej konstrukcji, rysunek II.4.1.10.



**RYS.II.4.1.10.** Schemat stanowiska badawczego, 1 – silnik elektryczny, 2 – przetwornik momentu obrotowego, 3 – obudowa, 4 – nabiegunnik, 5 – magnes trwały, 6 – kanały przepływu cieczy chłodzącej, 7 – nabiegunnik, 8 – linie pola magnetycznego, 9 – ciecz magnetyczna, 10 – tuleja z występami [75].

Badaniu poddane zostały dwie komercyjne ciecze, produkowane przez firmę FerroTec, które posiadają zbliżoną wartość nasycenia magnetycznego oraz gęstość, a jednocześnie różnią się lepkością dynamiczną. We wstępnym etapie badań określono właściwości reologiczne cieczy za pomocą komercyjnego reometru MCR 301. Na rysunku II.4.1.11 przedstawiono zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania badanych cieczy, co posłużyło jako odniesienie do badań z zastosowaniem nowego układu pomiarowego



**RYS.II.4.1.11.** Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla różnych wartości indukcji magnetycznej [75].

Krzywe płynięcia otrzymane za pomocą omawianego układu pomiarowego oraz wyniki za pomocą reometru obrotowego widoczne są na rysunku II.4.1.12. Przeprowadzone badania wskazują, że wartości naprężeń stycznych wyznaczone na podstawie pomiaru momentu obrotowego są większe od wartości uzyskanych za pomocą reometru, a zwiększenie objętości cieczy dla danej szerokości szczeliny skutkuje większym naprężeniem ścinającym.



**RYS.II.4.1.12.** Krzywe płynięcia uzyskane dla różnych objętości dwóch cieczy magnetycznych przy różnych szerokościach szczeliny [75].

Autorzy stwierdzili, że proponowana metoda może stanowić alternatywę w przypadku badań reologicznych płynów magnetycznych, zwłaszcza dla dużych szybkości ścinania,

jednak podkreślają fakt, że pomiary właściwości reologicznych możliwe są tylko w obecności pola magnetycznego [75].

Ciecze magnetoreologiczne pracują najczęściej według jednego z trzech trybów. Ciecz może być poddawana ścinaniu (rysunek II.4.1.13.a) i w takim układzie powierzchnie, pomiędzy którymi jest ciecz przesuwają się względem siebie. Rysunek II.4.1.13.b, przedstawia tryb ściskania, w którym wektory pola magnetycznego, siły zewnętrzne oraz prędkości, są równoległe względem siebie. W trzecim trybie zwanym "zaworowym" (rysunek II.4.1.13.c), ciecz płynie pomiędzy nieruchomymi powierzchniami, prostopadle do wektora natężenia pola magnetycznego. Taki układ pracy wykorzystywany jest najczęściej w sprzęgłach, tłumikach, urządzeniach pozycjonujących oraz hamulcach [66,76].



**RYS.II.4.1.13.** Podstawowe tryby pracy cieczy magnetoreologicznych: (a) – ścinanie, (b) – ściskanie, (c) – tryb "zaworowy" [76].

W artykule [77] przedstawiono opis konstrukcji zaprojektowanego stanowiska badawczego do badania cieczy magnetycznych pracujących w trybie ścinania i ściskania (rysunek II.4.1.14).



**RYS.II.4.1.14.** Uniwersalne stanowisko do badania układów z cieczą MR (łożysk oraz amortyzatorów) wykonane w Katedrze Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Budowa stanowiska testowego zazwyczaj bywa ciekawym wyzwaniem inżynierskim, jednak autorzy zwracają uwagę na szereg ważnych kwestii, które należy brać pod uwagę, m. in. równomierny rozkład pola magnetycznego (można osiągnąć przez modyfikację wysokości szczeliny, wykonując symulację numeryczną rozkładu pola magnetycznego), występowanie zakłóceń elektrycznych, zmian temperatury (na którą ma wpływ prąd w cewce elektromagnesu). Innymi trudnościami związanymi z zaprojektowaniem takiej konstrukcji jest również zapewnienie sztywności układu oraz dokładności przemieszczeń zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych [77].

### 4.2. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA ZMIANĘ WŁAŚCIWOŚCI CIECZY

#### 4.2.1. Wpływ rodzaju cząstek magnetycznych

Ze względu na utrzymywanie stabilności właściwości magnetycznych w cieczach o wysokiej jakości, dokładnie jest analizowany rodzaj, wielkość, kształt i stężenie cząstek magnetycznych [3]. W technologii tworzenia cieczy magnetoreologicznych stosuje się magnesowalne cząstki metalu, zwykle jest to żelazo

karbonylkowe, sproszkowane żelazo, nikiel lub stopy żelaza z kobaltem oraz tlenki metali (np. tlenek żelaza (III), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), wielkości kilku lub kilkunastu mikrometrów [78]. Producenci komercyjni, tacy jak Lord Corporation czy BASF do produkcji swoich cieczy wykorzystują zazwyczaj żelazo karbonylkowe, które charakteryzuje się niemal stuprocentową zawartością żelaza (97-99,5%), dużymi wartościami indukcji nasycenia, która może przekroczyć 2,1 T, co stanowi niezwykle pożądany parametr przy dobieraniu tego składnika do produkcji cieczy MR [18]. W tabeli II.4.2.1.1. wymienione są najbardziej popularne rodzaje proszków żelaza karbonylkowego, produkowane przez firmę BASF.

**TABELA II.4.2.1.1.** Przegląd wybranych proszków żelaza karbonylkowego CIP produkcji firmy BASF [79].

Nazwa	Zastosowanie	Тур	Fe min.	C max.	N max.	O max.	Wielkość
			(%)	(%)	(%)	(%)	cząstek
							(µm)
CIP EM	części	twardy	97.0	0.65-0.85	0.6-0.8	0.1-0.3	4.5-6
	elektroniczne						
CIP ER	absorpcja mikrofalowa	twardy	97.0	1.0	1.0	0.8	4.5
	IIIKIOIdiowa						
CIP ES	absorpcja	twardy	97.4	1.1	1.2	0.6	3.4-4.5
	mikrofalowa						
CIP OM	formowanie	twardy	97.8	0.75-0.90	0.65-0.90	0.15-0.40	3.9-5.2
	wtryskowe						
	metan						
CIP OS	formowanie	twardy	97.5	0.7-0.9	0.5-0.9	0.6-0.9	3.4-4.4
	wtryskowe						
	metali						
CIP CC	formowanie	miękki	99.5	0.05	0.01	0.18-0.35	3.8-5.3
	wtryskowe						
	metalurgia						
	proszków						
CIP CM	metalurgia	miękki	99.5	0.03	0.01	0.1-0.25	7.0-9.5
	proszkow						
CIP CS	metalurgia	miękki	99.5	0.03	0.01	0.12-0.30	6.0-7.0
	proszków						
CIP CN	metalurgia	miękki	99.5	0.03	0.01	0.10-0.25	6.5-8.0
	proszków,						

	narzędzia diamentowe						
CIP SM	narzędzia diamentowe	miękki	99.0	0.1	0.1	0.55	3.5
CIP EN	narzędzia diamentowe	twardy	97.5	0.9	1.0	0.6	3.9-5.2
CIP OF	suplementy diety	twardy	97.0	1.3	0.3	1.4	5.2
CIP CF	suplementy diety	miękki	99.5	0.03	0.01	0.23	9.5
ZVI MICROS- PHERES 200	Rekultywacja wód gruntowych	twardy	97.5	1.0	1.0	0.5	5.2
CIP FM	inne	twardy	97.5	1.0	1.0	0.5	2.5
CIP HF	inne	twardy	97.7	0.9	0.9	0.5	2.5
CIP QF	inne	twardy	97.8	0.6-0.9	0.6-0.9	0.3-0.5	2.0
CIP HS	inne	twardy	97.5	1.0	1.0	0.5	1.8-2.3

Rysunek II.4.2.1.1. przedstawia obraz mikrostruktury dwóch różnych proszków żelaza karbonylkowego firmy BASF [80].



**RYS.II.4.2.1.1.** Mikrostruktura proszków żelaza karbonylkowego: a) HQ, b) OM; SEM, elektrony wtórne, napięcie 10 kV o średniej wielkości 1,6 μm (HQ) oraz 5,7 μm (OM) [80].

Wielkość cząstek magnetycznych odgrywa znaczącą rolę we właściwościach cieczy MR. Jak widać na rysunkach II.4.2.1.2. (a) i (b), ciecze o większych cząstkach charakteryzują się niższymi wartościami lepkości oraz naprężeń ścinających w funkcji szybkości ścinania bez udziału pola magnetycznego, natomiast w polu magnetycznym, wartości tych parametrów utrzymują się na takim samym poziomie.



**RYS.II.4.2.1.2.** Lepkość dynamiczna w funkcji szybkości ścinania (a) oraz naprężenie ścinające w funkcji szybkości ścinania (b) dla różnej wielkości cząstek bez pola i w polu magnetycznym 0,2 T [80].

Poważnym problemem w trakcie użytkowania cieczy MR jest proces sedymentacji, na który wpływa wielkość cząstek. Ciecz o większych cząstkach podlega temu procesowi znacznie szybciej i wyraźniej niż ciecz o mniejszych cząstkach. Zastosowanie mikrowłókien zamiast cząstek kulistych, jest przykładem wpływu kształtu na właściwości cieczy MR. W ten sposób można zwiększyć stabilność cieczy, zachowując bądź podwyższając granicę plastyczności. Na rysunku II.4.2.1.3. widzimy, że dla cieczy o całkowitym udziale masowym cząstek magnetycznych wynoszącym 50%, i konwencjonalnych, kulistych cząstkach oraz dla cieczy, o składzie 44% masowych cząstek kulistych i 6% wagowych mikrowłókien, granica plastyczności wraz ze wzrostem pola magnetycznego przyjmuje zbliżone, prawie identyczne wartości, co ogranicza w pewnym stopniu proces sedymentacji.



**RYS.II.4.2.1.3.** Granica plastyczności w funkcji pola magnetycznego dla cieczy MR o kulistych cząstkach i dla cieczy MR o częściowym udziale cząstek w postaci włókien [81].

W publikacji Upadhyay i inni [82] badano zachowanie przepływu płynów MR opartych na izotropowych i anizotropowych cząstkach magnetycznych pod kątem różnych natężeń pola magnetycznego. Przygotowano próbki cieczy MR składające z cieczy parafinowej, środka stabilizującego oraz z cząstek o kształcie kulistym, o średnicy od 1,5 µm do 5 µm oraz w kształcie płatków o średnicy 7–8 µm. Rysunek II.4.2.1.4. przedstawia obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego odpowiednio dla obu cząstek.



**RYS.II.4.2.1.4.** Obrazy SEM dla cząstek magnetycznych o kształcie kulistym (a) i kształcie płatków (b). [82].

Autorzy przeprowadzili eksperyment z oscylacyjnym przepływem ścinającym przy małych odkształceniach, uzyskując wartości statycznej granicy plastyczności. Zastosowali również trójparametrowy model służący do wyprowadzenia dynamicznej granicy plastyczności. Na podstawie badań wywnioskowali, że różnica między statycznymi i dynamicznymi wartościami granicy plastyczności przy wysokim polu magnetycznym jest wieksza dla cieczy opartej na czastkach anizotropowych niż na izotropowych. Odzwierciedlał to udział interakcji cząstka-cząstka i cząstka-nośnik w wartości granicy plastyczności w cieczy opartej na cząstkach anizotropowych. Rysunki II.4.2.1.5 (a) oraz (b) przedstawiają krzywe płyniecia zarejestrowane dla cieczy z cząstkami izotropowymi przy niskim i wysokim natężeniu pola magnetycznego. Przy braku pola magnetycznego ciecz wykazuje zachowanie nienewtonowskie z bardzo niską wartością granicy plastyczności (<25 Pa). Przy danej sile pola magnetycznego naprężenie rośnie początkowo wraz ze ścinaniem, a następnie zbliża się do wartości nasycenia. Ten wzrost wartości naprężenia przypisuje się formowaniu się struktur łańcuchów i kolumn, ze względu na silne oddziaływanie magnetyczne między cząstkami.



**RYS.II.4.2.1.5.** Krzywe płynięcia dla próbki izotropowej w skali liniowej dla małych (a) i dużych natężeń pola magnetycznego (b) [82].

Rysunki II.4.2.1.6. (a) i (b) przedstawiają krzywe płynięcia dla cząstek anizotropowych przy różnych natężeniach pola magnetycznego. Podobnie jak cząstki izotropowe, ta zawiesina również wykazuje rosnący trend wartości naprężeń ze wzrostem pola magnetycznego.



**RYS.II.4.2.1.6.** Krzywe płynięcia dla cząstek anizotropowych rozproszonych w płynie MR przy (a) niąszych i (b) wyższych polach magnetycznych [82].

### 4.2.2. Wpływ rodzaju cieczy nośnej

Powszechnie stosowanymi płynami bazowymi, stosowanymi do produkcji cieczy MR są oleje mineralne, oleje węglowodorowe, oleje silikonowe, woda lub nafta [78]. Sharmili i inni [83] przygotowali próbki przy użyciu trzech wariantów płynów bazowych (oleju do widelców samochodowych, oleju silnikowego i oleju silikonowego) zmieszanych z kompatybilnym dodatkiem i cząstkami żelaza rozproszonymi w cieczy. Następnie badali właściwości reologiczne zsyntetyzowanego płynu zarówno w trybie statycznym jak i dynamicznym. Autorzy wywnioskowali, że podstawowa gęstość

płynów oraz dodatki optymalizują granicę plastyczności. Sidpara i inni [84] badali ciecze magnetoreologiczne na bazie wody i oleju parafinowego. Ustalili, że MRF na bazie wody ma wysoką granicę plastyczności w porównaniu z MRF na bazie oleju parafinowego. W artykule Jinaga i inni [29], zastosowano do badań jako płyny nośne, dwa oleje organiczne. Był to olej bawełniany oraz olej słonecznikowy. Badania wykazały, że ciecz na bazie oleju z nasion bawełny wykazuje lepsza odporność na sedymentację w porównaniu z cieczą na bazie oleju słonecznikowego. Asiaban i inni [85] użyli do badań oleju silnikowego jako nośnika i przeanalizowali zachowanie MRF w różnych temperaturach. Na podstawie badań również stwierdzili poprawę stabilności i właściwości sedymentacyjnych badanych cieczy MR. Wyniki eksperymentalne w pracy [86] wskazały, że zastosowanie cieczy jonowych jest elementem, który optymalizuje powierzchnię cząstek za pomocą warstwy jonowej, co skutkuje zwiększeniem stabilności płynu MR. Autorzy wykazali, że ciecze MR na bazie cieczy jonowych posiadały wyższą granicę płynięcia i bardziej znaczący efekt MR niż te na bazie oleju silikonowego przy większej wartości indukcji pola magnetycznego. Uzyskany rezultat powiązano ze zjawiskiem napięcia powierzchniowego cieczy jonowych. Ponieważ fragmenty jonów są małe w stosunku do wielkości cząstek magnetycznych, więc łatwo absorbują się na ich powierzchni, tworząc warstwę jonową. Siła van der Waalsa między nimi wzmocni interakcję pomiędzy cząstkami, tworząc w ten sposób bardziej stabilną strukturę. Walikar i inni [87] przygotowali MRF z 65% składem oleju silnikowego i na podstawie analizy stwierdzili, że współczynnik tłumienia płynu wzrasta o 14% niż w przypadku innych płynów nośnych. Harsh i inni [88] w swoim artykule badali zmianę szybkości sedymentacji dla różnych cieczy MR, zawierających w swoim składzie takie ciecze nośne jak: olej silikonowy, olej smarny lub smar. Na podstawie obserwacji stwierdzono, że kompozycja z olejem silikonowym jako płynem bazowym ma najmniejszą szybkość sedymentacji. Różnice w sedymentacji między olejem silikonowym a pozostałymi są bardzo wysokie. Zaobserwowano, że proces sedymentacji w próbkach z olejem smarowym i smarem rozpoczał się w ciagu dwóch i czterech godzin, natomiast z olejem silikonowym, jako płynem bazowym, sedymentacja nastąpiła dopiero po 24 godzinach.

## 4.2.3. Wpływ rodzaju stabilizatora

Stabilizator jest jednym z bardzo ważnych składników, wchodzących w skład tworzonej cieczy MR ponieważ zapobiega on niekorzystnym procesom sedymentacji cząstek, ich aglomeracji, a także determinuje właściwości cieczy magnetoreologicznych oraz efekt magnetoreologiczny. Spośród wielu rodzajów stabilizatorów najczęściej stosowane są krzemionki koloidalne, kwas oleinowy, kwas cytrynowy. Prajapati i inni [89] w swojej publikacji badali wpływ dodatku stabilizatora w postaci Aerosilu na

sedymentację, stosując tzw. "wskaźnik sedymentacji". Zaobserwowano, że zwiększenie stężenia Aerosilu zmniejsza osiadanie ze względu na wysoką lepkość, jednak kosztem redyspergowalności. Zaobserwowano, że stopniowy wzrost Aerosilu daje strukturę podobną do żelu i powoduje zmniejszenie osiadania ze względu na wzrost lepkości nośnika. Na rysunku II.4.2.3.1. przedstawiony jest proces sedymentacji w próbkach o różnych stężeniach stabilizatora.



**RYS.II.4.2.3.1.** Osadzanie się cząstek przy różnych stężeniach Aerosilu w próbce: a) 0% obj. Aerosilu, b) 5% obj. Aerosilu, c) 15% obj. Aerosilu, d) 30% obj. Aerosilu [89].

Zawartość stabilizatora SiO<sub>2</sub> (Aerosil 200) w ilości powyżej 15 % mas. powoduje powstanie trudnej do rozmieszania pasty, rysunek II.4.2.3.2.



RYS.II.4.2.3.2. Próbka żelu zawierająca olej silikonowy i SiO<sub>2</sub> bez cząstek magnetycznych.



**RYS.II.4.2.3.3.** Widok próbek żeli zawierających w swoim składzie olej silikonowy, cząstki magnetyczne, różne dodatki oraz SiO<sub>2</sub> o zawartościach mas. od 7% do 10%.

Lopez-Lopez i inni [90] badali agregację, sedymentację i ponowne dyspergowanie cieczy MR na bazie żelaza przy użyciu kwasu oleinowego, stearynianu glinu i nanocząstek krzemionki. W wyniku przeprowadzonych badań zauważono, że dodatek kwasu oleinowego lub stearynianu glinu nie zmniejsza osiadania cząstek, natomiast powoduje zwiększenie zdolności do ponownego rozpraszania zawiesin. Autorzy stwierdzili także, że nanocząstki krzemionki zachowują się jak środek żelujący zdolny do zapobiegania sedymentacji. Zaznaczają jednak, że powoduje to tworzenie się zwartych osadów, co sprawia, że ponowna dyspersja jest niezwykle trudna. Narwade i inni [91] jako stabilizator również zaproponowali zastosowanie krzemionki koloidalnej Aerosil 200. Stwierdzili, że stabilność sedymentacyjna uległa zwiększeniu dzięki zarówno zastosowaniu krzemionki i oleju bawełnianego jako płynu nośnego. Lebedev i Łysenko [92] stabilizowali ciecz MR glikolem polipropylenowym (PPG). PPG jest stabilizatorem, który z łatwością tworzy emulsję w wodzie. Zauważyli, że właściwości magnetyczne powstałego płynu są istotnie zależne od masy cząsteczkowej PPG i jako stabilizator, determinuje on grubość otoczki wokół cząstek magnetycznych.

#### 4.2.4. Wpływ stosowanych dodatków

Stosowanie dodatków jest ważnym kryterium, ponieważ cząstki ze względu na dużą gęstość mają skłonność do sedymentacji, co może wpływać na eksploatację oraz skuteczność urządzenia, w którym stosowane są ciecze MR.

Według Mangal i inni [93] oraz Xie i inni [94] naprężenie ścinające jest ważnym wskaźnikiem oceny właściwości reologicznych cieczy, na który duży wpływ ma rodzaj stosowanych dodatków. W skład badanej cieczy MR wchodziły cząstki żelaza karbonylkowego, dwa oleje metylosilikonowe oraz dodatek w postaci kwasu stearynowego. Z analizy zależności między naprężeniem ścinającym a szybkością ścinania, wykazano, że pod działaniem pola magnetycznego naprężenie ścinające na początku nieznacznie maleje, a następnie stopniowo wzrasta z tendencją do stabilizacji, potwierdzając tym samym fakt, że im większa wartość pola magnetycznego, tym silniejsza siła oddziaływania między łańcuchami cząstek w cieczy MR, powodująca większe naprężenie ścinające. Zhang i inni [27] do badań zastosowali ciecz MR, która składała się z cząstek żelaza karbonylkowego, oleju silikonowego, ciekłej parafiny, cząstek grafitu, bentonitu, kwasu stearynowego i dodecylosiarczanu sodu (SDS). Dodatkami były odpowiednio kwas stearynowy, dodecylosiarczan sodu (SDS) i ich mieszanina. Wyniki wskazały, że gdy udziały masowe cząstek żelaza i dodatku były takie same, naprężenie ścinające cieczy z kwasem stearynowym było większe niż z SDS, a maksymalny przyrost wynosił 73,81%. Natomiast gdy udział masowy cząstek wynosił 40-50%, naprężenie ścinające najpierw wzrosło, a następnie uległo spadkowi wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego. Przy 60-70% udziale masowym cząstek, naprężenie ścinające cieczy MR najpierw wzrosło, a następnie ustabilizowało się przy wzroście natężenia pola magnetycznego. Na podstawie badań autorzy wykazali, że właściwości sedymentacyjne MRF z mieszaniną były lepsze niż w przypadku MRF z kwasem stearynowym i SDS. Szybkość osiadania MRF z mieszaniną wzrosła o 91,53 % w porównaniu do innych dodatków. Na rysunku II.4.2.4.1. można zauważyć, że stabilność MRF z mieszaniną stawała się coraz lepsza wraz ze wzrostem ułamka masowego czastek żelaza. Jednakże, gdy ułamek masowy czastek wynosił 50%, stabilność MRF zmniejszyła się, gdy dodatkami był kwas stearynowy i SDS.



RYS.II.4.2.4.1. Zmiana szybkości sedymentacji z udziałem masowym cząstek magnetycznych [27].

Jinaga i inni [29] zastosowali jako dodatek gumę guar, która pełniła rolę powłoki dla cząstek magnetycznych, co zapewniło nie tylko lepsze właściwości sedymentacyjne, ale również dodatkowo ciecz zyskała właściwości ścierne. Jak podają autorzy, struktura cząstek, przypominająca pręt (rysunek II.4.2.4.2), ich nieregularny kształt i rozmiar pomaga w powierzchownych interakcjach z gumą guar i czyni ją lepszym dyspergatorem. Granica plastyczności cząstek jest zwiększona z powodu asymetrycznych struktur podobnych do prętów cząstki tworzących oddziaływanie dipol-dipol z otaczającymi cząstkami.



**RYS.II.4.2.4.2.** Obrazy SEM elektrolitycznego proszku żelaza o strukturze pręcikowej o nieregularnym kształcie i powierzchni; (a) kształt i wielkość cząstek elektrolitycznych żelaza (EI), (b) cząstki pokryte gumą guar [29].

## 4.3. NEGATYWNE SKUTKI WYSTĘPOWANIA ZJAWISKA AGLOMERACJI I SEDYMENTACJI W CIECZY

Sedymentacja jest ważnym aspektem dotyczącym cieczy magnetoreologicznych, który opiera się na różnicy gęstości płynu nośnego i cząstek magnetycznych oraz jest zjawiskiem samoistnego wyodrębniania się cząstek z ich zawiesiny w cieczy pod wpływem sił zewnętrznych (najczęściej grawitacji). Jest to jedna z niepożądanych właściwości MRF, która powoduje, że ciecz jest niestabilna, następuje zmiana jej charakterystyki, co w rezultacie może prowadzić do jej bezużyteczności. Zmianom tej właściwości można zapobiegać przez ponowne rozmieszanie, jednak wiąże się to z ponownym rozruchem eksploatacyjnym w danym cyklu pracy urządzenia. W przypadku zastosowania technicznego, które związane jest z pochłanianiem energii, etap wstępnego rozruchu jest zazwyczaj niemożliwy. Cząsteczki pod wpływem sił grawitacji, wytwarzają trudną do rozmieszania warstwę osadu [83,95]. Szybkość sedymentacyjna cząstek jest podstawowym zagadnieniem branym pod uwagę przy wdrażaniu danego urządzenia, wykorzystującego ciecz MR. Dobra kompatybilność dodatków z nośnikiem i cząsteczkami magnetycznymi zmniejsza szybkość sedymentacji i nieodwracalną aglomerację cząsteczek [88,96]. Podczas sedymentacji osadzanie się cząstek prowadzi do powstania dwóch odrębnych obszarów w MRF: mętnego obszaru na dole (ze względu na obecność cząstek) i jasnego, klarownego obszaru na górze (ze względu na brak cząstek). Jest to określane ilościowo za pomocą "współczynnika sedymentacji", który jest definiowany jako stosunek wysokości lub objętości fazy rozproszonej/mętnej do całkowitej wysokości lub objętości MRF i często obliczany jest w czasie. Wiadomo, że wyższy współczynnik sedymentacji wskazuje na zmniejszone osiadanie cząstek i zwiększoną stabilność płynu [97].



**RYS.II.4.3.1.** Zachodzący proces sedymentacji w próbkach zawierających cząstki magnetyczne, jednakową ilość stabilizatora Aerosil 200 (SiO<sub>2</sub>) oraz takie same ilości dwóch różnych dodatków w postaci chitozanu (a), celulozy (b) oraz samego SiO<sub>2</sub> (c).

Wielkość cząstek stałych w zawiesinie ma istotne znaczenie i wpływa na jej stabilność. Rodzaj sedymentacji zależy w dużym stopniu od wielkości ziaren oraz szybkości przepływu zawiesiny, duże cząstki będą szybciej sedymentować, w szczególności gdy zawiesina jest w spoczynku. Szybkość sedymentacji cząstek (*V*) można obliczyć, korzystając z prawa Stokesa (wzór II.4.3.1):

$$V = \frac{h}{t} = D^2 \frac{(\rho_p - \rho_m)g}{18\eta}$$
(II.4.3.1)

gdzie: h - wysokość [m], t - czas [s], D - średnica ziarna [m],  $\rho_p$  - gęstość proszku [kg/m<sup>3</sup>],  $\rho_m$  - gęstość cieczy nośnej[kg/m<sup>3</sup>], g - przyspieszenie ziemskie [kg\*m/s<sup>2</sup>],  $\eta$  - lepkość [Pa\*s]

Właściwości proszku, a szczególnie właściwości powierzchniowe, mają wpływ na poszczególne właściwości reologiczne zawiesiny. Lepkość zawiesiny w znaczący sposób zwiększa się, jeśli powierzchnia ziaren jest chropowata i w czasie płynięcia dochodzi do tarcia między cząstkami [10]. Przeprowadzono wiele metod poprawy stabilności sedymentacji, takich jak zmiana kształtu cząstek magnetycznych, dodawanie środków tiksotropowych lub środków powierzchniowo czynnych takich jak guma ksantanowa, żel krzemionkowy, stearyniany i kwasy karboksylowe. Kim i inni [98] stwierdzili, że jeśli zachowanie sedymentacyjne próbki MRF jest wysokie, wpływa to na granicę plastyczności MRF w sposób odwrotnie proporcjonalny. Jak już wspomniano wcześniej, cząstki żelaza, rodzaj użytego płynu bazowego oraz zastosowane dodatki, decydują o stabilności cieczy MR. Skuteczność urządzeń magnetoreologicznych będzie zależeć od czasu odpowiedzi zintegrowanego systemu wraz ze zmieniającymi się parametrami cieczy, m.in. namagnesowaniem czy właśnie występującym procesie sedymentacji. Ma to znaczenie do dokładnego przewidywania zachowania się i użyteczności urządzeń, które działają w szybko zmieniających się środowiskach, takich jak zawieszenia samochodowe i systemy izolacji drgań przenoszonych drogą powietrzną oraz w bardziej przewidywalnym stopniu m. in. w protetyce kończyn czy zastosowaniach dotykowych [25].

Negatywne skutki zjawiska sedymentacji cieczy magnetoreologicznej obrazują jak ważnym aspektem jest dążenie do jak najefektywniejszej minimalizacji tego procesu. Ponieważ stabilność cieczy MR jest ważnym czynnikiem wpływającym na dane zastosowanie i wymaga rozwiązania w celu pomyślnej komercjalizacji, obecnie naukowcy nadal prowadzą badania skupiające się w dużej mierze na kontroli sedymentacji i ograniczeniu tego zjawiska w jak największym stopniu.

# 4.4. PRZYKŁADY GŁÓWNYCH OBSZARÓW ZASTOSOWAŃ CIECZY MAGNETOREOLOGICZNYCH

### 4.4.1. Przemysł motoryzacyjny

Pierwsze komercyjne zastosowania cieczy MR miały miejsce w latach 90-tych ubiegłego wieku, jednak problemem okazała się szybkość utraty początkowych właściwości. Poprawa takich parametrów jak naprężenie styczne czy ograniczenie sedymentacji nie dawało w rezultacie pożądanego efektu [99]. Nad rozwiązaniem tego problemu prace rozpoczęła specjalnie do tego celu powołana przez firmę Lord Corporation grupa badawcza, która przez kilka lat prowadziła badania. Na odpowiednio przygotowanym stanowisku, ciecz poddawana była ścinaniu w liniowym tłumiku firmy Lord Corporation typ RD-1005, w którym prad wytwarzający pole magnetyczne miał stałą wartość 1 A. Początkowo, po 600 000 cykli ciecz stawała się bezużyteczna. Po dwóch latach badań uzyskano ciecz, która nie wykazywała wyraźnych symptomów zużycia po 2 milionach cykli. Obecnie tworzone i stosowane ciecze wytrzymują ponad 10 milionów cykli bez widocznych oznak utraty swoich pierwotnych parametrów [18]. Istnieje wiele różnorodnych zastosowań płynu MR, które można podzielić na dwa sektory. Do pierwszego sektora można zaliczyć tradycyjne systemy dynamiczne, których celami projektowymi jest siła i moment obrotowy, koncentrujące się na zależnej od pola granicy plastyczności. Chodzi tutaj o właściwości tłumienia i sztywności. Drugim sektorem są systemy elastyczne, koncentrujące się głównie na kontroli drgań konstrukcji elastycznych [100]. Najbardziej znanym, komercyjnym urządzeniem z cieczą MR jest tłumik liniowy, stosowany do tłumienia drgań foteli samochodów

ciężarowych, a także ciężkich pojazdów terenowych, np. maszyn rolniczych. System, który zawiera zaledwie kilka elementów umożliwia obniżenie drgań przenoszonych z drogi na kierowcę nawet o 40 %, co powoduje zwiększenie komfortu pracy, zmniejsza ryzyko powikłań zdrowotnych kierowcy wywołanym długotrwałym narażeniem na drgania (rysunek II.4.4.1.1) [18,101].



RYS.II.4.4.1.1. Thumik z cieczą MR w systemie redukcji drgań siedziska [101].

Bez watpienia zaleta urządzeń wykorzystujących ciecze magnetoreologiczne jest prostota ich konstrukcji, a stosując odpowiednie parametry technologiczne przy ich tworzeniu, także łatwość oraz niezawodność działania. Szeroki zakres sterowania w przedziałach rzędu milisekund, umożliwia stosowanie ich także w konstrukcjach bardziej skomplikowanych. Ważnym zadaniem projektanta danego urządzenia MR jest staranne opracowanie procesu technologicznego, w tym również odpowiednio dopracowana procedura napełniania urządzenia cieczą MR. Na rysunku II.4.4.1.2. przedstawiona jest konstrukcja przykładowego amortyzatora MR. Główne elementy konstrukcyjne to: tłok, wałek, pierścień, cylinder, cewka, przewody, ciecz MR i akumulator. Cewka wbudowana w tłok generuje pole magnetyczne, sterujące zaworem kontrolującym przepływ cieczy. Należy zauważyć, że linie pola magnetycznego skupiają się w objętości płynu MR w szczelinie i biegną prostopadle do kierunku przepływu. W przypadku braku pola magnetycznego, na tłok działają siły zewnętrzne i wtedy siła tłumika jest zależna od szybkości przepływu cieczy przez szczeline, która wynika z różnicy ciśnień. Przy zastosowaniu pola magnetycznego naprężenia ścinające i lepkość cieczy powodują zwiększenie ruchu ograniczającego głowicę tłoka, co z kolei ogranicza przepływ płynu przez szczelinę, powodując zwiększenie oporów hydraulicznych ruchu tłoka i powstanie kontrolowanej składowej siły tłumika w zależności od przyłożonego pola magnetycznego [56].



RYS.II.4.4.1.2. Schemat ilustrujący konstrukcję amortyzatora magnetoreologicznego [102].

Przykładowe zakresy sił tłumienia dla wybranego amortyzatora przedstawione są na rysunku II.4.4.1.3.



RYS.II.4.4.1.3. Zakres sił tłumienia dla przykładowego amortyzatora MR [102].

Na rysunkach II.4.4.1.4. oraz II.4.4.1.5. przedstawione są zdjęcia amortyzatorów z cieczą MR oraz stanowisko do badania uszczelnień kasetowych z cieczą MR.



**RYS.II.4.4.1.4.** Amortyzatory z cieczą magentoreologiczną wykonane w Katedrze Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.



**RYS.II.4.4.1.5.** Stanowisko do badania uszczelnień kasetowych z cieczą MR wykonane w Katedrze Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Z kolei w opisie patentowym JP2003035345 A [103] przedstawiono amortyzator (rysunek II.4.4.1.6), w którym używa się cieczy MRF (10), wypełniającej całą komorę cylindra, zaś elementem konstrukcyjnym jest elektromagnes (16) umieszczony na zewnątrz cylindra, który wytwarza pole magnetyczne.



RYS.II.4.4.1.6. Tłumik z cieczą magnetoreologiczną [103].

Istnieją również rozwiązania konstrukcyjne oparte na zasadzie działania magnetoreologicznych tłumików obrotowych (rysunek II.4.4.1.7). W urządzeniu takim, na umieszczoną w utworzonej przez dwie powierzchnie lub tarcze szczelinie ciecz, działa pole magnetyczne wytworzone w solenoidzie, który jest ważnym elementem konstrukcyjnym, a jego liczba wytwarzająca pole magnetyczne, w istotny sposób może zmieniać parametry jego pracy. Jest dość oczywiste, że właściwy dobór charakterystyki danego tłumika odgrywa istotną rolę w tematyce związanej z konstrukcjami.



RYS.II.4.4.1.7. Schemat konstrukcji magnetoreologicznego tłumika obrotowego [47].

W 2002 roku, po raz pierwszy w samochodzie marki Cadillac Seville zastosowano na masową skalę zawieszenie ze sterowanymi tłumikami MR i od tamtej pory nastąpił gwałtowny rozwój takich rozwiązań konstrukcyjnych, również w samochodach wyższej klasy. Wpłynęło to nie tylko na poprawę komfortu jazdy, ale przede wszystkim zwiększyło bezpieczeństwo kierowcy oraz pasażerów. Wykorzystanie cieczy MR w przemyśle motoryzacyjnym nie ogranicza się tylko do zawieszeń samochodowych, w 2008 roku w Niemczech zaprojektowano i przetestowano, w samochodzie Fiat Panda, sprzęgło magnetoreologiczne skonstruowane przez firmę Powertrain (rysunek II.4.4.1.8) [65].



RYS.II.4.4.1.8. Testowane sprzęgło MR zamontowane w skrzyni biegów [47].

Utami i inni [104] badali właściwości reologiczne komercyjnego płynu MR, stosowanego w amortyzatorach, po długotrwałej eksploatacji. Zaobserwowano szereg zmian m.in., że siła tłumienia wzrasta po długotrwałej pracy zarówno w stanie włączonym, jak i wyłączonym, ponadto rozmiar i kształt cząstek magnetycznych w płynie MR zmieniły się po długotrwałej eksploatacji. Również lepkość płynu MR została zmniejszona zarówno w stanach włączonych, jak i wyłączonych, podczas długiej pracy. Użyty płyn MR miał lepkość 1 Pa s, która jest 1000 razy mniejsza niż odpowiednia początkowa lepkość nieużywanego płynu MR, która wynosi około 1 kPa·s. Autorzy uważają, że przedstawione wyniki byłyby bardzo przydatne ze względu na dalsze możliwości projektowania urządzeń opartych na cieczach MR, zwracając uwagę na fakt, iż prawie wszystkie warunki pracy urządzeń będą obciążane cyklicznie. W pracy [105] przedstawiono analizę porównawczą charakterystyk reologicznych wybranych cieczy magnetoreologicznych i ferromagnetycznych ze zwróceniem uwagi na możliwe obszary zastosowania tych cieczy w inżynierii łożyskowania. Do badań wybrano dwie ciecze magnetoreologicznej firmy LORD oraz dwie ciecze ferromagnetyczne firmy Ferrotech. Autorzy zaobserwowali, że zakres zmian napreżeń stycznych, widoczny na krzywych płynięcia cieczy MR jest bardzo szeroki. Widoczny jest istotny wpływ zarówno oddziaływującego na ciecz pola magnetycznego jak i szybkości ścinania, co pozwalałoby na wykorzystanie tych właściwości w układach łożyskowych charakteryzujących się znacznym zakresem zmienności parametrów pracy urządzenia. Na zasadność zastosowania cieczy magnetoreologicznych w określonych układach łożyskowych wskazuje również zdolność takich cieczy do generowania wyższych wartości naprężeń normalnych przy niższych szybkościach odkształceń, co wynikałoby z cyklicznego niszczenia, odbudowy oraz zmiany tych struktur w wyniku działania siły ścinającej. Jak sugerują autorzy, zastosowanie tego typu cieczy mogłoby mieć miejsce w układach, w których mają miejsce stosunkowo niskie prędkości odkształceń cieczy w szczelinie roboczej łożyska. Prostota budowy i sterowania
hamulców magnetoreologicznych sprawia, że mogą one stanowić ekonomiczną alternatywę wobec innych rozwiązań konstrukcyjnych. Zadaniem hamulca MR jest zmniejszenie prędkości obrotowej lub całkowite zatrzymanie obrotu w celu przeniesienia siły obrotowej z jednego wału na drugi. Jest on skonfigurowany w postaci nieruchomej obudowy i obracającego się rdzenia, a ciecz MR wypełnia przestrzeń pomiędzy rdzeniem a obudową. Sprzęgło MR składa się z jednej pary obracających się rdzeni, innego pojedynczego obracającego się rdzenia wraz z obracającą się obudową. Ciecz MR wypełnia przestrzeń pomiędzy rdzeniem a obudową. Schematyczne konfiguracje hamulca i sprzęgła MR przedstawiono na rysunku II.4.4.1.9 [100].



**RYS.II.4.4.1.9.** Schematyczne konfiguracje hamulców i sprzęgieł MR. (a) hamulec MR, (b) sprzęgło MR [100].

### 4.4.2. Budownictwo

W sektorze budownictwa powszechnie stosowane są tłumiki MR, które wykorzystywane są przede wszystkim w celu zabezpieczenia budynków przed wstrząsami sejsmicznymi, a także w zabezpieczeniu przemieszczania się konstrukcji mostowych. Przykładem takiego skutecznego rozwiązania jest tzw. "tańczący" most w Wołgogradzie w Rosji (rysunek II.4.4.2.1), w którym dzięki zastosowaniu w 2010 roku, sterowanych tłumików magnetoreologicznych, wyeliminowano duże przemieszczenia konstrukcji, podnosząc w ten sposób bezpieczeństwo w eksploatacji mostu [65].



RYS.II.4.4.2.1. Widok "tańczącego" mostu w Wołgogradzie [106].

Innym przykładem zastosowania amortyzatorów, wykorzystujących tłumiki z cieczą MR jest linowy Most Dongting w południowo-środkowych Chinach, w którym zastosowano je do pochłaniania wibracji wywołanych deszczem i wiatrem. Wynikiem jest bardzo znaczna redukcja drgań konstrukcji mostu, rysunek II.4.4.2.2 [78].



RYS.II.4.4.2.2. Most Dongting z amortyzatorami MR [78].

Tłumiki sejsmiczne MR działające na skutek częstotliwości rezonansowej budynku, pochłaniają fale uderzeniowe i oscylacje, które mogą powodować szkody wewnątrz konstrukcji. Dzięki temu amortyzatory są w stanie zabezpieczyć każdy budynek przed trzęsieniem ziemi.



RYS.II.4.4.2.3. Próbka konstrukcji stanowiska do testu tłumienia drgań sejsmicznych MR [78].

### 4.4.3. Elektronika

Konstrukcje napędów głowic dysków stosowanych w odtwarzaczach CD-ROM i DVD również posiadają rozwiązania z cieczami MR. Ciecz MR wprowadzona między cewkę a magnes trwały, ogranicza lub całkowicie likwidują drgania napędu i powoduje poprawę jego charakterystyki częstotliwościowej. Innym przykładem zastosowania cieczy jest ich użycie w głośnikach. Niewielka ilość cieczy wprowadzona pomiędzy cewkę a magnes, znacząco poprawia parametry oraz działanie głośnika poprzez tłumienie pogłosów i ułatwia odprowadzanie ciepła z cewek, co powoduje zwiększenie mocy głośników. Ruch cewki głośnika jest przez ciecz tłumiony, co powoduje poprawę liniowości jego charakterystyki częstotliwościowej. Ciecz zapobiega także interferencji fal, które odbijają się od tylnej obudowy głośnika. Rysunek II.4.4.3.1 przedstawia miejsce, do którego wprowadzono niewielka ilość cieczy MR, utrzymywaną w szczelinie dzięki zastosowaniu stałego pola magnetycznego, wytworzonego przez magnes trwały [3].



RYS.II.4.4.3.1. Zastosowanie cieczy MR w głośniku [3].

Ciecze magnetoreologiczne znajdują także zastosowania w technologii polerowania, zwłaszcza w przemyśle optycznym, gdzie wykorzystywane są do szlifierskiej obróbki wykańczającej, zapewniając dużą precyzję polerowania powierzchni elementów optycznych. Ciecz magnetoreologiczna jest utrzymywana siłami pola magnetycznego w szczelinie między biegunami magnesu, a przedmiot który jest obrabiany (np. soczewka) jest zamocowany we wrzecionie, wykonującym ruchy obrotowe i wahadłowe, zapewniając w ten sposób polerowanie na całej powierzchni przedmiotu. Metoda ta może służyć do polerowania zarówno powierzchni wypukłych lub wklęsłych, a także płaskich [3]. Schemat takiego procesu przedstawia rysunek II.4.4.3.2. Przy tworzeniu precyzyjnych elementów optycznych, szczególne znaczenie ma likwidowanie drobnych nierówności i zaburzeń kształtu powierzchni, które najczęściej są wielkościami rzędu mikrometrów. Zmiana parametrów cieczy pod wpływem pola magnetycznego pozwoliła na wykorzystanie jej jako narzędzia do precyzyjnej obróbki powierzchni. Techniczny opis tego procesu przedstawia rysunek II.4.4.3.2.



RYS.II.4.4.3.2. Schemat działania mechanizmu polerowania magnetoreologicznego [60].

Skład cieczy używanej w tego typu technologii jest różnorodny. Jednak do obróbki szklanych soczewek stosuje się zawiesinę żelaza karbonylkowego w wodzie oraz różnego rodzaju komponenty mające dobre właściwości ścierne, jak np. CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [58].

#### 4.4.4. Przemysł maszynowy

W tej dziedzinie główna rola cieczy magnetoreologicznych polega na zapobieganiu niepożądanym wibracjom, występujących podczas pracy w różnego typu maszynach przemysłowych [107]. Ciągły rozwój elementów maszyn doprowadził do powstania łożysk i prowadnic, które charakteryzują się wysoką sztywnością i niskim tarciem. W rezultacie nowoczesne urządzenia często mają niskie właściwości tłumiące [108]. Szczególnie takie procesy jak cięcie z dużą prędkością i wysokiej wydajności, wymagają wysokiej stabilności dynamicznej układu maszyny. W przemyśle maszynowym tłumiki magnetoreologiczne wykorzystuje się często do tłumienia drgań narzędzi podczas skrawania metali, np. w trakcie wiercenia i wytaczania otworów o dużych średnicach, dzięki temu zwiększa się trwałość narzędzia oraz dokładność obróbki. W obróbce skrawaniem często występują niepożądane drgania. W artykule [109], przedstawiono koncepcję, która zmienia tłumienie pary lekkich narzędzi i wrzecion silnikowych, stosując konstrukcję tłumiącą z cieczą magnetoreologiczną. Zauważono, że im wyższa była lepkość cieczy w badanym korpusie, tym sztywniejsze i bardziej obojętne stało się zachowanie dynamiczne. W rezultacie można było uzyskać określoną zmianę tłumienia i sztywności testowanego urządzenia. Również w sprzęcie gospodarstwa domowego np. w pralkach automatycznych, tego rodzaju tłumiki są także wykorzystywane [65,110].



RYS.II.4.4.1. Zawieszenie bębna automatycznej pralki z wykorzystaniem tłumików MR [110].

### 4.4.5. Przemysł zbrojeniowy

Ciecze magnetoreologiczne są przedmiotem badań nad ich praktycznym zastosowaniem także w przemyśle zbrojeniowym. Przykłady takich rozwiązań m.in. w pojazdach wojskowych, broni, kamizelkach ochronnych, przedstawiono na rysunkach II.4.4.5.1, II.4.4.5.2 oraz II.4.4.5.3.



**RYS.II.4.4.5.1.** Wojskowy pojazd kołowy, służący do ostrzału moździerzowego, wykorzystujący amortyzatory MR jako podstawowe zawieszenie do sterowania ruchami podwozia [111].



RYS.II.4.4.5.2. Zastosowanie tłumika MR do tłumienia przemieszczeń lufy działka [112].

Tłumiki liniowe MR mogą być z powodzeniem stosowane różnego typu ciężkich pojazdach wojskowych, amortyzując często występujące obciążenia uderzeniowe, kontrolując drgania podwozia, zapobiegając unoszeniu się pojazdu podczas ostrzału moździerza bez rozbijania opon, przyczyniając się w ten sposób do lepszego zabezpieczenia załogi przed urazami [111]. Można je również stosowac w działach armatnich, w celu amortyzacji przemieszczeń lufy podczas wystrzału (rysunek II.4.4.5.2.). Trwają również intensywne prace nad zastosowaniem cieczy MR w ochraniaczach na ramię żołnierza, w celu zmniejszenia i amortyzacji siły odrzutu

podczas strzelania, co wpływa nie tylko na bezpieczeństwo, ale również na poprawę celności broni, rysunek II.4.4.5.3 (b). Ciekawym rozwiązaniem, chroniącym żołnierza przed pociskami, są niewielkie kamizelki wykonane z tkaniny z odpowiednią wkładką zawierającą ciecz, żel lub elastomer MR. Wadą takiego rozwiązania jest znaczący ciężar wyposażenia, co w pewnym stopniu ogranicza możliwość swobodnego poruszania się [65,78].



**RYS.II.4.4.5.3.** Kamizelka wykorzystująca właściwości cieczy MR (a) [113], (b) negatywne skutki odrzutu broni oraz przedstawienie użycia cieczy MR w celu zmniejszenia tego efektu [78].

### 4.4.6. Medycyna

Obecnie prowadzone są intensywne prace nad zastosowaniem tłumików MR w medycynie, a zwłaszcza w ortopedii we wszelkiego rodzaju protezach [107,114,115,116]. Konstrukcję protezy z systemem tłumienia magnetoreologicznego i sterowaniem elektronicznym przedstawiono na rysunkach II.4.4.6.1 oraz II.4.4.6.2.



RYS.II.4.4.6.1. Konstrukcja protezy z tłumikiem MR [114].

Park i inni [117] wyprodukowali protezę nogi dla osób po amputacji powyżej kolana z amortyzatorem MR i płaskim silnikiem (rysunek II.4.4.6.2.). Amortyzator MR generuje siłę reakcji, podczas gdy silnik aktywnie kontroluje kąt stawu kolanowego podczas cyklu chodu. Zaprojektowano i wyprodukowano tłumik MR o odpowiednim rozmiarze oraz zmierzono jego właściwości zależne od pola, takie jak siła tłumienia. Wykazano, że kąt stawu kolanowego dokładnie odpowiada żądanemu kątowi przy różnych prędkościach chodzenia i dość dokładnie odpowiada pożądanemu kątowi przy niskiej prędkości chodu. Jednak jak zaznaczają autorzy, wraz ze wzrostem prędkości chodzenia dokładność kontroli została obniżona z powodu wolnego czasu reakcji tłumika.



RYS.II.4.4.6.2. Zdjęcie dopasowanej protezy [117].

Nordin i inni [115] skonstruowali amortyzator wykorzystujący tłumik MR w protezie kończyny, który powoduje zmniejszenie wpływu siły reakcji podłoża podczas uderzeń piętą. Siła uderzenia, jeśli nie jest odpowiednio osłabiona, może prowadzić do obrażeń. Wyniki pokazały, że wyższy procent cząstek magnetycznych w cieczy MR spowodował wzrost działania amortyzującego tłumika.

Innym przykładem zastosowania cieczy MR dotyczy stabilizatorów stawu łokciowego, kolanowego oraz skokowego. Po wykonanym zabiegu operacyjnym, zamocowanie zewnętrznego stabilizatora zawierającego tłumik MR, dzięki któremu obciążenie stawu jest odpowiednio kontrolowane i regulowane, umożliwia wczesne rozpoczęcie rehabilitacji i w znacznym stopniu przyczynia się do skrócenia czasu umożliwiającego powrót chorego do aktywności zawodowej [118]. Prototyp przykładowego stabilizatora przedstawiono na rysunku II.4.4.6.3.



RYS.II.4.4.6.3. Prototyp stabilizatora magnetoreologicznego stawu kolanowego [119].

Sterowane ciecze magnetoreologiczne próbuje się stosować w medycynie również do zwalczania chorób nowotworowych poprzez miejscowe ukierunkowane podawanie leków chemioterapeutycznych [120]. Podawany lek jest umieszczany w cząstkach magnetycznych, które dzięki odpowiedniemu ukierunkowaniu pola magnetycznego, utrzymywane są przez dany czas w okolicy guza nowotworowego, co w dużym stopniu ogranicza szkodliwość leku dla reszty organizmu [3]. Jedną z najdokładniejszych metod diagnostycznych stosowanych w medycynie jest rezonans magnetyczny. W celu rozróżnienia tkanek wykorzystuje on występowanie różnicy czasów relaksacji momentów magnetycznych protonów znajdujących się w różnym otoczeniu. Jeżeli do tkanek wprowadzi się cząstki magnetyczne, to można je skutecznie rozróżnić podczas badania, ponieważ tkanki przyjmują różne liczby cząsteczek, a to przekłada się na zwiększenie czasów relaksacji, a uzyskane obrazy są wtedy wyraźniejsze [3].

Reasumując, szybki postęp różnorodnych zastosowań obejmujących ciecze magnetoreologiczne, nie tylko dostarcza przydatnych informacji i wiedzy na temat potencjalnych możliwości aplikacyjnych, ale jest przede wszystkim impulsem badaczy i naukowców na świecie do opracowywania i tworzenia coraz to bardziej wyjątkowych i interesujących rozwiązań konstrukcyjnych w urządzeniach, często przydatnych w naszym życiu codziennym.

## 5. ELASTOMERY MAGNETOREOLOGICZNE

# 5.1. BUDOWA ORAZ PROCEDURY WYTWARZANIA ELASTOMERÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH

Elastomer magnetoreologiczny jest ciałem stałym, który powstaje z połączenia dwóch lub więcej składników: matrycy, cząstek ferromagnetycznych oraz dodatków. Pierwszym z nich, podobnie jak w cieczy MR, jest magnetycznie aktywny element w postaci drobnych cząstek, mających średnicę od kilku, kilkudziesięciu, a nawet kilkuset mikrometrów. Drugim składnikiem, nazywanym także matrycą, jest ośrodek, w którym rozproszone i zawieszone są cząstki magnetyczne. Oba elementy są połączone i związane ze sobą na stałe, natomiast cząsteczki w takiej strukturze, posiadają niewielkie możliwości przemieszczania się, a oddziaływania pomiędzy nimi na skutek działania pola magnetycznego mogą prowadzić do sprężystego odkształcenia ośrodka, który je otacza [36,121]. W celu poprawy właściwości mechanicznych m.in. zwiększających wytrzymałość na rozciąganie, stosuje się rożnego typu napełniacze np. sadzę, czyli drobnokrystaliczny grafit, tlenek glinu, a także krzemionkę koloidalną, która wykazuje największe działanie wzmacniające spośród napełniaczy. Posiada również właściwości hydrofilowe, mogąc absorbować przyspieszacze o charakterze zasadowym, co może prowadzić do opóźnienia procesu wulkanizacji, a także wpływać na lepkość mieszanki elastomerowej [122].



**RYS.II.5.1.1.** Napełniacz krzemionkowy Aerosil 200 (a), widok napełniacza wykonane mikroskopem biologicznym - powiększenie 40x (b).

Podział elastomerów magnetoreologicznych przedstawiono w tabeli II.5.1.1.

Kryteria klasyfikacji	Właściwości magnetyczne cząstek	Struktura osnowy	Właściwości elektryczne osnowy	Przestrzenny rozkład cząstek
Rodzaj elastomerów	magnetycznie miękkie (ferroplasty)	osnowa lita	osnowa izolacyjna	izotropowe
	magnetycznie twarde (magnatoelasty)	osnowa porowata	osnowa przewodząca	anizotropowe

TABELA II.5.1.1. Podział elastomerów [123].

Elastomery magnetoreologiczne są często określanie jako odpowiedniki cieczy magnetoreologicznych w stanie stałym. Jednak pomiędzy tymi dwoma grupami materiałów występują pewne różnice. Najważniejszą z nich jest to, że w elastomerze, cząsteczki magnetyczne mają ograniczone możliwości przemieszczania się w osnowie i zmiana położenia cząsteczki, jest możliwa jedynie poprzez elastyczne odkształcenie litego materiału osnowy. Ze względu na różnice strukturalne, elastomery magnetoreologiczne pracują w innym niż ciecze zakresie naprężeń, to jest poniżej granicy plastyczności [124], a głównym stanem odkształcenia jest dla nich ścinanie, natomiast zasadniczym parametrem, zależnym od pola magnetycznego jest sztywność [58]. To sprawia, że obydwa typy materiałów nie sa dla siebie konkurencyjne, stanowia raczej swoje uzupełnienie. Schematyczne przedstawienie obszaru pracy MRE i MRF zamieszczono na rysunku II.5.1.2. Elastomery magnetoreologiczne posiadają pewne zalety względem cieczy magnetoreologicznych. W cieczach MR cząstki zazwyczaj muszą być stabilizowane odpowiednimi dodatkami, ale stabilizacja ta jest możliwa tylko w ograniczonym zakresie, jeśli lepkość MRF nie ma być wyjatkowo wysoka. Natomiast w elastomerze, w związku z zastosowaniem litego materiału matrycy, cząsteczki ferromagnetyczne nie mają możliwości sedymentacji. Także podczas projektowania urządzeń z tego typu materiałami, nie ma konieczności stosowania uszczelnień oraz zbiorników kompensujących. Ponadto istnieje możliwość nadawania określonej geometrii wytwarzanemu elementowi poprzez np. wycięcie określonego kształtu z większej próbki, lub na drodze odpowiedniego ukształtowania formy, w której polimeryzuje osnowa elastomeru [34,66,125]. Jednak ich wadą jest wrażliwość na zniszczenie. W cieczach MR, utworzone łańcuchy cząstek w polu magnetycznym, które ulegną uszkodzeniu, są odwracalne i można je ponownie formować. Jednak ten sam proces w elastomerach MR, prowadzi do nieodwracalnego uszkodzenia kompozytu, jeśli utworzona sieć zostanie zniszczona np. przez nadmierne rozciąganie [35].



RYS.II.5.1.2. Porównanie zakresów pracy cieczy i elastomerów magnetoreologicznych [66].

Właściwości elastomerów magnetoreologicznych, w dużym stopniu są zależne od struktury wewnętrznej. Stosując określone metody wytwarzania, elastomery MR mogą być izotropowe lub anizotropowe. Podczas produkcji anizotropowego elastomeru MR, przez określony czas materiał jest wystawiony na działanie pola magnetycznego, w wyniku czego, części aktywne magnetycznie układają się łańcuchowo wzdłuż linii pola magnetycznego, co wpływa na właściwości produktu końcowego. Natomiast w izotropowym elastomerze MR, cząstki magnetyczne są ułożone losowo [38,126]. Warto zauważyć, że magnetyczne łańcuchy cząstek w matrycy elastomeru mają funkcjonować w obszarze tzw. przed-plastycznym, podczas gdy ciecze MR aktywują się zwykle w warunkach ciągłego ścinania lub przepływu. Dlatego wydajność cieczy MR tłumaczy się zależnym od pola magnetycznego, naprężeniem plastycznym, podczas gdy wytrzymałość elastomerów MR jest generalnie analizowana przez ich zależny od pola moduł dynamiczny [36].

Uproszczoną ilustrację procesu przygotowania MRE przedstawiono na rysunku II.5.1.3.



**RYS.II.5.1.3.** Schemat ideowy procesu wytwarzania izotropowych i anizotropowych elastomerów magnetoreologicznych (MRE) [36,125].

Proces produkcji elastomerów MR jest podobny do procesu produkcji konwencjonalnej gumy. Składnikami materiału są cząsteczki magnetyczne, matryca elastomerowa i dodatki. Proces wytwarzania elastomerów MR składa się z trzech etapów: mieszania, utwardzania i magnetycznej orientacji cząstek, jak pokazano na rysunku II.5.1.3.

Matryca elastomerowa odgrywa ważną rolę w właściwościach mechanicznych elastomerów MR, a wybór odpowiedniego materiału matrycowego jest uważany za szczególnie istotny, gdy musimy rozważyć możliwe zastosowania i długoterminową stabilność tworzonego kompozytu. W przypadku matryc elastycznych istnieje wiele kauczuków polimerowych, które są najczęściej stosowane, na przykład kauczuk silikonowy, kauczuk naturalny, kauczuk butadienowy, kauczuk butylowy, poliuretan, polidimetylosiloksan, epoksyd [125,127]. Kauczuk silikonowy i kauczuk naturalny to dwa rodzaje najczęściej występujących matryc wykorzystywanych do wyrobu elastomerów MR. W przypadku stosowania kauczuku silikonowego jest wiele zalet, takich jak prosta obróbka spowodowana ciekłymi prekursorami o niskiej lepkości ścinania i wyższym względnym efektem MR. Ponadto stwierdzono, że guma silikonowa jest bardziej odporna na ciepło, chemikalia, grzyby, promieniowanie UV i O<sub>3</sub> niż kauczuk naturalny [36].

Jako cząstki magnetyczne, podobnie jak to miało miejsce w cieczach MR, do wytwarzania elastomerów najczęściej stosuje się żelazo karbonylkowe, przeważnie wielkości kilku mikrometrów. Oprócz cząstek magnetycznych i matrycy, dodatki są również kluczowymi komponentami do przygotowania MRE, są to przeważnie środki sieciujące, przeciwutleniacze i środki ułatwiające mieszanie [128]. Zwykle stosowany

jest olej silikonowy, który zwiększa plastyczność oraz płynność osnowy i uśrednia rozkład naprężeń wewnętrznych w materiale [125]. Jak podają Lokander i inni [121] oraz Shen i inni [129], tlenek cynku (ZnO) i siarka są również najczęściej stosowanymi dodatkami w składzie MRE. ZnO jest środkiem wulkanizującym do kauczuków polichlorofenowych, natomiast w przypadku innych kauczuków, ZnO pełni funkcję aktywatora.

Rysunki II.5.1.4 i II.5.1.5 przedstawiają zdjęcia próbek elastomerów MRE o różnych kształtach.



RYS.II.5.1.4. Elastomery MR w kształcie pierścienia [35].



**RYS.II.5.1.5.** Próbki elastomerów o różnych kształtach (a), próbki zawierające w składzie także różne dodatki: (1)-Gumosil B -matryca elastomerowa, bez cząstek magnetycznych, (2,4)- Gumosil B + chitozan, (3)- Gumosil B + celuloza, (5)- Gumosil B + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (6)- Gumosil B + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + TiO<sub>2</sub> (b).

Rysunek II.5.1.6 (a) przedstawia obrazy próbki MRE utwardzonej bez pola magnetycznego. Pokazuje, że cząstki żelaza karbonylowego losowo i równomiernie rozpraszają się w matrycy, tworząc strukturę izotropową. Obrazy (b – f), pokazują mikrostruktury anizotropowych MRE utwardzanych polem magnetycznym. Jak pokazano, cząstki magnetyczne będą się agregować, tworząc mikrostruktury

przypominające łańcuchy. Im silniejsze jest natężenie pola magnetycznego podczas utwardzania, tym dłuższe i grubsze łańcuchy tworzą cząstki magnetyczne i oddziaływanie sąsiednich cząstek jest silniejsze. Gdy pole magnetyczne nie jest wystarczająco silne, na przykład 200 mT, cząstki magnetyczne w matrycy mogą poruszać się tylko w niewielkim zakresie, co powoduje, że tworzą się tylko niektóre mikrostruktury podobne do krótkich łańcuchów, tworzą się małe przestrzenie między łańcuchami. Jednak wraz ze wzmocnieniem pola magnetycznego, podczas utwardzania, przestrzenie będą ulegały poszerzeniu [130].



**RYS.II.5.1.6.** Obrazy SEM z 200-krotnym (lewa seria zdjęć) i 1600-krotnym (prawa seria zdjęć) powiększeniem MRE przygotowanych przy natężeniu strumienia magnetycznego B wynoszącym (a) 0 mT, (b) 200 mT, (c) 400 mT, (d) 600 mT, (e) 800 mT i (f) 1000 mT [130].

Rysunek II.5.1.7 również ilustruje ułożenie cząstek w strukturze izotropowej (a) i anizotropowej (b) wewnątrz matrycy elastomerowej [131].



RYS.II.5.1.7. Struktura mikroskopowa MRE: (a) izotropowy MRE, (b) anizotropowy MRE [131].

Ze względu na możliwe zastosowania elastomery MR wykazują dwa ważne efekty, w których właściwości mechaniczne lub geometryczne kompozytu są kontrolowane przez pole magnetyczne. Pierwszy efekt dotyczy wpływu pola magnetycznego na sztywność korpusu MRE, co odpowiada podobnemu efektowi w cieczach MR. Jednak w przypadku MRE nie bierze się pod uwagę wzrostu naprężenia ścinającego, jak w przypadku MRF, ale wpływ pola magnetycznego na moduł Younga lub moduł ścinania. Dokładniej, moduł sprężystości poprzecznej jest wielkością złożoną z częściami rzeczywistymi i urojonymi, opisującą właściwości lepkosprężyste materiału w kategoriach modułu zachowawczego G' i modułu stratności G", określając zachowanie sprężyste i lepkie [132].

Ogólnie rzecz biorąc, stabilność oksydacyjna i chemiczna kompozytu MRE oraz trwałość zależą ściśle od różnych czynników, w tym agregacja cząstek odgrywa kluczową rolę i jest czynnikiem decydującym o trwałości kompozytu. Dlatego przy projektowaniu kompozytów MRE głównym celem jest uzyskanie jak najwyższego efektu MR, poprzez indukowanie namagnesowania cząstek użytych jako wypełniacz. Tak otrzymany kompozyt wykazuje wysoką plastyczność i dużą, zależną od szybkości ścinania lepkość pozorną, ze względu na przyłożone pole magnetyczne [133].

# 5.2. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA WŁAŚCIWOŚCI ELASTOMERÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH

Właściwości elastomerów magnetoreologicznych w znacznym stopniu zależne są od składu i metod wytwarzania danego kompozytu. Jedną z istotnych i często omawianych cech, jest efekt magnetoreologiczny, opisujący odwracalną zmianę właściwości w polu magnetycznym, w porównaniu z właściwościami materiału bez oddziaływania pola. Wyróżnić można bezwzględny oraz względny efekt magnetoreologiczny. Bezwzględny efekt MR jest różnicą modułów zmierzonych w warunkach nieobecności i występowania maksymalnego natężenia pola magnetycznego, względny efekt magnetoreologiczny, jest wyrażoną w procentach różnicą pomiędzy maksymalną wartością modułu ścinania, osiągniętego w polu magnetycznym, a wartością modułu otrzymaną bez pola magnetycznego (modułu zerowego) odniesiona do modułu zerowego. Oba efekty można przedstawić za pomocą wzorów II.5.2.1, II.5.2.2: [66,134].

$$\Delta G = G_{max} - G_0 \tag{II.5.2.1}$$

$$\Delta G_r = \frac{\Delta G}{G_0} \cdot 100\% \tag{II.5.2.2}$$

gdzie:  $\Delta G$  – bezwzględny efekt magnetoreologiczny,  $G_{max}$  – wartość modułu zmierzona przy maksymalnych parametrach pola magnetycznego,  $G_0$  – wartość modułu zmierzona przy nieobecności pola magnetycznego,  $\Delta G_r$  – względny efekt magnetoreologiczny.

Efekt magnetoreologiczny jest zależny od wielu czynników m. in. rodzaju, wielkości cząstek ferromagnetycznych, ich rozmieszczenia oraz udziału w kompozycie. Na jego wartość ma również wpływ amplituda i częstotliwość przyłożonego naprężenia, a także temperatura [36,134,135].

W pracy Böse i inni [35] przedstawiono wyniki badań właściwości lepkosprężystych i magnetycznych elastomerów magnetoreologicznych (MRE) w polach magnetycznych o zmiennej sile, zawierających w swoim składzie od 0 do 50 % obj. cząstek żelaza. Ponadto uwzględniono możliwości uruchamiania MRE przy różnych rodzajach odkształceń w polu magnetycznym. Na podstawie badań autorzy wywnioskowali, że stopień odkształcenia zależy od natężenia pola magnetycznego oraz jego gradientu i może sięgać około 10%.

Rysunek II.5.2.1 przedstawia zależność modułu zachowawczego G' i modułu stratności G" kompozytów MRE o różnych stężeniach cząstek żelaza od wartości indukcji magnetycznej B. Zgodnie z oczekiwaniami początkowy moduł zachowawczy w próbkach bez przyłożonego pola magnetycznego wzrasta w sposób ciągły wraz ze stężeniem cząstek żelaza od 0 do 50% obj. Po przyłożeniu pola magnetycznego następuje silne wzmocnienie modułu zachowawczego kompozytów MRE wraz z indukcją magnetyczną. Na przykład moduł zachowawczy kompozytu MRE z 40% obj. cząstek żelaza wzrasta z 280 kPa do 2,5 MPa, co stanowi około dziewięciokrotny i większy względny wzrost niż w przypadku innych próbek o niższych i wyższych stężeniach cząstek. Podobne wyniki uzyskuje się dla modułu stratności. Jednak wartości modułu zachowawczego są znacznie wyższe niż wartości odpowiadającego modułu stratności, co wskazuje, że kompozyty MRE wykazują przewagę właściwości elastycznych nad lepkimi.



**RYS.II.5.2.1.** Zależność modułu zachowawczego G' (po lewej) i modułu stratności G"(po prawej) kompozytów MRE o różnych stężeniach cząstek żelaza od indukcji magnetycznej B. [35].

Rysunek II.5.2.2 pokazuje porównanie modułu zachowawczego G' izotropowych i anizotropowych kompozytów MRE. Ogólnie rzecz biorąc, moduł zachowawczy wszystkich kompozytów anizotropowych MRE jest wyższy niż dla materiałów izotropowych. Najbardziej znacząca różnica występuje przy niskim stężeniu cząstek żelaza wynoszącym 20% obj. i 30% obj. Możliwym wyjaśnieniem tej cechy jest preferowane tworzenie łańcuchów cząstek w polu magnetycznym podczas wytwarzania anizotropowych kompozytów MRE o tych stężeniach.



**RYS.II.5.2.2.** Zależność modułu zachowawczego G' izotropowych (po lewej) i anizotropowych kompozytów MRE (po prawej) o różnych stężeniach cząstek żelaza od indukcji magnetycznej B. [35].

Te specyficzne właściwości izotropowych i anizotropowych kompozytów MRE zostały potwierdzone w przedstawieniu wyników eksperymentalnych na rysunku II.5.2.3, na którym przedstawiono współczynnik wzrostu modułu zachowawczego w zależności od wartości indukcji magnetycznej. Autorzy zwracają uwagę na wyraźne różnice między izotropowym i anizotropowym MRE, które według nich, należałoby uwzględnić w

możliwych potencjalnych zastosowaniach elastomerów. W serii materiałów izotropowych kompozyt z 40% obj. cząstkami żelaza wykazuje najbardziej wyraźne wzmocnienie modułu zachowawczego w polu magnetycznym. Natomiast w serii anizotropowych MRE największy wzrost modułu zachowawczego występuje w przypadku kompozytu o zawartości jedynie 20% obj. cząstek [35].



**RYS.II.5.2.3.** Zależność współczynnika wzrostu modułu zachowawczego G' izotropowych (po lewej) i anizotropowych kompozytów MRE (po prawej) o różnych stężeniach cząstek żelaza od indukcji magnetycznej B [35].

Efekt MR można także ocenić, mierząc krzywą naprężenia ścinającego próbki z przyłożonym polem magnetycznym i bez niego. Rysunek II.5.2.4 przedstawia krzywą odkształcenia- naprężenia próbki MRE przy 7 różnych natężeniach pola magnetycznego w zakresie od 0 mT do 750 mT. Nachylenie krzywej odkształcenie-naprężenie jest modułem ścinania materiału. Jak pokazuje rysunek II.5.2.4, wzrost modułu ścinania wraz z większą wartością pola magnetycznego, wskazuje na występowanie wyraźnego efektu magnetoreologicznego [50].



**RYS.II.5.2.4.** Krzywe odkształcenia-naprężenia ścinającego próbki MRE od indukcji magnetycznej B [50].

W pracy [134], względny efekt magnetoreologiczny oznaczono na podstawie analizy wpływu zawartości i rozmiaru cząstek, a także ukierunkowania łańcuchów cząstek na kształtowaną mikrostrukturę wybranego kompozytu. Stwierdzono, że MRE o anizotropowej mikrostrukturze, charakteryzują się znacznie większym efektem magnetoreologicznym niż MRE o izotropowym rozmieszczeniu czastek, dodanych do elastomerowej osnowy w takiej samej ilości. Zauważono również nieliniową zmianę właściwości reologicznych w funkcji udziału cząstek, będącą wynikiem anizotropii strukturalnej i magnetycznej, mającej najistotniejszy wpływ na zmianę właściwości MRE Zaobserwowano W polu magnetycznym. ponadto, że efektem magnetoreologicznym można w pewnym stopniu sterować, zmieniając kierunek ułożenia łańcuchów cząstek względem kierunku działania pola, co oznaczałoby, że w celu uzyskania odpowiednio dużego efektu MR, nie jest konieczne wprowadzenie do osnowy polimerowej dużej ilości cząstek magnetycznych, natomiast, wystarczy wytworzyć odpowiednią ich mikrostrukturę, co przekładałoby się na zmniejszenie masy konstrukcji urządzenia w którym wykorzystano materiał na bazie MRE [134]. Również Jaafar i inni [136] odkryli, że efekt magnetoreologiczny niekoniecznie wzrasta liniowo wraz ze stężeniem wypełniacza. Na przykład w MRE o stężeniu objętościowym cząstek 80% spowodował spadek efektu magnetoreologicznego w porównaniu z MRE o 70% objętościowych wypełniacza. Autorzy stwierdzili również, że kształt cząstki ferromagnetycznej miał również wpływ na właściwości lepkosprężyste próbki MRE. MRE zmieszany z czastkami ferromagnetycznymi o nieregularnym kształcie ma tendencję do wytwarzania wyższego modułu sprężystości i wartości modułu stratności w porównaniu z MRE zmieszanym z dostępnymi w handlu kulistymi cząstkami ferromagnetycznymi [136].

Wiadomo również, że znajomość rozkładu wielkości cząstek jest jednym z głównych czynników wpływajacym na właściwości mechaniczne tworzonych materiałów elastomerowych. Winger i inni [137] porównali elastomery magnetoreologiczne z cząstkami żelaza o czterech różnych frakcjach wielkości. Wyniki pokazują wyraźną zależność efektu magnetoreologicznego od wielkości cząstek i wskazują na interakcje między zmienną powierzchnią cząstki i ogólną wielkością oraz materiałem matrycy [137]. Anacleto-Lupianez i inni [138] wytworzyli szesnaście różnych MRE przy użyciu czterech różnych proszków żelaza o różnych wielkościach, kształcie i teksturze. Badania przeprowadzone przez autorów, pokazały, że wielkość cząstek i ich oddziaływania wywołują efekt ograniczający osnowę gumową, podczas gdy kształt i tekstura cząstek mają duży wpływ na mechaniczną przyczepność wypełniacza elastomeru. Na podstawie badań, autorzy stwierdzili również, że nie tylko morfologia i właściwości poszczególnych faz, ale także układ cząstek i oddziaływania między różnymi składnikami odgrywają ważną rolę w mechanizmach zachodzących w materiale [138]. Żelazo 2 składało się z gładkich kulistych cząstek mniejszych niż 10 µm. Stwierdzono, że cząstki żelaza 3 mają "gabczasty" kształt, bardzo szorstką teksturę i obfitą porowatość wewnętrzną. Cząstki proszków żelaza 4 i 5 charakteryzowały się "płytkowym" kształtem i znacznie gładszą teksturą powierzchniową niż żelazo 3, ale wciąż grubszą niż żelazo 2 (rysunek II.5.2.5) [138].



**RYS.II.5.2.5.** Obrazy SEM cząstek wypełniacza żelaza: a) Żelazo 2; b) Żelazo 3: c) Żelazo 4: d) Żelazo 5 [138].

Stepanov i inni [139], wykorzystali do swoich badań dwa rodzaje cząstek żelaza o różnej wielkości. Przygotowali trzy próbki polidyspersyjne przez zmieszanie części cząstek żelaza o mniejszym rozmiarze z częścią cząstek żelaza o większym rozmiarze i

poddali je badaniom statycznego rozciągania, statycznego ścinania i dynamicznego testu za pomocą reometru. Próbka, która zawierała 50% cząstek żelaza o mniejszym rozmiarze i 50% cząstek żelaza o większym rozmiarze i stanowiła 35% objętości MRE, wykazała najwyższy moduł przechowywania prawie 500 kPa i najwyższy moduł stratności około 240 kPa pod wpływem pola magnetycznego. Autorzy stwierdzili, że możliwym powodem jest wyższy stopień upakowania cząstek żelaza w agregatach łańcuchopodobnych dla próbek polidyspersyjnych w porównaniu z próbką monodyspersyjną i wytłumaczyli to faktem, że mniejsza cząstka ma tendencję do szybkiego wypełniania dostępnych przestrzeni w cząstce o większym rozmiarze, tworząc przez to sztywniejszą strukturę [139]. Masłowski i Zaborski [140] zbadali wpływ procesów starzenia termo- i fotooksydacyjnego na gęstość usieciowania oraz właściwości mechaniczne kompozytów magnetoreologicznych kauczuków: etylenowopropylenowego (EPM), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) oraz silikonowego (MVQ), które były napełnione różnymi ilościami mikrometrycznych cząstek magnetytu, zawierającymi dodatki w postaci cieczy jonowych z grupy soli alkiloamoniowych. W pracy tej wykazano, że obecność napełniacza wpływa na zwiększenie gęstości usieciowania kompozytów oraz ich wytrzymałości na rozciąganie. Na podstawie gęstości usieciowania i właściwości mechanicznych stwierdzono także, że zastosowany napełniacz nie powoduje pogorszenia ich odporności na starzenie termo- i fotooksydacyjne, a dodatek do mieszanki kauczukowej cieczy jonowych z grupy soli alkiloamoniowych, zwiększa wzmacniające działanie tlenku żelaza, wpływając na zwiększenie jego gęstości usieciowania, a tym samym na poprawę właściwości wytrzymałościowych oraz odporności na starzenie [140]. Jak podają w swojej pracy Jaafar i inni [136], właściwości lepkosprężyste MRE zależą także od twardości po procesie utwardzenia próbek MRE. Im lepsze usieciowanie między łańcuchami jednostek monomeru w elastomerze, tym lepsze moduły dynamiczne. Bardziej miękki elastomer ma zwykle niższą sztywność, co może przekładać się na niski początkowy moduł przechowywania w zerowym polu. Ale po wystawieniu na zewnętrzne pole magnetyczne, wykaże się już znaczącą zmianą wartości. Chen i inni [141] oraz Nayak i inni [142] podkreślają, że bardzo ważnym czynnikiem, wpływającym na właściwości elastomerów magnetoreologicznych jest również rodzaj stosowanych dodatków, podczas przygotowania elastomeru MR. Rodzaje dodatków obejmują środki wzmacniające, plastyfikatory, materiały przewodzące, a także środki sieciujące. Wśród najczęściej stosowanych dodatków w elastomerach MR wyróżnić można sadzę, węglik krzemu, grafit, grafen, jak również nanorurki węglowe, które wykorzystywane są do poprawy właściwości mechanicznych kompozytu. Autorzy w swojej publikacji zbadali izotropowe elastomery MR wytwarzane z dodatkiem i bez dodatku sadzy do materiału matrycy i stwierdzili, że dodatek sadzy znacznie poprawił właściwości mechaniczne elastomerów.

# 5.3. PRAKTYCZNE ZASTOSOWANIE ELASTOMERÓW MAGNETOROLOGICZNYCH

Elastomery magnetoreologiczne, cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem, ponieważ z naukowego punktu widzenia, mają nie tylko ciekawe właściwości, ale wykazują również duży potencjał do różnorodnych praktycznych zastosowań. Odpowiedni dobór komponentów i warunków wytwarzania ma bardzo duży wpływ na cechy produktu końcowego. Niezwykle ważne jest również zrozumienie powiązania struktury chemicznej z właściwościami otrzymanego materiału [125,127]. Elastomery magnetoreologiczne, dzięki swoim unikatowym właściwościom aplikacyjnym, zaliczane są do grupy najbardziej funkcjonalnych materiałów inżynierskich.

Obecnie realizowanych jest wiele prac naukowo-badawczych ukierunkowanych na zastosowanie elastomerów magnetoreologicznych, przede wszystkim w urządzeniach tłumiących drgania, hałas, w tym właśnie w tłumikach magnetoreologicznych, także w tulejach samochodowych, mocowaniach silnika [34]. Ich sterowanie odbywa się przez cewki elektromagnetyczne, zasilane zewnętrznym źródłem prądowym, bądź za pomocą magnesów stałych. W polskim zgłoszeniu patentowym P-412907 [143], dotyczącym wieloelastomerowych kompozytów magnetoreologicznych opisano nowy materiał z inteligentnym napełniaczem, który charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi i fizycznymi w stosunku do znanych dotychczas elastomerów magnetoreologicznych oraz znacznym efektem magnetoreologicznym, co czyni go materiałem dogodnym do zastosowań inżynierskich. Nowy kompozyt magnetoreologiczny składa się z wielu faz elastomerowych, w tym przynajmniej jednej niewrażliwej oraz jednej wrażliwej na pole magnetyczne. Faza wrażliwa na pole (magnetoreologiczna) pełni rolę inteligentnego magnetyczne napełniacza, zmieniającego swoją sztywność w wyniku przyłożenia pola magnetycznego, co skutkuje zmianą sztywności utworzonego kompozytu i występowaniem efektu magnetoreologicznego. Faza niewrażliwa na pole magnetyczne pełni rolę matrycy, czyli spoiwa dla fazy wrażliwej na pole magnetyczne [110].

Od wielu lat patentuje się wciąż nowe rozwiązania mające na celu zastosowania typowo motoryzacyjne MRE [144,145,146,147,148]. Wiele prac realizowanych jest w firmach FORD oraz General Motors. W firmie General Motors opracowano układ absorbujący energię uderzenia podczas wypadku [149]. Może on być zainstalowany w zagłówkach, w fotelach, w desce rozdzielczej, w drzwiach czy nad głowami kierowcy i pasażerów. To opatentowane rozwiązanie składa się ze sztywnej podstawy (14) i elastycznej osłony (12). Pomiędzy nimi znajdują się cylindryczne elementy wykonane z elastomeru MR (<u>12</u>), na który nawinięta jest cewka (22). Materiał magnetoreologiczny jest przystosowany do zapewniania zmiany naprężenia ścinającego i lepkości (w przypadku cieczy) lub modułu sprężystości przy zginaniu (w przypadku elastomeru) w odpowiedzi na przyłożone pole magnetyczne wytwarzane przez zasilanie cewki. Cały układ wyposażony jest w czujniki i system sterowania (rysunek II.5.3.1) [150].



RYS.II.5.3.1. Schemat ilustrujący zespół pochłaniający energię uderzenia podczas wypadku [149].

Elastomery MR są stałe i mogą być stosowane w urządzeniach o regulowanej sztywności, w przeciwieństwie do płynów MR używanych w urządzeniach z regulacją lepkości [36]. W artykułach [151,152,153,154] opisane są urządzenia w których elastomery MR głównie są wykorzystywane do celów tłumienia drgań. W publikacji [155] zaprezentowano mikrosiłowniki MRE do pomp i mieszadeł, które umożliwiają realizację nowych układów mikroprzepływowych. Qi i inni [156] opisali przygotowanie różnych struktur magnetoaktywnych materiałów miękkich o programowalnym kształcie, które mogą odwracalnie odkształcać się w polu magnetycznym, w procesie drukowania 3D. Innym przykładem rozwiązania zawierającego elastomer MR, jest patent [157] należący do firmy Ford Motor Company, dotyczący regulacji sztywności elementów zawieszenia. W tym rozwiązaniu elastomer magnetoreologiczny umieszczony jest pomiędzy dwiema tulejami: wewnętrzną, połączoną z ruchomymi częściami zawieszenia i zewnętrzną, połączoną z karoserią. Dodatkową częścią układu jest wężownica umieszczona między kompozytem a wewnętrznym cylindrem. Sztywność kompozytu magnetoreologicznego regulowana jest za pomocą cewki, w której indukowane jest pole magnetyczne. Takie o rozwiązanie może zmniejszyć hałas generowany przez drgania karoserii (rysunek II.5.3.2) [150].



**RYS.II.5.3.2.** Widok perspektywiczny przedniego zawieszenia pojazdu silnikowego: (8)-przednie koło pojazdu, (10)- poprzeczny element zawieszenia, (12)-podłużny element zawieszenia, (14)-element podtrzymujący koło, (16)-element podwozia w postaci ramy pomocniczej, (18)-zmienna tuleja zawieszenia [157].

Badania przeprowadzone przez Jonsdottir i inni [63] miały na celu wprowadzenie elastomeru MR jako adaptacyjnego elementu sprężynowego, który zastąpi konwencjonalne sprężyny stalowe lub tytanowe w protezie stopy. Jak podkreślają autorzy, zaletą aktywnej konstrukcji jest umożliwienie dynamicznej adaptacji protezy kończyny do aktywności użytkownika. Jednym z bardziej kłopotliwych aspektów jest obwód magnetyczny, co ma kluczowe znaczenie dla funkcjonalności elementu MRE. Obwód magnetyczny musi być wystarczająco mocny, aby wywołać niezbędną zmianę sztywności, a jednocześnie wystarczająco lekki i kompaktowy, aby zmieścić się w konstrukcję protezy (rysunek II.5.3.3) [63].



RYS.II.5.3.3. Prototyp stopy protetycznej z elementem sprężynowym MRE [63].

Dezaki i inni [158], stworzyli kompozyt drukowany w technologii 4D na bazie elastomeru magnetoreologicznego. Jest to nowa koncepcja projektu dla elektroaktywnych kompozytowych siłowników opartych na MRE o wysokiej wydajności. Pomysł polegał na połączeniu kompozytów MRE i druku 4D (4DP - przewodzących polimerów z pamięcią kształtu). Siłowniki stworzone z 4DP i MRE mają ogromny potencjał w zastosowaniach mechanicznych i biomedycznych, np. w urządzeniach takich jak podnośniki, chwytaki itp. Badania przeprowadzone przez autorów, prawdopodobnie przyczynią się do rozwoju najnowocześniejszych technologii 4DP i odblokują potencjał w projektowaniu najnowocześniejszych inteligentnych siłowników kompozytowych, ze zdalnie sterowanymi funkcjami pamięci kształtu [158].

Elastomery magnetoreologiczne mają znacznie krótszą historię niż ciecze MR, przez co także ustępują im w ilości aplikacji przemysłowych, jednak ze względu na swoje wyjątkowe cechy, MRE przyciągają coraz większą uwagę i mają w ostatnim czasie szerokie perspektywy zastosowań. Zwiększa się liczba publikacji jak i patentów, w których opisywane są zastosowania elastomerów MR. Naukowcy nadal opracowują nowe MRE, które wykorzystują kontrolowaną sztywność, wytrzymałość i wiele innych szczególnych cech, podkreślając jednocześnie, że prawidłowy dobór właściwości materiału MR do określonego zadania może w pełni ujawnić jego potencjał użytkowy.

## 6. PODSTAWY REOMETRII

### 6.1. REOMETRY I METODY POMIAROWE

Obszar nauki dotyczący ilościowego wyznaczania właściwości reologicznych materiałów, czyli określaniem ich parametrów reologicznych, nosi nazwę **reometrii**, a przyrządem, służącym do pomiarów tych właściwości jest **reometr**. Do najważniejszych właściwości, które mogą być mierzone za pomocą reometru zaliczyć można: lepkość, sprężystość, granicę plastyczności, lepkość rozciągania, podatność na pełzanie, relaksację naprężeń, jak również parametry istotne dla procesu technologicznego takie jak: pęcznienie matrycy, pęknięcie stopu [159]. Do powszechnie używanych należą reometry kapilarne oraz obrotowe (rotacyjne). Reometry obrotowe posiadają dwa tryby pomiarowe: rotacyjny oraz oscylacyjny (rysunek II.6.1.1). Akcesoria takie jak płytki, cylindry, stożki, komory grzewcze oraz chłodzące, przystawki do badań w polu magnetycznym, umożliwiają badanie próbek w obszernym zakresie warunków pomiarowych. Reometry stanowią doskonałe narzędzie dla celów badawczych, jak również mogą posłużyć do kontroli jakości szeregu produktów [160].



RYS.II.6.1.1. Metoda pomiarowa: rotacyjna (a), oscylacyjna (b), w układzie typu stożek - płytka [160].

#### 6.1.1. Reometry kapilarne

Zasada działania reometru kapilarnego polega na przetłaczaniu badanego płynu przez długie, cylindryczne rurki o gładkiej powierzchni wewnętrznej, zwykle nazywane

kapilarami. Warunki pracy przyrządu powinny być tak dobrane, aby przepływ był ustalony, izotermiczny oraz lminarny. Przepływ płynu wymuszony jest przez sprężony gaz doprowadzony do zbiornika z płynem lub przez napędzany mechanicznie tłok poruszający się w tym zbiorniku (rysunek II.6.1.1.1). Mierząc spadek ciśnienia w rurce można obliczyć naprężenie styczne w płynie przy ściance rurki, natomiast na podstawie pomiaru objętości próbki wypływającej z kapilary w określonym czasie, można obliczyć szybkość ścinania. Następnie można wyznaczyć punkt na krzywej płynięcia. Dokonując zmiany ciśnienia w zbiorniku, wyznacza się dalsze punkty na krzywej [7].



RYS.II.6.1.1.1. Schemat budowy reometrów kapilarnych: (a) reometr gazowy, (b) reometr tłokowy [7].

Reometry te są powszechnie wykorzystywane w badaniach technologicznych własciwości cieczy jednorodnych m.in. polimerów, stopionych termoplastów, farb, lakierów czy produktów spożywczych. Ponieważ w takich reometrach do wytworzenia przepływu wykorzystuje się grawitację, każdy pomiar określa efekty, które są związane ze zmienną szybkością ścinania [161]. Reometry kapilarne posiadają wiele cennych zalet. Przede wszystkim, stosując kapilary o różnych średnicach oraz zmienne wartości ciśnienia, można uzyskać szeroki zakres pracy przyrządu. Również podczas użytkowania tego typu reometru nie ma trudności związanych z koniecznością zachowania izotermicznych warunków pomiaru, ponieważ płyn przebywa w kapilarze przez krótki okres czasu i nie dochodzi do procesu akumulacji ciepła powstającego z lepkiego rozpraszania energii. Istotne jest również to, że reometry kapilarne cechują się prostą konstrukcją w przeciwieństwie do skomplikowanych przyrządów rotacyjnych. W ostatnich latach w związku z szybkim rozwojem technik komputerowego sterowania przyrządami, reometry kapilarne są wypierane przez przyrządy rotacyjne, które mają

możliwość zaprogramowania całego procesu pomiarowego oraz komputerowej obróbki danych. Jednak reometry kapilarne są nadal trudne do zastąpienia, zwłaszcza przy badaniu właściwości reologicznych płynów silnie sprężystolepkich, jak również zawiesin gruboziarnistych [7].

#### 6.1.2. Reometry obrotowe (rotacyjne)

Reometry rotacyjne stanowią jedną z podstawowych grup urządzeń obecnie produkowanych i stosowanych do badania właściwości reologicznych materiałów. W reometrze rotacyjnym następuje ścinanie badanej próbki w szczelinie między dwoma powierzchniami, z których jedna wykonuje ruch obrotowy a druga jest nieruchoma. Zasada pomiaru polega na określeniu prędkości kątowej elementu wirującego oraz momentu skręcającego, który związany jest z tym obrotem. Podstawową zaletą tego typu urządzeń jest możliwość wykonywania w sposób ciągły pomiarów, przy danej szybkości ścinania lub naprężeniu stycznym, dla tej samej próbki i w odpowiednio długim czasie. Do innych ważnych zalet reometrów obrotowych należy zaliczyć małą, wymaganą objętość próbek badanego płynu. Możliwe jest także przeprowadzenie badań w taki sposób, aby dla tej samej próbki szybkość ścinania ulegała zmianie w sposób ciągły lub skokowo w określonych odstępach czasu [162]. Urządzenia tego typu, wyposażone są często również w przystawki pozwalające na wykonywanie pomiarów w wysokich temperaturach rzędu kilkuset stopni Celsjusza. Pozwala to wykorzystywać je do pomiaru właściwości reologicznych stopionych polimerów, a nawet metali. Istnieją również układy, które wyposażone są w kamery wizyjne, rejestrujące obrazy zachowania się płynu w szczelinach pomiarowych. Klasyczny reometr jest skonstruowany w taki sposób, że silnik o ustalonej szybkości obrotowej zapewnia określoną szybkość obrotową danego elementu pomiarowego (np. cylindra lub stożka), wyznaczając szybkość ścinania. Obroty, a więc i szybkość ścinania w takim układzie są niezależne od występującego efektu spowalniającego, czyli praktycznie od lepkości próbki. W miarę rozwoju układów sterowanych za pomocą komputera, pojawił się typ reometru rotacyjnego, w którym wielkością zadaną jest naprężenie styczne czyli moment obrotowy. Szybkość ścinania, natomiast, czyli szybkość obrotowa elementu pomiarowego zależy od lepkości płynu i jest wielkością mierzoną [7]. Najczęściej spotykane układy pomiarowe występujące w tego typu przyrządach mają postać stożka - płytki, płytki-płytki lub cylindrów współosiowych.

### 6.1.2.1. Układ pomiarowy stożek- płytka

Układ stożek - płytka składa się z wirującego stożka o promieniu R<sub>s</sub>, oraz nieruchomej płytki. Stożek wiruje ze stałą częstością obrotową natomiast ścinanie lepkiego płynu w szczelinie wywołuje moment skręcający, obciążający oś stożka [7]. Stosowane są także stożki z "obciętym" wierzchołkiem w celu uniknięcia efektu ścierania się wierzchołka stożka i płytki w razie nieprawidłowego ustawienia. Wtedy odległość pomiędzy stożkiem a płytką jest skrócona o długość "a" (rysunek II.6.1.2.1.1) [9,163].



RYS.II.6.1.2.1.1. Układ pomiarowy stożek – płytka [9,163].

Szybkości ścinania, naprężenia ścinające oraz lepkość można zdefiniować matematycznie stosując równania: II.6.1.2.1.2, II.6.1.2.1.5, II.6.1.2.1.6.

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{tg\alpha} \cdot \Omega = M \cdot \Omega \quad [s^{-1}]$$
 (II.6.1.2.1.2)

gdzie:

$$M = \frac{1}{tg\alpha} \approx \frac{1}{\alpha} \tag{II.6.1.2.1.3}$$

$$\Omega = \frac{2\pi \cdot n}{60} \tag{II.6.1.2.1.4}$$

gdzie:  $\dot{\gamma}$  - szybkość ścinania [s<sup>-1</sup>],  $\Omega$  – prędkość kątowa [rad/s], n – częstość obrotowa wirnika [min<sup>-1</sup>],  $\alpha$  – kąt stożka [rad], M – współczynnik szybkości ścinania (stała dla danego układu stożek-płytka). Naprężenie ścinające na powierzchni stożka może być wyznaczone z równania II.6.1.2.1.5.

$$\tau_c = \left(\frac{3}{2\pi R_s^3}\right) \cdot M_d = A \cdot M_d \qquad (II.6.1.2.1.5)$$

gdzie:  $\tau_c$  – naprężenie ścinające na stożku [Pa],  $R_S$  – zewnętrzny promień stożka,  $M_d$  – mierzony moment obrotowy [N·m], A – współczynnik naprężenia ścinającego (stała dla danego układu stożek-płytka).

Lepkość można wyznaczyć za pomocą równania II.6.1.2.1.6, stosowanego dla układu pomiarowego o cylindrach współosiowych:

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot \frac{A}{M} \left[ Pa \cdot s \right] \tag{II.6.1.2.1.6}$$

W danym systemie pomiarowym współczynniki A i M łączy się ze sobą za pomocą współczynnika geometrii G:

$$G = \frac{A}{M}$$
 (II.6.1.2.1.7)

Tego typu układ posiada pewne zalety, m.in. nie wymaga dużej ilości próbki, a zawiesiny mierzone są przy stałym gradiencie szybkości ścinania [10]. Natomiast zjawiskiem niekorzystnym przy stosowaniu układu stożkowo – płytkowego jest występowanie efektu Weissenberga (rysunek II.6.1.2.1.2 a). Efekt ten polega na przemieszczaniu się cieczy lepkosprężystej (wbrew sile odśrodkowej i sile grawitacji) do góry po mieszadle, wykonującym ruch obrotowy. Obrót wirnika powoduje nie tylko ścinanie wzdłuż koncentrycznych warstw, ale również powstawanie dodatkowych naprężeń normalnych, prostopadłych do naprężeń ścinających. W wyniku tego powstaje siła, próbująca oddzielić stożek od płytki lub dwie równoległe płytki. Natomiast ciecz newtonowska wskutek sił odśrodkowych jest odrzucana i gromadzi się na ściankach naczynia (rysunek II.6.1.2.1.2 b) [9].



RYS.II.6.1.2.1.2. Efekt Weissenberga (a) ciecz lepkosprężysta, b) ciecz newtonowska.

Układy typu stożek – płytka najczęściej służą do badania cieczy o umiarkowanych i dość wysokich lepkościach. W cieczach o małych wartościach lepkości lepsze wyniki pomiarowe uzyskuje się stosując reometry o układzie cylindrów współosiowych [9,163].

### 6.1.2.2. Układ pomiarowy płytka- płytka

Układ pomiarowy płytka – płytka stosowany jest zamiennie z układem stożek – płytka jeśli mierzone próbki zawierają większe cząsteczki wypełniacza. W układzie tym ruchoma płytka o promieniu R<sub>p</sub> znajduje się w odległości h od drugiej, która jest nieruchoma (rysunek II.6.1.2.2.1). Wysokość szczeliny h powinna być co najmniej 3 razy większa niż największy rozmiar cząsteczki, jednak nie powinna być ona mniejsza od 0,3 mm, ani większa niż 3 mm. Inne odległości mogą powodować błędy pomiarów, które są związane z naturą próbki [9,163].



RYS.II.6.1.2.2.1. Układ pomiarowy płytka – płytka [9,163].

Szybkość ścinania dla tego układu wyrażona jest wzorem II.6.1.2.2.1.

$$\dot{\gamma} = M \cdot \Omega \quad \left[s^{-1}\right] \tag{II.6.1.2.2.1}$$

gdzie:

$$M = \frac{R_p}{h}$$
(II.6.1.2.2.2)

$$\Omega = \frac{2\pi \cdot n}{60} \tag{II.6.1.2.2.3}$$

gdzie: M – współczynnik geometryczny,  $R_{p}$ - promień płytki [m], h – wysokość szczeliny między płytkami [m], n – prędkość obrotów wirnika [min<sup>-1</sup>]

Naprężenie ścinające  $\tau$  jest wyrażone iloczynem momentu skręcającego  $M_d$  oraz współczynnika geometrii A:

$$\tau = A \cdot M_d \quad [Pa] \tag{II.6.1.2.2.4}$$

gdzie:

$$A = \frac{2\pi}{\pi \cdot R^3}$$
(II.6.1.2.2.5)

Układ pomiarowy składający się z dwóch równoległych płytek posiada szereg zalet, m.in. łatwe napełnianie przestrzeni między płytkami, nawet w przypadku bardzo lepkich cieczy. Szybkość ścinania można zmieniać nie tylko przez zmianę częstości obrotów, ale zmieniając odległości między płytkami, co wiąże się z możliwością uzyskiwania szerokiego zakresu szybkości ścinania dla jednej serii pomiarowej. Można

także w prosty sposób określić poślizg na ściance układu pomiarowego przez wykonanie pomiarów dla dwóch wysokości szczeliny między płytkami. Tego typu geometria pomiarowa stosowana jest najczęściej w przypadku badania właściwości płynów wysokolepkich i stopionych polimerów [7].

#### 6.1.2.3. Reometry o współosiowych cylindrach

Schemat układu pomiarowego o współosiowych cylindrach przedstawiono na rysunku II.6.1.2.3.1. Układ ten składa się cylindra wewnętrznego o promieniu  $R_i$  i cylindra zewnętrznego o promieniu  $R_a$ . Cylinder wewnętrzny wiruje z prędkością kątową  $\Omega$  i z taką samą prędkością porusza się warstwa płynu przylegająca do jego powierzchni. Natomiast ciecz przylegająca do powierzchni nieruchomego cylindra zewnętrznego pozostaje także nieruchoma. Możliwy jest też układ odwrotny: nieruchomy cylinder wewnętrzny i wirujący cylinder zewnętrzny. Przy prędkości kątowej cylindra zewnętrznego nie przekraczającej pewnej wartości krytycznej, płyn w szczelinie, znajdujący się między cylindrami poddawany jest ścinaniu obrotowemu. Występujące tu zjawisko laminarnego ruchu warstewek płynu względem wspólnej osi obrotów nosi nazwę przepływu Couette'a [7,162].



RYS.II.6.1.2.3.1. Układ pomiarowy z cylindrami współosiowymi [9].

Szybkość ścinania na cylindrze wewnętrznym wyrażona jest równaniem II.6.1.2.3.1:

$$\dot{\gamma}_i = 2\Omega \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2}$$
 (II.6.1.2.3.1)

gdzie:

$$\Omega = \frac{2\pi \cdot n}{60} \tag{II.6.1.2.3.2}$$

Wprowadzając iloraz promieni δ

$$\delta = \frac{R_a}{R_i} \tag{II.6.1.2.3.3}$$

można określić szybkość ścinania dla współrzędnej radialnej r $(\dot{\gamma}_r)$ , równanie II.6.1.2.3.4.

$$\dot{\gamma}_r = \left(\frac{1+\delta^2}{\delta^2 - 1}\right) \cdot \Omega = M \cdot \Omega \tag{II.6.1.2.3.4}$$

gdzie:  $\dot{\gamma}_i$  - szybkość ścinania dla promienia wirnika R<sub>i</sub> [s<sup>-1</sup>],  $\dot{\gamma}_r$  - szybkość ścinania dla współrzędnej radialnej r [s<sup>-1</sup>],  $\delta$  – iloraz promieni,  $\Omega$  – prędkość kątowa [ rad/s], R<sub>a</sub> – promień naczynia [m], R<sub>i</sub> – promień wirnika [m], n – częstość obrotów wirnika [min<sup>-1</sup>], M – współczynnik szybkości ścinania (współczynnik geometrii) [s<sup>-1</sup>/rad· s<sup>-1</sup>].

Naprężenie ścinające  $\tau$  wyrażone jest równaniem II.6.1.2.3.5.

$$\tau = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl} = \left(\frac{1}{2\pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl}\right) \cdot M_d$$
(II.6.1.2.3.5)

$$\tau_i = A \cdot M_d \tag{II.6.1.2.3.6}$$

$$\tau_a = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl} \tag{II.6.1.2.3.7}$$

$$\tau_r = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot r^2 \cdot Cl} \tag{II.6.1.2.3.8}$$

gdzie:  $\tau_i$  – naprężenie ścinające dla promienia  $R_i$  [Pa],  $\tau_a$  – naprężenie ścinające dla promienia  $R_a$  [Pa],  $\tau_r$  – naprężenie ścinające dla współrzędnej radialnej r [Pa],  $M_d$  – mierzony moment obrotowy [N·m], L – wysokość wirnika [m], A – współczynnik kształtu [m<sup>-3</sup>] (stała dla danego układu, która określa geometrię wirnika), Cl – współczynnik korygujący moment obrotowy, uwzględniający efekty brzegowe powierzchni wirnika.

Lepkość η wyrażona jest równaniem II.6.1.2.3.9.

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot \frac{A}{M} \left[ Pa \cdot s \right] \tag{II.6.1.2.3.9}$$

Tego typu układy pomiarowe znajdują zastosowanie do pomiarów płynów o niskiej lepkości (< 10 Pa·s), zasadniczo od lepkich po lepkosprężyste (mających konsystencję wody do półstałych, takich jak np. kremy lub pasty). Przy bardzo wysokich wartościach lepkości powstają problemy przy aplikowaniu próbki, a także trudno jest wyeliminować problem z występującymi pęcherzykami powietrza w cieczy.

# 6.2. WYTYCZNE I WSKAZÓWKI DOTYCZĄCE WŁAŚCIWEGO WYBORU REOMETRU DO BADANIA OKREŚLONYCH WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH DLA DANEGO MATERIAŁU

Wybór reometru w celu wykonania określonego zadania jest sprawą o ważnym znaczeniu, ponieważ oprócz samego pomiaru lepkości, przyrząd ten dostarcza danych ilościowych dotyczących reologii płynu. Oznacza to, że przy jego pomocy można wykonywać pomiary w pewnym zakresie szybkości ścinania. Każdy typ reometru ma określone wymogi, które należy wziąć pod uwagę podczas prowadzenia pomiarów, jak i późniejszej interpretacji wyników. Reometry wykorzystują różną konfigurację układu wywołującego przepływ, dlatego też umożliwiają pomiar różnych parametrów reologicznych [10]. Przy nabywaniu określonego sprzętu należy przede wszystkim brać pod uwagę to, jaki typ pomiarów będzie wykonywany (czy interesują nas małe, czy też duże szybkości ścinania, czy w badanych próbkach będzie występowało graniczne naprężenie styczne, czy układy będą reostabilne itp.). Istnieją jednak pewne ryzyka, związane z wyborem właściwego przyrządu. Może się okazać, że po nabyciu określonego modelu, stwierdzimy, że jest on nieprzydatny do wykonania założonego przez nas zadania i nie bedzie spełniał naszych oczekiwań lub też dokonuje sie zakupu reometru, który będzie posiadał wiele możliwości pomiarowych, ale które nie będą w pełni wykorzystywane. Wskazane jest jednak, aby reometr miał możliwie szeroki zakres pomiarowy, ponieważ wykonując pomiary w wąskim zakresie szybkości ścinania istnieje ryzyko przeoczenia bardzo istotnych właściwości reologicznych badanej próbki.

Jak już wcześniej wspomniano, obrazem właściwości reologicznych materiału np. cieczy jest krzywa płynięcia, w związku z tym konstrukcja reometru powinna pozwalać na określenie wartości naprężenia stycznego dla możliwie wielu wartości szybkości ścinania. Pomiar naprężenia tylko przy jednej wartości szybkości ścinania
wystarcza najlepszym przypadku tylko dla scharakteryzowania cieczy W newtonowskiej. Oprócz tego niemożliwe jest porównywanie płynów nienewtonowskich, opierając się tylko na pomiarze jednopunktowym, ponieważ tę samą lepkość przy danej szybkości ścinania mogą mieć układy o różnych właściwościach reologicznych jeżeli ich krzywe płynięcia przypadkowo przecinają się w tym samym punkcie. Innym problemem, na jaki napotyka się przy pomiarach reometrycznych jest dobór odpowiedniego zakresu szybkości ścinania. Wiele płynów zachowuje się jak płyny newtonowskie przy bardzo małych i bardzo dużych szybkościach ścinania, mają one natomiast lepkość zmienną w zakresie wartości pośrednich. Należy więc dążyć do uzyskania krzywej płynięcia badanego płynu w takim zakresie wartości szybkości ścinania jaki występuje w praktycznie badanym przypadku przepływu [162].

Przyrządy, które są dostępne na rynku światowym, różnią się zarówno ceną, ale także dokładnością pomiaru. Przy zakupie sprzętu, nabywca może obniżyć swoje wymagania dotyczące np. zakresu szybkości ścinania, czułości, wyposażenia w sprzęt komputerowy czy dodatkowe przystawki. Warto jest skupić się na wyborze modelu, który po pewnym czasie będzie można rozbudować, przystosowując go do indywidualnych potrzeb.

# III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## 1. ZAKRES PROWADZONYCH BADAŃ

Podstawowy zakres badań obejmował:

a) tworzenie cieczy magnetoreologicznych w zależności od:

- rodzaju i lepkości cieczy nośnej (oleju),
- rodzaju cząstek magnetycznych (ich właściwości),
- rozmiaru cząstek magnetycznych,
- rodzaju stabilizatora,
- rodzaju stosowanych dodatków,
- wartości indukcji magnetycznej B,
- kierunku działania wektora indukcji magnetycznej.

b) obserwacje mikroskopowe cząstek magnetycznych i cieczy magnetoreologicznych,

c) badania właściwości reologicznych cieczy bazowych (bez cząstek magnetycznych),

d) pomiar właściwości reologicznych cieczy magnetoreologicznych:

- badania rotacyjne (naprężenia statyczne, kontrolowane szybkością ścinania),
- badania oscylacyjne (wyznaczanie modułu sprężystości postaciowej G', modułu stratności postaciowej G'', lepkości dynamicznej η, współczynnika tłumienia (damping factor: tan δ = G''/G'),
- ocena wpływu wybranych składników cieczy na granice płynięcia,
- badania wpływu wartości indukcji pola magnetycznego na właściwości reologiczne cieczy,
- wyznaczanie charakterystyk lepkościowych,

e) wytworzenie elastomerów magnetoreologicznych w zależności od składu,

f) badanie właściwości mechanicznych elastomerów,

g) określenie wpływu składu badanych elastomerów na zmianę ich właściwości mechanicznych, wywołanych działaniem stałego pola magnetycznego.

### 2. APARATURA POMIAROWA I STANOWISKO BADAWCZE

Do pomiarów w stałym polu magnetycznym, wykorzystany został elektromagnes Lake Shore Cryotronics LS-EM-7 (rysunek III.2.1 a) znajdujący się w **Pracowni Badań Magnetostatycznych w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej UŁ**, wyposażony w zasilacz magnetyczny Lake Shore (MPS) Model 648 (rysunek III.2.1 b) oraz teslomierz Lake Shore Cryotronics F41 służący do pomiaru wartości indukcji magnetycznej (rysunek III.2.1 c).



**RYS.III.2.1.** Elektromagnes Lake Shore Cryotronics LS-EM-7 (a), zasilacz magnetyczny Lake Shore (MPS) Model 648 (b), teslomierz Lake Shore Cryotronics F41wykorzystywany do pomiaru indukcji magnetycznej (c).

Zdjęcia mikroskopowe wykonywano za pomocą mikroskopu biologicznego OLYMPUS CX 41. Mikroskop ten służy do obserwacji próbek w polu jasnym w świetle przechodzącym. Wyposażony jest w nowoczesne obiektywy UIS2, zapewniające szerokie pole widzenia (FN20), wysoki kontrast i ostrość obrazu (rysunek III.2.2).



RYS.III.2.2. Mikroskop OLYMPUS CX 41.

Badania reologiczne przeprowadzono dzięki współpracy badawczej z Katedrą Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Do badań wykorzystano reometr rotacyjny Physica MCR 301 firmy Anton Paar, który wyposażony był dodatkowo w komorę badawczą MRD 180, umożliwiającą prowadzenie pomiarów w polu magnetycznym (rysunek III.2.3).





RYS. III.2.3. Reometr rotacyjny MCR 301 (a), komora badawcza MRD 180 (b) [164].

Urządzenie to pozwala na przeprowadzenie szczegółowych badań właściwości reologicznych od cieczy o niskich lepkościach do ciał stałych. Jego najważniejszym elementem jest głowica napędowo – pomiarowa, wraz z silnikiem synchronicznym z

magnesami trwałymi, umożliwiającymi uzyskanie prędkości obrotowej w zakresie 10<sup>-7</sup> do 3000 [obr/min]. Głowica pomiarowa zaopatrzona jest w układ pomiaru siły osiowej o zakresie pomiarowym  $\pm$  50 [N] i rozdzielczości 0,002 [N]. Pomiar siły odbywa się przy pomocy sondy pojemnościowej, która zainstalowana jest wewnątrz łożyska powietrznego (patent US 6,167,752). Reometr wyposażony jest dodatkowo w komorę badawcza (MRD-180), umożliwiajaca przeprowadzenie pomiarów W polu magnetycznym z wykorzystaniem układu typu płytka – płytka o średnicy górnej płytki obrotowej 20 [mm]. Wysokość szczeliny pomiarowej pomiędzy płytkami regulowana jest z dokładnością ± 1 [µm]. Dolną część układu stanowi sterowany prądowo elektromagnes, służący do wytworzenia strumienia indukcji magnetycznej do około 1 [T]. Górna część układu, stanowi domknięcie obwodu magnetycznego, natomiast całość układu stabilizowana jest termicznie za pomocą płaszcza wodnego, którego temperatura ustalana jest poprzez zewnętrzny układ termostatyczny z wymuszonym obiegiem cieczy, dzięki któremu możliwe jest przeprowadzenie pomiarów w zakresie od -40 do 200 [<sup>0</sup>C] z dokładnością do  $\pm 0.5$  [<sup>0</sup>C]. Analizę danych pomiarowych wykonuje się w specjalistycznym programie Rheoplus, współpracującym z reometrem.

Część badań cieczy oraz elastomerów magnetoreologicznych prowadzono również w **Instytucie Technologii Polimerów i Barwników, Politechniki Łódzkiej**. Do badań reolgicznych wykorzystany został reometr rotacyjny Ares G2 firmy TA Instruments (rysunek III.2.4 a), wyposażony w wiodącą w branży technologię oddzielnego silnika i przetwornika (SMT), zapewniającą wysoką dokładność pomiarową w szerokim zakresie warunków testowych. Urządzenie, poddając badaną próbkę deformacjom dynamicznym (sinusoidalnym), deformacjom ze stałą prędkością ścinania lub kombinacją tych dwóch, mierzy moment obrotowy generowany przez próbkę w odpowiedzi na ścinanie. Amplituda deformacji i częstotliwości zadawane są przez operatora, podczas gdy rzeczywista deformacja próbki jest wyznaczana przez mierzone przesunięcia kątowe przetwornika momentu i motoru. Ares G2 pracuje w połączeniu z modułem zasilania, kontrolerem i oprogramowaniem TA Instrument TRIOS.



**RYS. III.2.4.** Reometr Ares G2 firmy TA Instruments (a): 1- wyświetlacz dotykowy, 2- stolik, 3- przetwornik, 4- piec z wymuszonym obiegiem powietrza, 5- motor, 6 - panel sterujący; moduł zasilania (b): 7- zasilanie pieca, 8 - zasilanie stacji Ares G2.

Badanie twardości Shore'a w skali A zostało wykonane przy użyciu twardościomierza marki Zwick-Roell (rysunek III.2.5).



RYS. III.2.5. Twardościomierz marki Zwick-Roell [186].

Do badań starzeniowych elastomerów magnetoreologicznych użyto suszarkę firmy Binder (rysunek III.2.6).



**RYS.III.2.6**. Suszarka firmy Binder.

Badania zmiany barwy po procesie starzenia termooksydacyjnego przeprowadzono za pomocą spektrofotometru firmy Konica Minolta CM-3600d (rysunek III.2.7), służącego do pomiaru współczynnika odbicia i transmitancji kolorów. Wyposażony jest w sferę integrującą o geometrii d/8° (oświetlenie/widok) - oświetla ona tę samą sferę w celu zapewnienia jednolitego kątowo pola oświetlenia. Spektrofotometr ten wykonuje pomiary w pełnym zakresie długości fal od 360-740 nm z podziałką co 10 nm przy użyciu technologii podwójnej wiązki i czujnika dwukanałowego. Urządzenie współpracuje z oprogramowaniem SpectraMagic NX.



RYS.III.2.7. Spektrofotometr firmy Konica Minolta Spectrophotometr CM-3600d [187].

Badania mikroskopowe wybranych elastomerów magnetoreologicznych przeprowadzono w **Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie**. Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta 3D FEGSEM z dodatkową kolumną jonową FIB, zintegrowanego z systemem EDAX Trident, określono morfologię powierzchni (SEM) oraz analizę składu chemicznego w mikroobszarach (EDS) (rysunek III.2.8).



RYS.III.2.8. Mikroskopu elektronowego FEI Quanta 3D FEGSEM [188].

Badania wytrzymałości na rozciąganie wybranych elastomerów magnetoreologicznych zostały wykonane w **Katedrze Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych Politechniki Lubelskiej**. Rysunek III.2.9 przedstawia maszynę do badania wytrzymałości na rozciąganie Zwick/Roell Z050, KL 0,05 z głowicą pomiarową 50 kN, prędkość modułu rozciągania: 1 mm/min, prędkość badania: 50 mm/min.



RYS.III.2.9. Maszyna do badania wytrzymałości na rozciąganie Zwick/Roell Z050 [189].

Rysunek III.2.10 przedstawia optyczny tensjometr Biolin Scientific Attension Theta Flex, znajdujący się w Zakładzie Elektroanalizy i Elektrochemii w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej UŁ, za pomocą którego wykonano pomiary kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej (SEP).



RYS.III.2.10. Tensjometr Biolin Scientific Attension Theta Flex.

## 3. WARUNKI PROWADZENIA BADAŃ

## 3.1. WYKAZ STOSOWANYCH ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH

W tabeli III.3.1.1 przedstawiony jest wykaz odczynników chemicznych stosowanych w badaniach oraz ich producenci:

TABELA III.3.1.1. Odczynniki chemiczne stosowane w badaniach.

Odczynnik chemiczny	Producent				
Gliceryna	Chempur, Piekary Śląskie, Polska				
OKS 352	OKS Spezialschmierstoffe GmbH,				
	Maisach - Gernlinden, Niemcy				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	Alfa Aesar GmbH, Kandel, Niemcy				
Fe karbonylkowe	Libra, Trzebinia, Polska				
Kwas oleinowy	Chempur, Piekary Śląskie, Polska				
SiO <sub>2</sub> (Aerosil 200)	Evonik Resource Efficiency GmbH,				
	Hanau, Niemcy				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wolem GmbH, Eschwege, Niemcy				
Grafit ekspandowany EG 290	3D Nano, Kraków, Polska				
Mg(OH) <sub>2</sub>	Acros Organics, New Jersey, USA				
Węgiel aktywny	Chempur, Piekary Śląskie, Polska				
Dekstryna żółta	Biomus, Lublin, Polska				
Celuloza mikrokrystaliczna (Avicel	Sigma-Aldrich GmbH, Steiheim,				
PH-101)	Niemcy				
Gumosil B + katalizator OL-1	Silikony Polskie, Nowa Sarzyna, Polska				
Kwas siarkowy	Chempur, Piekary Śląskie, Polska				
Wodorotlenek sodu	Chempur, Piekary Śląskie, Polska				
Aceton	Chempur, Piekary Śląskie, Polska				
Dijodometan	Sigma – Aldrich, Gillingham, UK				

### 3.2. SKŁAD ORAZ SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Tabela III.3.2.1 przedstawia skład chemiczny oraz rozmiar cząstek magnetycznych, stosowanych do wytworzenia cieczy oraz elastomerów. Tabele III.3.2.2 oraz III.3.2.3, zawierają informacje o podstawowych właściwościach cieczy nośnych.

**TABELA III.3.2.1.** Skład chemiczny oraz rozmiar cząstek proszku żelaza karbonylkowego oraz magnetytu [165].

Rodzaj cząstki	Rozmiar	Fe [%]	C [%]	S [%]	O <sub>2</sub> [%]	Gęstość nasypowa [g/ cm <sup>3</sup> ]	Gęstość względna [g/ cm <sup>3</sup> ]
Fe karbonylkowe	5-6.5 μm	99,5	0,03	0,0045	0,25	3,96	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<5 µm	98	-	-	-	-	4,8 - 5,1

TABELA III.3.2.2. Podstawowe właściwości oleju zastosowanego do wytworzenia próbek cieczy [166].

Właściwości	OKS 352
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	260
Gęstość w temp. 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,89
Temperatura krzepnięcia [°C]	ok20
Temperatura zapłonu [°C]	264
Temperatura wrzenia [°C]	245
Zakres temperatury użytkowania [°C]	-10÷250

Właściwości	Wartość
Temperatura krzepnięcia [°C]	20
Temperatura wrzenia [°C]	182
Temperatura zapłonu [°C]	160
Gęstość w temp. 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	1,26
Temperatura samozapłonu [°C]	370
Temperatura rozkładu [°C]	> 290
рН	5,5 - 8

TABELA III.3.2.3. Podstawowe właściwości gliceryny [167].

W tabelach III.3.2.4 oraz III.3.2.5 przedstawione są właściwości stosowanych stabilizatorów, natomiast w tabelach III.3.2.6, III.3.2.7, III.3.2.8, III.3.2.9, III.3.2.10 znajdują się informacje o składzie chemicznym i właściwościach używanych dodatków.

TABELA III.3.2.4. Podstawowe właściwości stabilizatora Aerosil 200 [168].

Właściwości	Wartość
Zawartość SiO <sub>2</sub> w przeliczeniu na suchą masę [%]	> 99,8
Wielkość cząstek (średnia) [nm]	12
Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g]	$200 \pm 25$
Gęstość nasypowa w oparciu o DIN EN ISO 787/11 [g/l]	ok. 50
Strata po suszeniu (2 h w 105°C) [%]	$\leq 1,5$
Strata po prażeniu 2 h przy 1000°C w przeliczeniu na sucha masę (2 h przy 105°C) [%]	$\leq 1,0$
pH (4 % -owa dyspersja wodna)	3,7 – 4,5

TABELA III.3.2.5. Właściwości kwasu oleinowego [169].

Właściwości	Wartość
Temperatura	16
krzepnięcia/topnienia [°C]	
Temperatura wrzenia [°C]	360
Temperatura zapłonu [°C]	180
Gęstość względna (20°C)	0,89
[g/cm <sup>3</sup> ]	
Lepkość (20°C) [mPa·s]	39
Rozpuszczalność w wodzie	prawie nierozpuszczalna
Temperatura samozapłonu [°C]	350

TABELA III.3.2.6. Podstawowe właściwości dekstryny żółtej [170,171].

Właściwości	Wartość
Wilgoć [mg/g]	80 - 120
Barwa wg Lovibonda	max 16
Lepkość (Ostwald) [mPa·s]	51 - 65
pH	2 - 3
Lepkość (Brookfield) po 7 dniach [mPa·s]	max 9000
Gęstość względna [ g/cm <sup>3</sup> ]	1,45
Temperatura zapłonu [°C]	187 - 190
Temperatura samozapłonu [°C]	693
Ciężar nasypowy [kg/m³]	780

Właściwości	Wartość
Zawartość węgla [%]	94
Zawartość popiołu [%]	6
Wilgoć [%]	0 - 1
рН	4 - 7
Granulacja [mm]	0,2 - 0,6
Ekspansja [ml/g]	200 - 300

#### TABELA III.3.2.7. Podstawowe właściwości grafitu ekspondowanego EG 290 [172].

TABELA III.3.2.8. Skład chemiczny oraz właściwości węgla aktywnego NORIT ® SX 2 [173].

Właściwości	Wartość
Substancje rozpuszczalne w HCl	0,6
[%]	
Straty po suszeniu (110°C) [%]	5,0
Liczba melsowa	330
Temperatura samozapłonu [°C]	> 210
Temperatura rozkładu [°C]	> 1000
Ca [%]	0,015
Cu [%]	0,0007
Fe [%]	0,015

TABELA III.3.2.9. Podstawowe właściwości tlenku glinu [174].

Właściwości	Wartość
Temperatura	2050
krzepnięcia/topnienia [°C]	
Temperatura wrzenia [°C]	2980
рН	8,5 - 10,5
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	3,97

Gęstość nasypowa [kg/m <sup>3</sup> ]	~900
Wielkość cząstek [mm]	0,063 - 0,2

TABELA	III.3.2.10.	Podstawowe	właściwości	wodorotlenku	magnezu	[175]
						L J

Właściwości	Wartość
Temperatura	>320 (powolny rozpad)
krzepnięcia/topnienia [ºC]	
Rozpuszczalność w wodzie w 20	8,75
°C [mg/dm <sup>3</sup> ]	
рН	10,5
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	2,41
Gęstość nasypowa [kg/m³]	350 - 600

Próbki do badań były przygotowywane jako ciecze tzw. bazowe, bez cząstek magnetycznych oraz próbki cieczy magnetoreologicznych o różnym składzie, różniące się rodzajem cząstek magnetycznych, rodzajem cieczy nośnych, stosowanych stabilizatorów oraz dodatków modyfikujących ich właściwości. Procedura wytworzenia cieczy polegała na: odmierzeniu odpowiednich ilości składników, wprowadzeniu cząstek magnetycznych do cieczy nośnej i dokładne wymieszanie wszystkich komponentów. Do otrzymanej w ten sposób substancji dodawano małymi porcjami stabilizator oraz tzw. dodatki. Próbki mieszano przez około 30 minut do momentu uzyskania równomiernej konsystencji. Skład próbek cieczy bazowych (bez cząstek magnetycznych), opisany jest w tabeli III.3.2.11. Szczegółowy skład wszystkich pozostałych próbek cieczy opisany jest w tabeli III.3.2.12. Zdjęcia badanych cieczy przedstawiają rysunki: III.3.2.1, III.3.2.2.

Numer		Skład próbki cieczy magnetoreologicznej				
nróhki	Ciecz nośna	Stabilizator (0.5%	Dodatek	Dodatek		
proom	CIECZ IIOSIIA	mas.)	(0.5% mas.)	(5% mas.)		
CM 01	gliceryna	kwas oleinowy	AlaOa			
	(99% mas.)	Kwas olemowy	AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		
CM 03	OKS 352	kwas oleinowy	$\Delta l_{2} \Omega_{2}$			
CIVI 05	(99% mas.)	Kwas olemowy	AI2O3	-		
CM 05	OKS 352	SiO <sub>2</sub>	A1-O-			
	(99% mas.)	(Aerosil 200)	AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		
CM 07	OKS 352	SiO <sub>2</sub>	AlaOa	grafit EG 290		
	(94% mas.)	(Aerosil 200)	AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>		
CM 08	OKS 352	SiO <sub>2</sub>	AlaOa	węgiel aktywny		
	(94% mas.)	(Aerosil 200)	A12O3	dekstryna żółta		

TABELA III.3.2.11. Skład próbek tzw. bazowych, bez zawartości cząstek magnetycznych.

TABELA III.3.2.12. Skład badanych cieczy magnetoreologicznych.

Numer	Skład próbki cieczy magnetoreologicznej					
próbki		1				
	Ciecz	Cząstki	Stabilizator	Dodatek	Inne Dodatki	
	nośna	magnetyczne	(0.5 % mas.)	(0.5 %	(5 % mas.)	
		(40 % mas.)		mas.)		
CM 1	gliceryna	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	kwas oleinowy	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	
	(59 % mas.)					
CM 2	gliceryna	Fe karbonylkowe	kwas oleinowy	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	(59 % mas.)					
CM 3	OKS 352	Fe karbonylkowe	kwas oleinowy	$Al_2O_3$	-	
	(59 % mas)					
	(3) /0 mas.)					
CM 4	OKS 352	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	kwas oleinowy	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	
	(59 % mas.)					
CM 5	OKS 352	Fe karbonvlkowe	SiO <sub>2</sub>	Al2O3	_	
	0110 332	re naroonymowe	5102	111203		
	(59 % mas.)		(Aerosil 200)			
			~ ~ ~			
<b>CM 6</b>	OKS 352	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	-	
	(59 % mas)		(Aerosil 200)			
	(0) /0 mus)		(11010511 200)			
CM 7	OKS 352	Fe karbonylkowe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	grafit EG 290	
					Mg(OH) <sub>2</sub>	
	(54 % mas.)		(Aerosil 200)			

CM 8	OKS 352	Fe karbonylkowe	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	węgiel aktywny
	(54 % mas.)		(Aerosil 200)		dekstryna żółta



RYS. III.3.2.1. Widok próbek cieczy magnetoreologicznych (CM 1 - CM 8)



RYS. III.3.2.2. Widok próbek cieczy magnetoreologicznych bez cząstek magnetycznych.

Na rysunkach od III.3.2.3 do III.3.2.6 przedstawione są zdjęcia wybranych składników i cieczy magnetoreologicznych wykonane mikroskopem biologicznym przy różnych powiększeniach.



RYS. III.3.2.3. Zdjęcia mikroskopowe cząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a) pow.10 - krotne, b) pow. 40 - krotne.



**RYS. III.3.2.4.** Zdjęcia mikroskopowe cząstek żelaza karbonylkowego: a) pow. 40 - krotne, b) Cząstki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pow. 40 - krotne.



**RYS. III.3.2.5.** Zdjęcia mikroskopowe cząstek żelaza karbonylkowego w oleju OKS 352 (cieczy nośnej): a) pow. 10 - krotne, b) pow. 40 - krotne.



**RYS. III.3.2.6.** Zdjęcia mikroskopowe cząstek magnetytu (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) w oleju OKS 352 (cieczy nośnej): a) pow. 10 - krotne, b) pow. 40 - krotne.

Do przygotowania próbek elastomerów magnetoreologicznych, jako materiał osnowy zastosowano dwuskładnikowy kauczuk silikonowy – Gumosil B, dostarczony przez firmę Silikony Polskie, który utwardza się pod wpływem katalizatora OL-1 w temperaturze pokojowej i przy wilgotności względnej powietrza min. 35%. Utwardzenie następuje w czasie 24 godz. przy zastosowaniu 3 cz. wag. katalizatora na 100 cz. wag. Gumosilu B [176]. Podstawowe właściwości Gumosilu B oraz katalizatora OL-1 zawiera tabela III.3.2.13.

Parametry	Gumosil B	Katalizator OL-1
Wygląd	lepka ciecz	ciecz
Barwa	biały	bezbarwny
Gęstość w 20°C	1,10 g/cm <sup>3</sup>	0,94 g/cm <sup>3</sup>
Lepkość w 25°C	20 000 cP	-

TABELA III.3.2.13. Właściwości kauczuku silikonowego (Gumosil B) oraz katalizatora OL-1 [176].

Jako cząsteczki magnetyczne zastosowano: proszek żelaza karbonylkowego oraz magnetytu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Niektóre próbki zawierały dodatki w postaci krzemionki koloidalnej Aerosil 200, celulozy Avicel PH-101, węgla aktywnego, wodorotlenku magnezu, grafitu EG 290 lub dekstryny żółtej. Szczegółowy skład próbek zawierają tabele III.3.2.14 oraz III.3.2.15. Zdjęcia wybranych próbek elastomerów magnetoreologicznych przedstawiają rysunki III.3.2.7 i III.3.2.8.

W celu przygotowania próbek, odważono odpowiednie ilości kauczuku silikonowego, cząstek magnetycznych oraz stosowanych dodatków. Całość wymieszano za pomocą

mieszadła mechanicznego, a następnie przystąpiono do profilowania kształtu w przygotowanych formach. Część próbek pozostawiono do spolimeryzowania w temperaturze pokojowej bez wpływu pola magnetycznego, natomiast drugą część próbek poddano procesowi polimeryzacji w stałym polu magnetycznym, o indukcji 0,5 T, przez 30 minut.

	Skład próbki elastomeru magnetoreologicznego						
Numer próbki	Substancja bazowa	Utwardzacz (3% mas.)	Cząstki magnetyczne	(% mas.)	Dodatek	(% mas.)	Indukcja magnetyczna B [T]
EM 1	Gumosil B (kauczuk silikonowy)	OL- 1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	10			0
EM 2	Gumosil B (kauczuk silikonowy)	OL- 1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	20			0
EM 3	Gumosil B (kauczuk silikonowy)	OL- 1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	30			0
EM 4	Gumosil B (kauczuk silikonowy)	OL- 1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	30			0,5
EM 5	Gumosil B (kauczuk silikonowy)	OL- 1	Fe karbonylkowe	20	SiO <sub>2</sub> (Aerosil 200)	5	0
EM 6	Gumosil B (kauczuk silikonowy)	OL- 1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	10	Celuloza (Avicel PH-101)	10	0
EM 7	Gumosil B (kauczuk silikonowy)	OL- 1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetyt)	10	Celuloza (Avicel PH-101)	10	0,5

TABELA III.3.2.14. Skład badanych elastomerów magnetoreologicznych.



RYS. III.3.2.7. Badane próbki elastomerów magnetoreologicznych.

TABELA III.3.2.15. Skł	ad badanych elastomerów	magnetoreologicznych.
	2	0 0 0

L.p	Numer próbki	Substancja bazowa	Utwardzacz (3% mas.)	Cząstki magnetyczne	(% mas.)	Doc	latek	(e ma	% 15.)	Indukcja magnetyczna B [T]
1	EM 2	Gumosil B	OL- 1	Fe					-	0
1'	EM 2'	(kauczuk silikonowy)		karbonylkowe	20					0,5
2	EM 5	Gumosil B	OL- 1	Fe		S	iO <sub>2</sub>			0
2'	EM 5'	(kauczuk silikonowy)		karbonylkowe	10	(Aero	sil 200)	1	0	0,5
3	EM 6	Gumosil B	OL- 1	Fe		Celuloza (	Avicel PH-			0
3'	EM 6'	(kauczuk silikonowy)		karbonylkowe	10	10	)1)	1	0	0,5
4	EM 8	Gumosil B	OL- 1	Fe						0
4'	EM 8'	(kauczuk silikonowy)		karbonylkowe	10	grafit EG 290	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	5	0,5
5	EM 9	Gumosil B	OL- 1	Fe						0
5'	EM 9'	(kauczuk silikonowy)		karbonylkowe	10	węgiel aktywny	dekstryna żółta	5	5	0,5



**RYS. III.3.2.8.** Widok wybranych próbek elastomerów magnetoreologicznych.

#### 3.3. METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono w Katedrze Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej. Właściwości reologiczne cieczy badano z wykorzystaniem reometrów rotacyjnych Physica MCR 301 firmy Anton Paar oraz Ares G2 firmy TA Instruments. Reometr MCR 301 wyposażony został w komorę badawczą MRD 180, pozwalającą na prowadzenie pomiarów w polu magnetycznym. Schemat komory przedstawia rysunek III.3.3.1.



**RYS. III.3.3.1** Schemat komory MRD 180. 1 - ruchoma płytka, 2 - badana ciecz, 3a - górna część obudowy, 3b - dolna część obudowy, 4 - rdzeń elektromagnesu, 5 - uzwojenie elektromagnesu, 6 - płytka nieruchoma, 7 - obwód magnetyczny [105].

Badana próbka cieczy (poz. 2) umieszczona była między płytką ruchomą (poz. 1), a płytką nieruchomą (poz. 6), wykonanych z materiałów o właściwościach paramagnetycznych. Pole magnetyczne o sterowanym natężeniu wytwarzane było w uzwojeniu elektromagnesu (poz. 5). Zastosowany zasilacz pozwalał na uzyskanie natężenia prądu w uzwojeniu elektromagnesu w zakresie 0÷5 A umożliwiając uzyskanie indukcji pola magnetycznego w zakresie od 0÷0.8 T. Obwód magnetyczny (poz.7) utworzony jest przez górną (poz.3a) oraz dolną (poz. 3b) część obudowy komory, a także rdzeń elektromagnesu. Układ pomiarowy tworzy zamkniętą przestrzeń stabilizowaną termicznie. Ciecz chłodząca, przepływająca przez elementy układu, umożliwia przeprowadzenie pomiarów w zadanej temperaturze, w zakresie od 0 do 90°C z dokładnością  $\pm$  1°C. W każdym z przeprowadzonych badań wykorzystano geometrię pomiarową typu płytka-płytka (rysunek III.3.3.4) o średnicy 20 mm. Wysokość szczeliny pomiarowej wynosiła 0,5 mm. Badaną ciecz aplikowano o objętości 175 µl z wykorzystaniem dyspensera laboratoryjnego MiniLab 201. Dokładność odmierzania zadanej objętości wynosiła  $\pm$  0,9 %. Pomiary przeprowadzono dla temperatury w komorze badawczej 20°C.



RYS. III.3.3.2. Dozowanie próbki na dolną płytkę reometru.



RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180.



RYS. III.3.3.4. Schemat układu płytka – płytka [177, 178].

Przed każdym pomiarem komora badawcza była poddawana dwukrotnej demagnetyzacji, w celu usunięcia szczątkowego namagnesowania elementów układu pomiarowego. Badania podzielono na kilka części. Pierwsza część badań dotyczyła badań własności reologicznych próbek bazowych (CM0x). Były to próbki zerowe, do których odniesiono wszelkie dalsze zmiany własności. Próbki niezawierające cząstek magnetycznych (tzw. bazowe) badano wyłącznie w warunkach braku pola magnetycznego. Dla każdej z badanych próbek wykonano co najmniej dwa powtórzenia tego samego badania. Druga część, to badania własności reologicznych próbek cieczy magnetoreologicznych, zawierających cząstki magnetyczne (CMx) bez działania pola magnetycznego. Trzecia część badań to badania właściwości reologicznych tych samych cieczy magnetoreologicznych w stałym polu magnetycznym, o różnej wartości indukcji magnetycznej.

W ramach prowadzonych badań reologicznych przeprowadzono następujące rodzaje testów:

1. Wyznaczenie krzywej płynięcia w zakresie szybkości ścinania 0-100 1/s.

 Badania wpływu indukcji pola magnetycznego w zakresie 0-770 mT (I=0-5 A) na lepkość dynamiczną i naprężenie styczne przy stałej szybkości ścinania 100 1/s.

Pierwszy typ badań miał na celu zbadanie charakteru odpowiedzi reologicznej badanych cieczy na wymuszenie ścinaniem. Badania przeprowadzono bez udziału pola magnetycznego. Drugi typ badań (tzw. "Magneto Sweep"), pozwalał na określenie wpływu wartości indukcji pola magnetycznego na właściwości reologiczne cieczy.

3. Badania oscylacyjne (dynamiczne DMA), których celem było wyznaczenie tzw. naprężeń granicznych (yield stress oraz flow stress) - parametry testu:

- odkształcenie: 0.001 do 1000 %,
- prędkość kątowa: 10 1/s,
- wartość prądu zasilającego elektromagnes: I = 0, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4, 3.6 A,
- wartości prądu odpowiadają indukcji pola magnetycznego: B = 0, 50, 100, 200, 400 lub 500 mT.

4. Badania rotacyjne z kontrolowaną szybkością ścinania (CSR) - parametry testu:

- szybkość ścinania 0.01 do 800 1/s,
- wartość prądu zasilającego elektromagnes: I=0, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4, 3.6 A.
- wartość indukcji pola magnetycznego: B = 0, 50, 100, 200, 400 lub 500 mT.

Badania dynamiczne pozwoliły na określenie właściwości próbek w warunkach niskich i bardzo niskich odkształceń i szybkości odkształceń. Dodatkowo badania DMA wykorzystano do określenia sprężystości próbek. Badania rotacyjne przeprowadzono uzyskując tym samym rozszerzenie warunków pomiarów do wyższych wartości szybkości ścinania. Próbki nie zawierające cząstek magnetycznych (CM0x) badano wyłącznie w warunkach braku pola magnetycznego (tzw. warunki zerowe). Zestawienie parametrów pomiarowych przedstawione jest w tabeli III.3.3.1.

TABELA III.3.3.1. Dane pomiarowe.

Rodzaj pomiaru	płytka - płytka
Promień płytki	20 mm
Wysokość szczeliny pomiarowej	0,5 mm
Objętość badanej próbki	175 μl
Zakres szybkości ścinania	0,01 - 800 1/s
Zakres indukcji magnetycznej	0 - 500 mT
Temperatura w komorze badawczej	20 °C

Na rysunku III.3.3.5 przedstawiono krzywą B=f(I) komory badawczej, uzyskaną w przypadku braku badanej cieczy, w zakresie zadawanego pola magnetycznego 0-5A. Dla maksymalnej wartości prądu, uzyskuje się indukcje pola magnetycznego o wartości 770 mT.



**RYS. III.3.3.5.** Krzywa magnesowania obwodu magnetycznego w głowicy badawczej dla maksymalnego prądu 5A.

Wykonane zostały również pomiary twardości elastomerów.

Pomiar twardości przeprowadzono metodą Shore'a, stosując twardościomierz typu A, zgodnie z normą PN – ISO 868, wgłębnikiem wg normy PN – 93/C04206. Oznaczanie twardości według metody Shore'a polegała na pomiarze oporu jaki stawia badana próbka podczas zagłębiania w niej iglicy o określonym kształcie i wymiarach. Opór ten mierzy się za pomocą sprężyny o znanej charakterystyce i wyraża się w umownych jednostkach twardości Shore'a A, C lub D. Twardość jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości zagłębienia iglicy. Badanie twardości Shore'a w skali A zostało wykonane na twardościomierzu marki Zwick-Roell. Badanie zostało wykonane na nienormowanych próbkach o grubości 10 mm oraz średnicy 20 mm. Dla każdej próbki zostały wykonane 3 pomiary twardości.

Próbki elastomerów zostały również poddane starzeniu termooksydacyjnemu w suszarce Binder przez okres 5 dni w temperaturze 80°C. Dokonano również pomiaru zmiany twardości badanych próbek przed i po procesie starzenia termooksydacyjnego i barwy.

Wyznaczenie zmiany barwy w układzie CIE-Lab (przestrzeń barw, która została znormalizowana przez przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową) zostało wykonane na spektrofotometrze firmy Konica Minolta Spectrophotometr cm-3600d zgodnie z normą PN-EN ISO 105 – J01. Badanie zmiany barwy zostało przeprowadzone wobec tła białego. Próbą wzorcową dla badania były próbki, które nie zostały poddane żadnemu rodzajowi starzenia. Prostokątny układ współrzędnych CIE-Lab przedstawia informacje na osiach informujących o następujących parametrach próbki:

L\* - parametr jasności – wartości mieszczą się w przedziale od 0 do (czerń ) do 100 (biel ), pomiędzy tymi wartościami zawierają się wszystkie odcienie szarości

a\* - oś czerwieni -zieleni

b\* – oś żółcieni – błękitów

Rysunek III.3.3.6 przedstawia bryłę dla modelu L\*a\*b\*.



RYS.III.3.3.6. Uproszczona ilustracja bryły barw dla przestrzeni barw L\*a\*b\* [179].

Pomiary kąta zwilżania wykonano na stanowisku badawczym składającym się z optycznego tensjometru Biolin Scientific Theta Flex, wyposażonego w wysokiej jakości optykę z aparatem o obiektywie zmiennoogniskowym x6,5 umożliwiającym charakteryzację bardzo małych kropli oraz zintegrowanego systemu komputerowego z oprogramowaniem One Attension, służącym do analizy obrazu kropli. Do badań kąta zwilżania stosowano wodę destylowaną. Krople cieczy o objętości 7 µl nanoszono manualnie na badane powierzchnie elastomerów za pomocą precyzyjnej mikrostrzykawki C205M. Pomiary wykonywano zachowując stałe odstępy czasu pomiędzy osadzaniem kropli a zrobieniem zdjęcia. Pomiar cieczą został wykonany 3 razy dla wszystkich badanych próbek.

Swobodną energię powierzchniową wyznaczono na podstawie pomiarów kątów zwilżania wody oraz dijodometanu. Ciecze nanoszono na badany materiał manualnie za pomocą precyzyjnej mikrostrzykawki, a kąty zwilżania wyznaczano poprzez analizę geometryczną zdjęcia kropli. Energię powierzchniową badanych materiałów obliczono korzystając z metody Owens'a-Wendt'a-Rabel'a-Kaelble'a (OWRK).

# 4. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

## 4.1. WYNIKI BADAŃ REOLOGICZNYCH CIECZY MAGNETOREOLOGICZNYCH

#### 4.1.1. Badania bez udziału pola magnetycznego

# 4.1.1.1. Badania właściwości reologicznych cieczy tzw. bazowych, niezawierających cząstek magnetycznych

Wytworzono pięć próbek cieczy bazowych (tabela III.3.2.11), dla których przyjęto oznaczania: CM01 - baza dla cieczy CM1 i CM2, CM03- baza dla cieczy CM3 i CM4, CM05- baza dla cieczy CM5 i CM6 oraz CM07 i CM08, stanowiące bazę dla cieczy CM7 i CM8 (tabela III.3.2.12). Próbki niezawierające cząstek magnetycznych (tzw. płynów bazowych) zostały badane w warunkach braku pola magnetycznego. Dla każdej z badanych próbek przeprowadzono co najmniej dwa powtórzenia tego samego badania. Na rysunku III.4.1.1.1 przedstawiono krzywe płynięcia badanych cieczy bazowych.



RYS.III.4.1.1.1.1. Krzywe płynięcia próbek CM0x, badania rotacyjne.

W trakcie pomiaru rotacyjnego następuje ścinanie badanej próbki o określonej objętości w szczelinie pomiędzy dwoma powierzchniami, z których jedna wykonuje ruch obrotowy, podczas gdy druga pozostaje nieruchoma. Dla wszystkich cieczy bazowych, oprócz CM08 charakter odpowiedzi na wymuszenie ścinaniem wskazuje na newtonowskie zachowanie badanych cieczy. Ciecz newtonowska to taka, która wykazuje liniową zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania. Natomiast dla próbki CM08, która w swoim składzie zawierała dekstrynę żółtą i węgiel aktywny, widoczne są znaczne wahania rejestrowanego naprężenia stycznego. Jest to związane prawdopodobnie z właściwościami dekstryny żółtej.

Na rysunku III.4.1.1.1.2 przestawiono krzywe lepkości badanych cieczy bazowych natomiast w tabeli III.4.1.1.1.1 zestawione zostały średnie wartości lepkości dynamicznej dla zakresu szybkości ścinania 10-800 s<sup>-1</sup>.



RYS.III.4.1.1.1.2. Krzywe lepkości próbek CM0x, badania rotacyjne.

L.p.	Oznaczenie próbki	Średnia lepkość dynamiczna [mPa·s] (t=20°C, SR=100-800 s <sup>-1</sup> )
1	CM01	986.00
2	CM03	609.04
3	CM05	797.18

4	CM07	1 291.52
5	CM08	1 910.47

Dla cieczy CM01, CM03, CM05 zaobserwowano dobrą liniowość charakterystyk reologicznych, natomiast dla próbek CM07, zawierających dodatek grafitu EG 290 i Mg(OH)<sub>2</sub> widoczny jest trend wskazujący na skłonność próbki do rozrzedzania ścinaniem (rysunek III.4.1.1.2). Natomiast próbka CM08 wskazuje na występowanie zaburzeń przepływu.

Najniższą średnią lepkość dynamiczną (tabela III.4.1.1.1) zaobserwowano dla próbki z olejem OKS 352 z dodatkiem kwasu oleinowego (CM03), kolejno dla oleju OKS 352 stabilizowanego krzemionką (Aerosil 200) tj. próbka CM05. Zgodnie z oczekiwaniem, próbka na bazie gliceryny (CM01) wykazała lepkość na poziomie nieco poniżej 1 Pa·s. Dwu- a nawet trzykrotnie wyższą lepkość w odniesieniu do CM03 otrzymano dla cieczy CM07 i CM08, której bazą był olej OKS 352, ale zawierały dodatkowe cząstki stałe.

Wyniki badań oscylacyjnych badanych cieczy bazowych przedstawiono na rysunku III.4.1.1.1.3. Badania oscylacyjne (dynamiczne DMA) polegają na pomiarze wielkości charakteryzujących ruch oscylacyjny elementu ruchomego takich jak: prędkość kątowa, szybkość ścinania, naprężenie styczne, będące sinusoidalną funkcją czasu pozwalającą na wyznaczenie tzw. naprężeń granicznych (yield stress oraz flow stress). Badania oscylacyjne służą do określenia sprężystości próbek. Korzystając z zasady Cox-Merz zestawiono krzywe płynięcia uzyskane z badań oscylacyjnych i rotacyjnych. Dodatkowo w miniaturce wykresu przedstawiono fragment krzywych w liniowym układzie współrzędnych. W całym zakresie szybkości ścinania próbki wykazały dobrą liniowość (widoczne wahania naprężeń w dolnym zakresie szybkości ścinania prawdopodobnie spowodowane są dokładnością pomiaru przy bardzo niskich szybkościach odkształceń). Otrzymane wyniki potwierdzają wcześniejsze obserwacje, wskazując na fakt, że badane ciecze bazowe wykazują właściwości typowe dla cieczy newtonowskich.



**RYS.III.4.1.1.1.3.** Krzywe płynięcia próbek CM0x. Linia ciągła – badania oscylacyjne, linia przerywanabadania rotacyjne.

Spośród badanych cieczy bazowych wyróżniają się próbki CM07 oraz CM08, dla których zastosowanie dwóch różnych metod badania, skutkowało istotnymi różnicami otrzymanych wyników, co jest widoczne w zakresie niskich szybkości ścinania (do około 10 s<sup>-1</sup>). W tym zakresie, w pomiarach rotacyjnych uzyskano istotnie wyższe wartości naprężeń dla wspomnianych dwóch cieczy bazowych. Różnice takie nie występują dla cieczy bez dodatków. Może to wskazywać na ułatwianie płynięcia próbek w przypadku, gdy wymuszenie ma charakter ruchów oscylacyjnych o narastającej amplitudzie.

Wyniki pomiaru modułów sprężystości (G'), (który jest miarą zdolności materiału do magazynowania energii odkształcenia) i stratności (G'') (określającego zdolność materiału do rozpraszania energii odkształcenia w cyklu deformacji) badanych cieczy bazowych przedstawiono na rysunku III.4.1.1.1.4. Moduł stratności (G'') jest w przybliżeniu stały i nie zależy od odkształcenia. Jest to spodziewane zachowanie dla typowych próbek lepkich. Dla trzech próbek CM07, CM08 i CM05 (w ograniczonym zakresie) udało się zarejestrować moduł sprężystości (G'). Najprawdopodobniej jest to wynikiem dodania krzemionki do cieczy bazowej, co mogło skutkować wytworzeniem ustalonej struktury wewnątrz cieczy. Jednak wraz ze wzrostem odkształcenia wartość tego parametru gwałtownie malała. W analizowanym zakresie wymuszeń nie zaobserwowano występowania obszaru LVE, który jest liniowym zakresem odkształceń lepkosprężystych, co wskazuje na niską stabilność struktury badanych próbek płynu bazowego. Należy zauważyć, że obserwowane wartości G' są dość niskie. W przypadku

płynu bazowego CM05, przy wartościach G' rzędu 0,2 Pa, trudno było uchwycić wartość tego parametru w całym zakresie odkształceń. Jedynie dla próbki CM08 uzyskano relatywnie wysokie wartości modułu sprężystości, zwłaszcza w zakresie małych odkształceń, co można interpretować jako efekt dodatku cząstek dekstryny.



RYS.III.4.1.1.1.4. Moduły stratności (G'') i sprężystości (G') próbek CM0x, badania oscylacyjne.

# 4.1.1.2. Badania właściwości reologicznych cieczy magnetoreologicznych, zawierających cząstki magnetyczne

Druga część badań dotyczyła cieczy, które zawierały cząstki magnetyczne w postaci magnetytu i żelaza karbonylkowego i badania odbywały się w środowisku bez działania pola magnetycznego. Wytworzono 8 próbek cieczy MR, dla których przyjęto oznaczenia od CM1 do CM8. Szczegółowy skład próbek przedstawiono w tabeli III.3.2.12.

Krzywe płynięcia badanych cieczy MR przedstawiono na rysunkach III.4.1.1.2.1 oraz III.4.1.1.2.2. O ile dla cieczy bazowych zaobserwowano zachowanie typowe dla cieczy newtonowskich, to dla wytworzonych na ich bazie cieczy MR, otrzymane krzywe płynięcia wskazują na właściwości typowe dla cieczy rozrzedzanych ścinaniem.



**RYS.III.4.1.1.2.1.** Krzywe płynięcia badanych cieczy MR, badania rotacyjne (B = 0 mT).



**RYS.III.4.1.1.2.2.** Krzywe płynięcia badanych cieczy MR, badania oscylacyjne (B = 0 mT); a) układ współrzędnych log-log, b) układ współrzędnych lin-lin.

Występują bardzo wyraźnie różnice pomiędzy cieczami CM1 i CM2, biorąc pod uwagę, że zastosowano do ich wytworzenia taką samą ciecz bazową, ale próbki różnią się między sobą zastosowanymi cząstkami magnetycznymi.

Różnice, wynikające z właściwości fizykochemicznych cząstek magnetycznych mogą stanowić podstawę do wyjaśnienia rozbieżności w wynikach badań reologicznych, a

także mają wpływ na samą postać oraz konsystencję próbek cieczy CM1 i CM2. W tym przypadku należy wziąć pod uwagę szereg czynników. Ciecz nośna w postaci gliceryny jest cieczą bardzo higroskopijną czyli pochłaniającą wodę. Poprzez łagodne utlenianie gliceryny, chociażby tlenem z powietrza, tworzy się aldehyd glicerynowy lub kwas glicerynowy. Gęstość zwiększa się z 1,26 do 1,45 g/cm<sup>3</sup>. Tlenki, a więc również magnetyt moga być katalizatorami reakcji utleniania gliceryny. Dotyczy to oczywiście wszystkich próbek z gliceryną, zarówno z magnetytem jak i żelazem karbonylkowym. Zwiększenie zawartości pochłanianej wody przez glicerynę będzie jednak miało znaczenie dla magnetytu. Magnetyt (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) jest nieorganicznym związkiem chemicznym z grupy tlenków, w którym żelazo występuje na II i III stopniu utlenienia. Jest związkiem, który jest skłonny do pochłaniania wody (w reakcji laboratoryjnego otrzymywania posiada w swojej strukturze cztery cząsteczki wody), nawet tej pochłoniętej przez glicerynę. Przesłanki literaturowe mówią, że magnetyt w środowisku gliceryny może przechodzić w hematyt (mniejsze namagnesowanie) i tlenek żelaza (następuje przejście fazowe). Oba te związki mogą z wodą tworzyć wodorotlenki żelaza na II i III stopniu utlenienia żelaza. Wodorotlenki są ciałami stałymi o gęstości ok. 3,4 g/cm<sup>3</sup>, nierozpuszczalnymi w wodzie, mogącymi dodatkowo zwiększać gęstość cieczy magnetoreologicznej. Oba te parametry powodują bardziej gęstą masę próbki CM1 i wyczuwalne tarcie między cząstkami. Próbka CM2 była mniej lepka a cząstki magnetyczne szybciej sedymentowały. Uwagę zwraca fakt, że krzywa płynięcia cieczy bazowej CM01 leży poniżej CM07 i CM08 (rysunek III.4.1.1.1.1), natomiast ciecz CM1 wytworzona na jej bazie wykazuje zdecydowanie najwyższe wartości granicy płynięcia (rysunki III.4.1.1.2.1, III.4.1.1.2.2). Próbka CM8 podobnie jak ciecz bazowa CM08, wykazuje znaczne wahania naprężeń stycznych. Zmiany te ujawniają się jedynie w przypadku badań rotacyjnych, w szczególności dla szybkości ścinania powyżej 200 s<sup>-1</sup>. Zachowanie takie wynika z obecności dekstryny żółtej w badanych próbkach. Na rysunku III.4.1.1.2.2 przedstawiono krzywe płynięcia uzyskane w wyniku badań oscylacyjnych. W zakresie do 0.1, a w przypadku cieczy CM1 do 0.01 s<sup>-1</sup>, wykres zależności naprężeń od szybkości ścinania jest badanych próbek jest liniowy.

Wykresy zależności modułu sprężystości (G') badanych cieczy MR od odkształcenia przedstawiono na rysunku III.4.1.1.2.3.



**RYS.III.4.1.1.2.3.** Wykres zależności modułu sprężystości badanych cieczy MR od odkształcenia dla B = 0.

Dla wszystkich badanych cieczy zaobserwowano występowanie tego parametru. Zakres liniowej sprężystości (LVE) badanych próbek cieczy MR, w stanie zerowym wynosił około 0.1% a nawet 1% dla próbek CM5 i CM7. Dla cieczy CM1 uzyskano wysokie wartości G' (powyżej 3800 Pa), co nie jest wartością oczekiwaną, tym bardziej, że czysta gliceryna w ogóle nie wykazuje występowania tego parametru. Podobnie dla cieczy bazowej CM01 nie zaobserwowano sprężystości próbki. Najniższe wartości G' widoczne są dla cieczy CM3 (max. 7 Pa) i CM5 (max. 14 Pa), różnica w składzie tych cieczy polegała na zastosowaniu krzemionki w próbce CM5, zamiast kwasu oleinowego (CM3), co może mieć znaczenie ze względu na formowanie się struktury wewnętrznej w cieczy bazowej zawierającej krzemionkę. Dla pozostałych próbek wartości G' wynosiły od 100 do 300 Pa.

Istnieje znacząca różnica między oddziaływaniem cząstek magnetytu i żelaza karbonylkowego a płynem bazowym. Dla wszystkich próbek z magnetytem obserwowane są znacznie niższe wartości G', które jest 20 krotnie mniejsze dla próbki CM5 vs. CM6 i CM2 vs. CM1, a nawet 34 razy mniejsze dla CM3 vs. CM4. Różnice te są mniejsze, jeśli w składzie płynu MR oprócz cząstek magnetycznych, będą dodatki w postaci węgla aktywnego, grafitu ekspandowanego, Mg(OH)<sub>2</sub>, dekstryny żółtej, (dla CM7 i CM8 moduł sprężystości jest tylko 3 razy niższy niż CM6).

Próbki o najbardziej złożonym składzie (CM7 i CM8) odznaczają się również najmniejszą stabilnością w zakresie LVE. Nawet przy odkształceniu 0,01% zauważalny
jest monotoniczny spadek G'. Wskazuje to, że dodatek grafitu i dekstryny żółtej spowodował osłabienie struktury wewnętrznej cieczy MR.

Na rysunku III.4.1.1.2.4 przedstawiono współczynniki tłumienia badanych cieczy MR (Damping factor) tj. tan $\delta = G''/G'$ . Współczynnik ten opisuje zdolność ciała lepkosprężystego do rozpraszania (tłumienia) energii. Określa on równowagę pomiędzy energią utraconą, a zmagazynowaną w trakcie procesu odkształcania.



**RYS.III.4.1.1.2.4.** Zależność współczynnika tłumienia (tan  $\delta$ ) badanych cieczy MR od odkształcenia dla B = 0.

Charakter zmian właściwości wszystkich próbek jest zbliżony. Przy niskich przeważają odkształceniach W zachowaniu badanych próbek właściwości lepkospreżyste, zmieniając się wraz ze wzrostem odkształcenia ku "idealnie" lepkim (tan  $\delta > 1$ ). Podobnie jak w przypadku wyników pomiarów modułu sprężystości, w tych wynikach pomiarów wyróżniają się ciecze CM1 jako próbki o najniższych wartościach współczynnika tłumienia, oraz CM3 i CM5, dla których wartości tego parametru były najwyższe. Można również zwrócić uwagę na próbkę CM8, dla której przy wyższych odkształceniach widoczny jest przyspieszony wzrost analizowanego parametru. Co może świadczyć o skłonności próbki do zwiększonego rozpraszania energii przy wyższych szybkościach ścinania. Ta obserwacja jest zgodna z wynikami wcześniejszych pomiarów.

Na rysunku III.4.1.1.2.5 przedstawiono wyniki badań oscylacyjnych wytworzonych cieczy MR nie poddanych działaniu pola magnetycznego (w tzw. warunkach zerowych (B = 0 mT)). Dla wszystkich badanych cieczy MR obserwowany był wyraźny zakres liniowo sprężysty (LVE). Nie było to oczekiwane zachowanie cieczy w warunkach zerowych, jednak otrzymane wyniki, wskazywały, że wszystkie badane ciecze MR wykazywały stabilne właściwości jeszcze sprężyste przed aplikacja pola magnetycznego. W warunkach zerowych wyróżniono trzy charakterystyczne grupy: Ciecz CM1, grupę cieczy MR zawierających magnetyt oraz proszek żelaza karbonylkowego. Ciecz CM1 wyróżnia się na tle wszystkich badanych cieczy wysokimi wartościami modułów sprężystości (G'  $\approx$  3800 Pa), przy czym druga w kolejności ciecz (CM6) charakteryzuje ponad 10 krotnie niższą sprężystością (G'  $\approx$  310 Pa). Wszystkie ciecze przypisane do drugiej grupy, zawierające magnetyt, mają zbliżone właściwości (G' mieści się w granicach od 80 do 310 Pa). Podobnie jak dla CM1 widoczny jest wyraźny zakres LVE oraz punkt przecięcia modułów sprężystości.



RYS.III.4.1.1.2.5. Moduły sprężystości G' i stratności G" dla próbek CMx dla B=0

Próbki wytworzone na bazie żelaza karbonylkowego, CM3 i CM5, niezależnie od dodatkowych składników, wykazywały najniższe właściwości sprężyste (G'=5–12 Pa) spośród badanych cieczy MR. Ponadto jedynie dla tych dwóch spośród wszystkich badanych cieczy wartość modułu stratności przewyższa wartość modułu sprężystości oraz nie obserwuje się punktu przecięcia krzywych G' i G''. Podstawą do wyjaśnienia takiego zachowania były właściwości fizykochemiczne cząstek magnetycznych, czyli żelaza karbonylkowego.

#### 4.1.2. Badania w stałym polu magnetycznym

# 4.1.2.1. Badania właściwości reologicznych cieczy magnetoreologicznych, zawierających cząstki magnetyczne, w stałym polu magnetycznym o różnej wartości indukcji magnetycznej

W trzeciej części badań sprawdzano własności reologiczne tych samych cieczy magnetoreologicznych, z tym, że w stałym polu magnetycznym, o różnej wartości indukcji magnetycznej. Zastosowane wartości pradu zasilajacego elektromagnes I = 0, 0.3, 0.6, 1.2, 2.4, 3.6 A, odpowiadały wartościom indukcji pola magnetycznego B = 0, 50, 100, 200, 400 lub 500 mT. Wartości progowe indukcji pola magnetycznego dobrano na podstawie przeprowadzenia wstępnych testów Magneto Sweep (liniowy wzrost indukcji pola magnetycznego w celi pomiarowej). Eksperymenty przeprowadzono na dwóch próbkach, z których jedna zawierała cząstki żelaza karbonylkowego, a druga cząstki magnetytu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Badania te pozwoliły określić zakres zmienności parametrów cieczy w szerokim zakresie zmian indukcji magnetycznej. Na rysunku III.4.1.2.1.1 przedstawiony został wynik tego badania, zielone linie określają progi indukcji pola magnetycznego wybrane do przeprowadzenia badań szczegółowych. Dla płynu na osnowie magnetytu prawie pełne nasycenie płynu osiągane jest już przy około 200 mT. Jednak w przypadku cieczy MR na osnowie żelaza karbonylkowego można zaobserwować ciągły wzrost naprężenia ścinającego ze względu na wzrost przyłożonej indukcji pola magnetycznego.



RYS. III.4.1.2.1.1. Test Magneto Sweep.

Na rysunkach III.4.1.2.1.2 zestawiono krzywe płynięcia badanych cieczy magnetoreologicznych uzyskane w środowisku działania stałego pola magnetycznego, przy różnych wartościach indukcji magnetycznej B.















**RYS.III.4.1.2.1.2.** Krzywe płynięcia badanych cieczy MR; a) B=0 mT, b) B=50 mT, c) B=100 mT, d) B=200 mT, e) B=400 mT, f) B=500 mT.

Widoczna jest istotna różnica w zachowaniu badanych cieczy ze względu na zastosowany materiał cząstek magnetycznych. Próbki wytworzone na osnowie magnetytu (CM1, CM4 i CM6), już przy indukcji pola magnetycznego B=200 mT, ulegają nasyceniu. Widoczna jest również istotna różnica pomiędzy zachowaniem próbki CM1 w stosunku do CM4 i CM6. Próbka na osnowie gliceryny (CM1) wykazuje proporcjonalnie stałe i wyższe wartości naprężenia stycznego. Widoczne na rysunku III.4.1.2.1.2 różnice w zachowaniu pomiędzy próbkami CM1 i CM2 potwierdzają wcześniejsze obserwacje oraz są zgodne z wcześniej zaproponowaną hipotezą odnośnie interakcji gliceryny z cząstkami różnego typu proszków ferromagnetycznych.

Począwszy od B=400 mT, najwyższe wartości naprężenia stycznego obserwowane są dla cieczy CM2, co mogłoby świadczyć o wyższej wartości magnetyzacji nasycenia zastosowanego proszku żelaza karbonylkowego. Hipotezę taką potwierdzają wyniki badań przedstawione na rysunkach III.4.1.2.1.3, na których zauważalne są wyższe wartości naprężenia stycznego również przy bardzo niskich szybkościach ścinania.

Należy również zwrócić uwagę na zachowanie cieczy CM7, która wyróżnia się spośród pozostałych próbek zawierających żelazo karbonylkowe tym, że obserwuje się dla niej niższe wartości naprężenia stycznego. Jest to szczególnie dobrze widoczne przy wyższych wartościach indukcji pola magnetycznego (rysunek od III.4.1.2.1.3 d do III.4.1.2.1.3 f). Takie zachowanie można wyjaśnić poprzez wpływ zastosowanego dodatku grafitu na tarcie wewnętrzne w cieczy. Dodatek grafitu spowodował zmniejszenie tarcia między cząsteczkami żelaza karbonylkowego. Wynika to z jego właściwości fizykochemicznych. Grafit użyty do próbki CM7 jest grafitem ekspandowanym EG 290, o gęstości 1,46 g/cm<sup>3</sup> (gęstość nasypowa tylko 0,64 g/cm<sup>3</sup>) i granulacji 200 – 600 µm. Gęstość jest identyczna jak żelaza karbonylkowego (1,46 g/cm<sup>3</sup>), przy granulacji 5 – 6,5  $\mu$ m. Grafit ekspandowany (zwany też peczniejącym) jest grafitem modyfikowanym na potrzeby przemysłu. Jest on wytwarzany z rudy grafitowej w procesie wzbogacania i rafinacji. Oczyszczony w ten sposób grafit jest następnie poddawany działaniu bardzo silnych utleniaczy – przekształca się suchy kwas grafitowy. Ponowne podgrzanie grafitu prowadzi do uwolnienia interkalatu, zerwania wiązań międzypłaszczyznowych i eksfoliacji kryształów grafitu. W wyniku tej przemiany, grafit ulega ekspansji objętościowej, przechodząc w miękki, elastyczny i izolacyjny materiał – tzw. ekspand grafitowy. Ekspand grafitowy posiada puszystą konsystencję (powierzchnia właściwa rzędu 100 m<sup>2</sup>/g) i jest jednym z najdelikatniejszych minerałów. Jednymi z wielu zalet grafitu ekspandowanego jest jego odporność chemiczna i samosmarność (stosowany do wytwarzania smarów). Wytwórcy smarów twierdza, że im większa granulacja grafitu ekspandowanego tym mniejszy współczynnik tarcia i lepsza wydajność smarowania. Granulacja grafitu góruje nad granulacją żelaza karbonylkowego a więc ciecz magnetoreologiczna przejmuje pewne cechy grafitu ekspandowanego, miękkiego, puszystego, elastycznego, powodującego mniejsze tarcie w cieczy.

Na rysunku III.4.1.2.1.3, zestawiono krzywe płynięcia uzyskane z badań dynamicznych. których celem było określenie właściwości wytworzonych cieczy w zakresie niskich odkształceń ze zwróceniem szczególnej uwagi na wyznaczenie naprężeń granicznych (strukturalnej granicy płynięcia - yield stress i naprężenia płynięcia - flow stress). Przyjęta metoda wyznaczania naprężeń granicznych cieczy MR ma istotny wpływ na uzyskiwane wartości, zarówno ze względu na rodzaj badania jak i fizykalny sens każdej z granic płynięcia. Zakres badań obejmował przeprowadzenie badań typu Amplitude Sweep (przemiatanie amplitudą) z kontrolowanym odkształceniem. Wartości indukcji pola magnetycznego dobrano na podstawie wcześniejszych badań, które omówiono w pracy [180]. Zasadnicza część badań została poprzedzona badaniami typu Frequency Sweep (przemiatanie częstotliwością), co było podstawą do przyjęcia stałej wartości zapewniają przeprowadzenie badań zarówno w zakresie sterowalności badanych cieczy MR, jak również w warunkach nasycenia magnetycznego.

















**RYS.III.4.1.2.1.3.** Krzywe płynięcia badanych cieczy MR- badania oscylacyjne; a) B=0 mT, b) B=50 mT, c) B=100 mT, d) B=200 mT, e) B=400 mT, f) B=500 mT.

Jak widać na rysunku III.4.1.2.1.3 w zakresie niskich wartości indukcji pola magnetycznego najwyższe wartości naprężenia zaobserwowano dla CM1 i CM2. Najprawdopodobniej ze względu na niskie szybkości ścinania oraz oscylacyjny

charakter wymuszenia, obserwowane wcześniej wahania naprężeń dla próbki CM8 oraz inne istotne różnice w zachowaniu się poszczególnych próbek, w przypadku badań dynamicznych nie zostały zarejestrowane.

Do wyznaczenia granicy plastyczności i naprężenia płynięcia badanych płynów wykorzystano eksperyment przemiatania odkształcenia (amplitudy). Test przemiatania amplitudą umożliwia ocenę stabilności mikrostruktury z podziałem na obszary liniowej i nieliniowej lepkosprężystości pod wpływem działania siły ścinającej, przy stałej częstotliwości i zmiennej amplitudzie odkształcenia. Granicę plastyczności definiuje się jako wartość naprężenia ścinającego na końcu reżimu zakresu LVE (liniowego zakresu odkształceń lepkosprężystych). W tym przypadku naprężenie to definiujemy jako punkt, w którym G ' różni się o więcej niż 5% od jego wartości niezależnej od odkształcenia w reżimie LVE [181, 182,183]. Naprężenie płynięcia definiuje się jako wartość naprężenia ścinającego w punkcie przejścia, w którym moduł sprężystości jest równy modułowi stratności (G'= G'') (rysunek III.4.1.2.1.4).



**RYS.III.4.1.2.1.4.** Przykładowy wynik pomiaru wraz z zaznaczeniem punktów charakterystycznych (koniec granicy liniowej sprężystości (LVE) oraz punkt przecięcia krzywych G' i G'' (crossover)). Na tej podstawie wyznaczono strukturalną granicę płynięcia (yield stress) oraz granicę płynięcia (flow stress).

Ze względu na właściwości dynamiczne (rysunek III.4.1.2.1.5) najbardziej złożone zachowanie reologiczne obserwowane jest dla próbki CM1 gdzie następuje wzrost wartości G' w dolnym zakresie odkształceń (do około 0.1%). Dla wszystkich pozostałych próbek widoczny jest wyraźnie zaznaczony zakres LVE wynoszący około 0.1%. Przy wyższych wartościach indukcji pola magnetycznego decydujący wpływ na badany parametr mają właściwości magnetyczne próbek zastosowanego proszku ferromagnetycznego.









**RYS.III.4.1.2.1.5.** Moduł sprężystości CMx; a) B=0 mT, b)B=50 mT, c) B=100 mT, d) B=200 mT, e) B=400 mT, f) B=500 mT.

Przykładowe wyniki uzyskiwane w przypadku działania pola magnetycznego przedstawiono na rysunku III.4.1.2.1.6. Wybrano dwa zakresy, pierwszy dla najniższej z analizowanych indukcji pola magnetycznego tj. B = 50 mT, rysunek III.4.1.2.1.6 a, oraz dla najwyższej indukcji: B=500 mT, rysunek III.4.1.2.1.6 b. W każdym przypadku uzyskano bardzo wysokie wartości modułu sprężystości, co jest związane z efektem magnetoreologicznym. Wartość G' już przy stosunkowo niskiej indukcji pola magnetycznego była rzędu 6.5–29 kPa, osiągając przy B=500 mT ponad 730 kPa.

Jeszcze w zakresie niskich wartości indukcji magnetycznej (B=50 mT) ciecz CM1 charakteryzuje najwyższym modułem sprężystości spośród wszystkich badanych próbek, natomiast przy najwyższym z analizowanych wartości indukcji magnetycznej B=500 mT) najwyższe wartości uzyskano dla cieczy CM2, tj. podobnie jak CM1 wytworzonej na bazie gliceryny, jednak zawierającej żelazo karbonylkowe. W pierwszym przypadku decydujące okazała się wysoka sprężystość próbki w stanie zerowym, natomiast przy wyższych wartościach indukcji magnetycznej przeważa wpływ właściwości magnetycznych cząstek ferromagnetycznych



RYS.III.4.1.2.1.6. Moduł sprężystości G' i moduł stratności G": a) B=50 mT, b) B=500 mT.

W kontekście modułu stratności (G'') zauważyć można znaczne nasilenie nieliniowości zmian tego parametru wraz ze wzrostem wartości zadanego pola magnetycznego. Przy czym większe wahania obserwuje się dla próbek wytworzonych z wykorzystaniem żelaza karbonylkowego. Mniejsze wahania modułu stratności (G'') obserwuje się dla próbek wytworzonych z wykorzystaniem właśnie magnetytu (CM4 i CM6). Ciecz CM7 różni się spośród pozostałych próbek zawierających żelazo karbonylkowe. Zawiera dodatek grafitu, który zmniejszał tarcie między cząsteczkami żelaza karbonylkowego. Wynikało to z własności fizykochemicznych dodanego grafitu. W celu scharakteryzowania właściwości dynamicznych badanych cieczy MR, w dalszej kolejności wyznaczono wartość współczynnika tłumienia (damping factor) tanô = G"/G', który jest miarą zdolności materiału do rozpraszania energii (tłumienia drgań). Dla celów porównawczych odczytano wartość tanô w środkowym zakresie LVE ( $\gamma$ =0.01%), zbiorcze zestawienie wyników przedstawiono na rysunku III.4.1.2.1.7. W stanie zerowym, najwyższe wartości tłumienia obserwuje się dla próbek CM3 i CM5, dla których tanô wynosi odpowiednio około 4 i nieco ponad 2.8. Wskazuje to na wyraźną przewagę występowania właściwości lepkich nad sprężystymi. Może to wskazywać, że składniki zastosowane do wytworzenia tych cieczy spowodowały wytworzenie struktury w cieczy o stosunkowo wysokim tłumieniu wewnętrznym lub o niskiej sprężystości. Są to jedyne próbki, które zawierały żelazo karbonylkowe. Dla pozostałych próbek, w warunkach zerowych, wartości tego parametru wynosiły: 0.3 dla CM1, natomiast dla próbek: CM2, CM4, CM6, CM7, CM8 były zbliżone i mieściły się w zakresie 0.6 – 0.8.



**RYS.III.4.1.2.1.7.** Współczynnik tłumienia przy LVE (gamma = 0,01%).

W przypadku aplikacji pola magnetycznego, następuje znaczne zmniejszenie wartości współczynnika tłumienia, co wynika z efektu magnetoreologicznego i związanego z nim znacznego zwiększenia wartości G'. Wartości tanδ dla wszystkich badanych próbek mieszczą się w zakresie od 0 do <0.2. Na miniaturce (rysunek III.4.1.2.1.7) pokazano

otrzymane wyniki na wykresie o przeskalowanej osi rzędnych. Niezależnie od wartości indukcji magnetycznej jakościowa zmiana współczynnika tłumienia dla wszystkich badanych próbek jest zbliżona. Próbki zawierające magnetyt (CM1, CM4, CM6) wykazują stosunkowo wysokie tłumienie, natomiast dla pozostałych próbek (zawierających żelazo karbonylkowe), widoczny jest trend (zaznaczony strzałkami), pokazujący wzrost współczynnika tłumienia w poszczególnych próbkach w zależności od stosowania poszczególnych dodatków. Najniższe wartości widoczne są dla próbki na osnowie gliceryny (CM2), później kolejno: czysty olej OKS 352 (CM3), dodatek krzemionki (próbka CM5) oraz grafitu i dekstryny, odpowiednio próbki CM7 i CM8. Przy czym dla najwyższych wartości indukcji pola magnetycznego różnice w wynikach pomiędzy CM7 i CM8 zaczynają się zacierać.

Na rysunku III.4.1.2.1.8 przedstawiono zależność strukturalnej granicy plastyczności (yield stress) w funkcji zadanej wartości indukcji pola magnetycznego. Wartości wyznaczono jako odpowiadające 5% zmianie G' w zakresie LVE. Dla wyróżnienia zakresu niskich wartości pola magnetycznego wykresy przedstawiono w układzie półlogarytmicznym (rysunek III.4.1.2.1.8 a) oraz liniowym (rysunek III.4.1.2.1.8 b).

W stanie zerowym (rysunek III.4.1.2.1.8 a) obserwuje się wyraźny podział badanych cieczy na 4 grupy; najniższe wartości naprężenia granicznego (około 0.01 Pa) – ciecze CM5 i CM7 (grupa A), ponad 10 razy wyższe wartości (około 0.11 Pa) – ciecze CM2 i CM3 (grupa B), kolejna grupa (C) wykazała następny (blisko 10 krotny) wzrost naprężenia (do około 1.05 Pa) – ciecze CM4 i CM6. Próbką o najwyższym naprężeniu płynięcia w stanie zerowym była CM1 (5.7 Pa). Przy czym próbki z grupy A i B wytworzono na osnowie żelaza karbonylkowego, natomiast C i D na osnowie magnetytu.

Próbki z magnetytem wykazują wyraźnie wyższe wartości strukturalnej granicy plastyczności (structural yield stress) jedynie w stanie zerowym. Natomiast przy wyższych wartościach indukcji pola magnetycznego (rysunek III.4.1.2.1.8 b) dla próbek z żelazem karbonylkowym, ze względu na wyższą magnetyzację nasycenia, obserwuje się wyraźnie wyższe wartości naprężeń granicznych. Widoczne jest także nasycenie wartości strukturalnej granicy plastyczności (structural yield stres) w przypadku cieczy wytworzonych na bazie magnetytu (CM1, CM4, CM6), dla których od około B = 100 mT nie obserwuje się dalszego zwiększenie granicy płynięcia.

W przypadku cieczy z żelazem karbonylkowym obserwuje się wzrost naprężenia stycznego w całym zakresie zadawanej indukcji pola magnetycznego. Wyraźnie wyróżniają się trzy grupy cieczy CM2 i CM3 o najwyższych wartościach naprężeń granicznych oraz CM5, CM7 i CM8 dla których uzyskano zbliżone wartości naprężenia granicznego. Najwyższe wartości strukturalnej granicy plastyczności (structural yield

stress) uzyskano dla próbek zawierających najmniej dodatków. Należy tutaj pokreślić, że różnice wartości tego parametru uwidaczniają się jedynie przy bardzo niskich odkształceniach i wskazują na działanie poszczególnych składników na poziomie oddziaływań cząsteczek cieczy MR.



**RYS.III.4.1.2.1.8.** Wykresy zależności strukturalnej granicy plastyczności (stuctural yield stress) od wartości indukcji magnetycznej dla próbek cieczy CMx.

Na rysunku III.4.1.2.1.9 przedstawiono wyniki pomiarów naprężenia płynięcia (flow stress). Wartość parametru wyznaczono jako punkt przecięcia G'=G''. W odróżnieniu od structural yield stress, wartość tego parametru wyznaczona jest w warunkach większych odkształceń, stąd też różnice w zachowaniu poszczególnych próbek cieczy MR są dużo mniejsze.

W stanie zerowym wyróżniono trzy grupy: A- (CM2, CM7 i CM8) o najniższym naprężeniu płynięcia (rzędu 0.05-0.2 Pa). Przy czym wyniki uzyskane dla cieczy CM3, CM5 również nakładają się na krzywe tej grupy, z tą różnicą, że dla tych dwóch cieczy, nie zarejestrowano (flow stress) w warunkach zerowych. Wszystkie te ciecze grupy A wytworzono z wykorzystaniem żelaza karbonylkowego. Pozostałe dwie grupy (B i C) obejmują ciecze na bazie magnetytu i podobnie jak w przypadku (structural yield stress) uzyskano dla nich znacznie wyższe naprężenia płynięcia przy braku pola magnetycznego.



**RYS.III.4.1.2.1.9.** Wykres zależności naprężenia płynięcia (flow stress) od wartości indukcji magnetycznej dla próbek CMx.

W zerowym polu magnetycznym widać, że wszystkie składy magnetoreologiczne różniły się wartościami granicy plastyczności, wykazując różną wytrzymałość formowanej struktury. Stwierdzono, że zawiesina magnetoreologiczna na bazie żelaza karbonylkowego wykazuje niższe wartości granicy plastyczności w porównaniu z zawiesiną wytworzoną na osnowie magnetytu. Przypisuje się to utworzeniem mniej zorganizowanej struktury o mniejszej sile interakcji. Tutaj również występowanie skupisk cząstek magnetycznych oraz agregatów obecnych w zawiesinie może wpływać na wartości granicy plastyczności. Cząstki o wysokim stopniu skupienia, które nie są równomiernie rozmieszczone, tworzyły mniej zorganizowaną strukturę w płynie nośnym. Ponadto uformowana struktura była mniej odporna na przyłożone naprężenia wzrostowe, a do zapoczątkowania płynięcia wymagana była mniejsza granica plastyczności.

Po zastosowaniu pola magnetycznego nastąpiła zmiana organizacji cząstek w płynie nośnym. Tutaj większe wartości granicy plastyczności zaobserwowano dla płynów zawierających żelazo karbonylkowe. Prawdopodobnie przyłożone pole magnetyczne spowodowało najpierw deagregację utworzonych wcześniej większych agregatów cząstek magnetycznych, a następnie cząstki pierwotne utworzyły zorganizowaną strukturę w płynie nośnym. Powyższą obserwację potwierdzają wartości naprężeń płynięcia.

## 4.2. WYNIKI BADAŃ ELASTOMERÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH

#### 4.2.1. Badania twardości

Badanie twardości Shore'a w skali A zostało wykonane na twardościomierzu marki Zwick-Roell. Badanie zostało wykonane na nienormowanych próbkach o grubości 10 mm oraz średnicy 20 mm. Dla każdej próbki zostało wykonane 3 pomiary twardości.

Skład poszczególnych próbek przedstawiony jest w tabeli III.3.2.14. Uśrednione wyniki twardości w skali Shoer'a A zawarte są w tabeli III.4.2.1.1. Rysunek III.4.2.1.1 przedstawia zmiany twardości dla wybranych próbek elastomerów.

TABELA III.4.2.1.1. Średnie wartości twardości elastomerów magnetoreologicznych.

Próbka	EM 1	EM 2	EM 3	EM 4	EM 5	EM 6
Średnia	37,95 ± 0,35	$37,04 \pm 0,01$	$35,65 \pm 0,64$	36,2 ± 0,28	36,15 ± 0,49	44,6±0,28



RYS.III.4.2.1.1. Wykres zmiany twardości elastomerów magnetoreologicznych.

Na wykresie obserwujemy, że zawartość wypełniacza w postaci magnetytu powoduje zmniejszenie twardości elastomerów: EM1, EM2, EM3. Stałe pole magnetyczne powoduje wzrost twardości przy jednakowej zawartości magnetytu: EM3, EM4, natomiast dodatek celulozy zwiększa zdecydowanie twardość przy takiej samej zawartości magnetytu EM1, EM6.

### 4.2.2. Badania procesu starzenia termooksydacyjnego

Badania polegały na tym, że próbki zostały poddane starzeniu termooksydacyjnemu w suszarce Binder przez okres 5 dni w temperaturze 80°C. Szczegółowy skład badanych próbek przedstawia tabela III.3.2.15. Zdjęcia próbek elastomerów przed i po procesie starzeniowym zawarte są w tabeli III.4.2.2.1. Wyniki badań twardości przed i po procesie starzenia przedstawione są na rysunku III.4.2.2.1.

Nazwa próbki	Przed starzeniem	Po starzeniu	Skład próbki
PR 1			Gumosil B + Fe karbonylkowe 20% B=0T
PR 2			Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + SiO <sub>2</sub> 10% B=0T
PR 3			Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + celuloza 10% B=0T
PR 4			Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + grafit + Mg(OH) <sub>2</sub> B=0T
PR 5			Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% +węgiel aktywny + dekstryna żółta B=0T
PR 1`			Gumosil B + Fe karbonylkowe 20% B=0,5 T
PR 2`			Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + SiO <sub>2</sub> 10% B=0,5 T
PR 3`			Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + celuloza 10% B=0,5T
PR 5`			Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + węgiel aktywny + dekstryna żółta B=0,5T

# TABELA III.4.2.2.1. Zdjęcia próbek elastomerów przed oraz po starzeniu.



RYS.III.4.2.2.1. Wyniki badań twardości Shoer'a elastomerów przed i po starzeniu.

Dla próbki PR1', elastomeru otrzymanego w stałym polu magnetycznym, można zaobserwować, że zawartość wypełniacza w postaci żelaza karbonylkowego powoduje wzrost twardości po starzeniu. Dla próbki PR2' (również wytworzonej w stałym polu magnetycznym) po procesie starzenia nastąpiło obniżenie twardości, natomiast w przypadku próbki PR2 przed starzeniem stałe pole magnetyczne spowodowało wzrost twardości. Próbka PR3, dla której zastosowano dodatek w postaci celulozy, przed starzeniem wykazuje wzrost twardości, natomiast spadek twardości nastąpił dla próbki PR3' otrzymanej w stałym polu magnetycznym.

#### 4.2.3. Badania zmiany barwy

Oznaczenie zmiany barwy poszczególnych próbek elastomerów magnetoreologicznych zostało wykonane na spektrofotometrze firmy Konica Minolta Spectrophotometr cm-3600d zgodnie z normą PN-EN ISO 105 – J01. Wartości zmiany zabarwienia przedstawione w układzie CIE - Lab (przestrzeń barw) zestawiono w tabeli III.4.2.3.1 oraz zobrazowano na rysunku III.4.2.3.1.

Nazwa	dE*ab(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	dL*(D65)	da*(D65)	db*(D65)
próbki							
<b>PR 1</b>	0,275	30,97	-0,13	-0,25	0,09	0,00	-0,28
PR 2	0,625	30,68	-0,13	-0,45	0,27	0,05	0,03
PR 3	0,280	29,92	-0,18	-0,48	-0,31	-0,04	-0,19
PR 4	0,700	30,55	-0,21	-0,56	0,7	0,04	-0,04
PR 5	0,250	28,03	-0,18	-0,21	0,26	-0,1	-0,02
PR 1`	0,935	31,35	-0,1	-0,21	5,68	0,22	1,55
PR 2`	0,200	32,16	-0,17	-0,24	-0,07	-0,07	0,18
PR 3`	4,800	22,99	0,27	-0,97	-7,59	0,06	-1,29
PR 5`	1,205	28,01	-018	-0,51	0,89	-0,32	-0,86

**TABELA III.4.2.3.1**. Zmiany zabarwienia elastomerów magnetoreologicznych po procesie starzeniowym.

Badanie zmiany barwy zostało przeprowadzone wobec tła białego. Próbą wzorcową dla badania były próbki, które nie zostały poddane żadnemu rodzajowi starzenia. Prostokątny układ współrzędnych CIE-Lab przedstawia informacje na osiach informujących o następujących parametrach próbki:

• L\* - parametr jasności – wartości mieszczą się w przedziale od 0 do (czerń ) do 100 (biel ), pomiędzy tymi wartościami zawierają się wszystkie odcienie szarości

- a\* oś czerwieni –zieleni
- b\* oś żółcieni błękitów

Wartość dE\*ab (wyrażona wzorem III.4.2.3.1) określa wielkość różnicy kolorów czyli jak bardzo kolory się różnią ale nie informuje na czym polega różnica oraz nie wskazuje na kierunek tej różnicy.

$$dE^*ab = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
(III.4.2.3.1)



RYS.III.4.2.3.1. Wyniki zmiany zabarwienia dla elastomerów po procesie starzenia termooksydacyjnego.

Na rysunku III.4.2.3.1 widoczna jest różnica w kolorach dla próbek PR3 i PR3', spowodowana dodatkiem celulozy, a także zwiększona różnica kolorów w przypadku próbki PR1' dla elastomerów otrzymanych w stałym polu magnetycznym. Również dodatki w postaci węgla aktywnego oraz dekstryny wpłynęły na zmianę kolorów po procesie starzenia termooksydacyjnego.

#### 4.2.4. Badania nasiąkliwości

Nasiąkliwość opisuje zdolność pochłaniania wody przez określony materiał i wyraża maksymalne nasycenie wodą dla tego materiału. Nasiąkliwość oznaczana jest zazwyczaj w sposób wagowy, jako stosunek masy wody pochłoniętej przez badany materiał, do masy w stanie suchym. Zależność tą przedstawia wzór III.4.2.4.1:

$$n_w = \frac{m_n - m}{m} \cdot 100\%$$
(III.4.2.4.1)

gdzie: m<sub>n</sub> – masa próbki nasyconej wodą destylowaną [g], m – masa suchej próbki [g]. Próbki elastomerów magnetoreologicznych zostały pocięte na mniejsze części, a następnie zważone na wadze analitycznej. Po zważeniu zanurzono je w całości w szklanym krystalizatorze, wypełnionym wodą destylowaną i zostawiono na czas 24 godzin. Po tym czasie, próbki suszono w temperaturze pokojowej przez 30 minut. W dalszej kolejności zważono każdą z próbek na wadze analitycznej i obliczono maksymalne nasycenie wodą stosując wzór III.4.2.4.1. Tabele III.4.2.4.1 oraz III.4.2.4.2 przedstawiają wyniki nasiąkliwości poszczególnych elastomerów.

**TABELA III.4.2.4.1**. Nasiąkliwość elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B), przy B=0 T.

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki przed [g]	Masa próbki po [g]	Nasiąkliwość [%]
EM 0 (I)	Gumosil B	6,4239	6,4471	0,3621±0,0027
EM 1 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	6,9805	7,0136	0,4741 ±0,0033
EM 2 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	5,9788	6,0078	0,4850±0,0044
EM 3 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	2,2663	2,2879	0,9530±0,0222
EM 6 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% + celuloza 10%	7,3551	7,4267	0,9734 ±0,0346
EM 06 (I)	Gumosil B+ celuloza 10%	22,2650	22,4084	0,6443±0,0014
EM 2 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	10,9656	10,9959	0,2766±0,0021
EM 6 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + celuloza 10%	7,6845	7,7193	0,4528±0,0767
EM 8 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + grafit + Mg(OH) <sub>2</sub>	7,5446	7,5713	0,3547±0,0031
EM 9 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + wegiel aktywny + dekstryna żółta	13,1737	13,2356	0,4701±0,0009



RYS.III.4.2.4.1. Wyniki nasiąkliwości wodą elastomerów przy B=0T.

TABELA	III.4.2.4.2.	Nasiąkliwość	elastomerów	na osnowie	kauczuku	silikonowego	(Gumosil )	B), przy
B=0,5 T.								

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki przed [g]	Masa próbki po [g]	Nasiąkliwość [%]
EM 1' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	4,6113	4,6333	0,4770±0,0058
EM 2' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	5,9910	6,0181	0,4523±0,0017
EM 4 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	3,5725	3,5936	0,5906±0,0099
EM 7 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (10%) + celuloza (10%)	4,1406	4,1924	1,2510±0,0065
EM 06' (I)	Gumosil B+ celuloza (10%)	7,9478	8,0057	0,7289±0,0017
EM 2' (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	9,1104	9,1266	0,1778±0,0019



RYS.III.4.2.4.2. Wyniki nasiąkliwości wodą elastomerów przy B=0,5T.

#### 4.2.5. Badania odporności chemicznej

Do przeprowadzenia badań odporności chemicznej przygotowano następujące odczynniki chemiczne:

- kwas siarkowy (VI) o stężeniu 0,01 mol/dm<sup>3</sup>,
- wodorotlenek sodu o stężeniu 0,05 mol/dm<sup>3</sup>,
- aceton.

Odporność chemiczną wyznacza się z poniższego wzoru (III.4.2.5.1):

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \tag{III.4.2.5.1}$$

gdzie:

- m1 masa próbki nasyconej wodą destylowaną [g],
- m2 masa próbki po zanurzeniu w roztworze [g],
- ∆m oznacza ubytek masy spowodowany działaniem odczynnika chemicznego [%].

Przygotowane próbki elastomerów magnetoreologicznych umieszczono w krystalizatorze wypełnionym wodą destylowaną, na czas 24 godzin tak, aby były w

całości zanurzone. Po tym czasie próbki wyjęto z wody, suszono na bibule przez 15 minut, a następnie próbki zważono otrzymując masę  $m_1$ . Dalszy etap polegał na umieszczeniu próbek w krystalizatorze wypełnionym określonym odczynnikiem chemicznym na czas 1 godziny. Następnie po opłukaniu wodą destylowaną i wysuszeniu tworzyw przez 15 minut, zważono próbki, otrzymując masę  $m_2$ . W tabelach od III.4.2.5.1 do III.4.2.5.6 przedstawiono wyniki odporności chemicznej, poszczególnych elastomerów na kwas, zasadę oraz aceton.

**TABELA III.4.2.5.1.** Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B) na kwas siarkowy (VI), dla B=0 T.

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki nasyconej wodą [g]	Masa próbki po zanurzeniu w roztworze [g]	Średnia z względnego ubytku masy [%]
EM 0 (I)	Gumosil B	8,2244	8,1956	$0,3502 \pm 0,0085$
EM 1 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	8,1981	8,1572	0,4989±0,0212
EM 2 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	6,8518	6,8283	0,3430±0,0096
EM 3 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	7,0945	7,0977	-0,0451±0,0200
EM 6 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% + celuloza 10%	7,3439	7,3150	0,3935±0,0056
EM 06 (I)	Gumosil B+ celuloza 10%	6,3472	6,2732	1,1659±0,5448
EM 2 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	6,6779	6,6773	0,0090±0,0088
EM 6 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + celuloza 10%	8,5935	8,6668	-0,8530±0,0007
EM 8 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + grafit + Mg(OH) <sub>2</sub>	9,8518	9,8452	0,0670±0,0027
EM 9 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + wegiel aktywny + dekstryna żółta	8,1949	8,1912	0,0451±0,0021

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki nasyconej wodą [g]	Masa próbki po zanurzeniu w roztworze [g]	Średnia z względnego ubytku masy [%]
EM 1' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	1,2965	1,2905	0,4628±0,0346
EM 2' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	2,9225	2,9152	0,2498±0,0137
EM 4 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	1,9798	1,9702	0,4849±0,0029
EM 7 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (10%) + celuloza (10%)	2,1263	2,2244	-4,6136±0,0084
EM 06' (I)	Gumosil B+ celuloza (10%)	5,8719	5,8511	0,3542±0,0049
EM 2' (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	1,2411	1,2403	0,0645±0,0279

**TABELA III.4.2.5.2.** Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B) na kwas siarkowy (VI), przy B= 0,5 T.

**TABELA III.4.2.5.3.** Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B) na wodorotlenek sodu, przy B = 0 T.

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki nasyconej wodą [g]	Masa próbki po zanurzeniu w roztworze [g]	Średnia z względnego ubytku masy [%]
EM 0 (I)	Gumosil B	5,7647	5,7676	-0,0503±0,2475
EM 1 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	8,6786	8,6762	0,0277±0,0106
EM 2 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	6,2504	6,2355	0,2384±0,0042
EM 3 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	7,9658	7,9653	0,0063±0,0026
<b>EM 6 (I)</b>	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% + celuloza 10%	6,5712	6,5639	0,1111±0,0023
EM 06 (I)	Gumosil B+ celuloza 10%	2,7207	2,7281	-0,2720±0,0194

EM 2 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	7,5900	7,5885	0,0198±0,0023
EM 6 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + celuloza 10%	7,2519	7,2442	0,1062±0,0036
EM 8 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + grafit + Mg(OH) <sub>2</sub>	7,1904	7,1849	0,0765±0,0027
EM 9 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + wegiel aktywny + dekstryna żółta	8,5476	8,5438	0,0445±0,0021

**TABELA III.4.2.5.4.** Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B) na wodorotlenek sodu, przy B = 0,5 T.

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki nasyconej wodą [g]	Masa próbki po zanurzeniu w roztworze [g]	Średnia z względnego ubytku masy [%]
EM 1' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	3,5211	3,5137	0,2102±0,0118
EM 2' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	3,5992	3,5953	0,1084±0,0158
EM 4 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	3,9144	3,9097	0,1201±0,0039
EM 7 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (10%) + celuloza (10%)	4,9836	4,9661	0,3512±0,0103
EM 06' (I)	Gumosil B+ celuloza (10%)	2,9974	2,9931	0,1435±0,0038
EM 2' (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	0,8294	0,8300	-0,0723±0,0423

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki nasyconej wodą [g]	Masa próbki po zanurzeniu w roztworze [g]	Średnia z względnego ubytku masy [%]
EM 0 (I)	Gumosil B	8,6957	8,7620	-0,7624±0,0041
EM 1 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	10,3193	10,4578	-1,3421±0,0031
EM 2 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	9,0864	9,2024	-1,2766±0,0146
EM 3 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	9,5821	9,6751	-0,9706±0,0047
EM 6 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% + celuloza 10%	6,7228	6,8384	-1,7195±0,0050
EM 06 (I)	Gumosil B+ celuloza 10%	20,751	21,0509	-1,4452±0,0049
EM 2 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	7,5193	7,5819	-0,8325±0,0063
EM 6 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + celuloza 10%	7,8595	7,9446	-1,0828±0,0060
EM 8 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + grafit + Mg(OH) <sub>2</sub>	3,397	3,4297	-0,9626±0,1819
EM 9 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + wegiel aktywny + dekstryna żółta	4,3644	4,3874	-0,5270±0,0057

**TABELA III.4.2.5.5.** Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B) na aceton, przy B = 0 T.

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki nasyconej wodą [g]	Masa próbki po zanurzeniu w roztworze [g]	Średnia z względnego ubytku masy [%]
EM 1' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	6,1223	6,1966	-1,2136±0,0034
EM 2' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	5,9718	6,0650	-1,5607±0,0016
EM 4 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	3,0853	3,1099	-0,7973±0,0160
EM 7 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (10%) + celuloza (10%)	5,4792	5,5773	-1,7904±0,0036
EM 06' (I)	Gumosil B+ celuloza (10%)	4,1656	4,2048	-0,9410±0,0104
EM 2' (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	0,8386	0,8435	-0,5843±0,0301

**TABELA III.4.2.5.6.** Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B) na aceton, przy B = 0.5 T.

#### 4.2.6. Badania mrozoodporności

Pod wpływem działania ujemnej temperatury woda podczas zamarzania zwiększa swoją objętość wywołując wzrost naprężeń, które mogą powodować uszkodzenia danego materiału. Ubytek masy badanego materiału jest miarą mrozoodporności, którą można obliczyć ze wzoru III.4.2.6.1:

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \tag{III.4.2.6.1}$$

gdzie:

m1 - masa wysuszonej próbki, przygotowanej do badania [g],

m2-masa próbki wysuszonej, po zakończeniu badania [g].

W pierwszym etapie badania zważono próbki na wadze analitycznej, następnie umieszczono je w krystalizatorze i zanurzono w wodzie destylowanej na czas 24 godzin. Po tym czasie próbki umieszczono na bibule, pozostawiając do wyschnięcia na czas 30 minut. W następnym etapie umieszczono je w zamrażalniku, w temperaturze - 20 °C na kolejne 24 godziny. Po wyjęciu próbek z zamrażalnika, umieszczono je w krystalizatorze wypełnionym wodą i zostawiono na dalsze 24 godziny. Po tym czasie próbki suszono w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Ostatni etap polegał na zważeniu wysuszonych próbek i obliczeniu ubytku masy stosując wzór III.4.2.6.1. Wyniki mrozoodporności przedstawiono w tabelach III.4.2.6.1 oraz III.4.2.6.2.

TABELA	III.4.2.6.1.	Mrozoodporność	dla	elastomerów	na	osnowie	kauczuku	silikonowego	(Gumosil
B), przy B	= 0 T.								

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki	Masa próbki	Mrozoodporność	
		przed [g]	po [g]	[%]	
EM 0 (I)	Gumosil B	6,4384	6,4275	0,16930±0,0006	
EM 1 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	7,0015	6,9857	0,22567±0,0066	
EM 2 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	5,9962 5,9920		0,07004±0,0017	
EM 3 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	2,2791	2,2712	0,34663±0,0110	
EM 6 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10% + celuloza 10%	7,4062 7,3795		0,36051±0,0034	
EM 06 (I)	Gumosil B+ celuloza 10%	22,3762	22,3217	0,24356±0,0009	
EM 2 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	10,9822	10,9720	0,09288±0,0011	
ЕМ 6 (П)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + celuloza 10%	7,7106	7,6969	0,17768±0,0020	
EM 8 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + grafit + Mg(OH) <sub>2</sub>	7,5446	7,5573	0,09650±0,0031	
ЕМ 9 (П)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + wegiel aktywny + dekstryna żółta	13,2145	13,1894	0,18994±0,0002	



RYS.III.4.2.6.1. Wykres przedstawiający mrozoodporność elastomerów przy B=0T.

**TABELA III.4.2.6.2.** Mrozoodporność dla elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B), przy B = 0,5 T.

Nr próbki	Elastomer	Masa próbki Masa próbki po		Mrozoodporność	
		przed [g]	[g]	[%]	
EM 1' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 10%	4,6269	4,6134	0,29177±0,0054	
EM 2' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 20%	6,0107	5,9825	0,46916±0,0051	
EM 4 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 30%	3,5849	3,5745	0,29567±0,0161	
EM 7 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (10%) + celuloza (10%)	4,1769	4,1543	0,53869±0,0060	
EM 06' (I)	Gumosil B+ celuloza (10%)	7,9900	7,9681	0,27409±0,0019	
EM 2' (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	9,1221	9,1144	0,08441±0,0017	



RYS.III.4.2.6.2. Wykres przedstawiający mrozoodporność elastomerów przy B=0,5T.

### 4.2.7. Badania wytrzymałości mechanicznej

Badania wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono w **Katedrze Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych Politechniki Lubelskiej** za pomocą maszyny niemieckiej firmy Zwick/Roell Z050, KL 0,05, stosując głowicę pomiarową 50 kN według normy badawczej ISO PN-EN 527-2. Siła wstępna wynosiła 0,03 MPa, prędkość modułu rozciągania wynosiła 1mm/min., prędkość badania wynosiła 50 mm/min. Badania polegały na tym, że próbki o wymiarach 8 x 5 x 0,5 cm rozciągano siłą F prostopadłą do wektora indukcji magnetycznej B, który działał na próbkę podczas polimeryzacji (1), oraz równolegle (2).

Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie dla wybranych elastomerów przedstawia tabela III.4.2.7.1.

Nr próbki	Skład	σ <sub>m</sub> 1 [MPa]	σ <sub>m</sub> 2 [MPa]	<b>Е</b> т 1 [%]	<b>Е</b> т 2 [%]
EM 2 (B=0T)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	0,353	0,355	35	25
EM 2' (B=0,5T)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 20%	0,476	0,313	27	20

TABELA III.4.2.7.1. Wyniki badań wytrzymałościowych dla wybranych elastomerów.

 $\sigma_m$  [MPa] – wytrzymałość doraźna

ε<sub>m</sub> [%] – wydłużenie przy rozciąganiu (odkształcenie)

F [N] – siła rozciągająca



**RYS.III.4.2.7.1.** Rysunek przedstawiający rozkład wektora siły rozciągającej prostopadłej do wektora indukcji magnetycznej B (1), równoległej do wektora indukcji magnetycznej B (2).

Stałe pole magnetyczne powodowało, że materiał stawał się anizotropowy.

#### 4.2.8. Badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe wybranych próbek elastomerów zostały wykonane w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej (PAN Kraków).

Określono morfologię powierzchni (SEM) oraz wykonano analizę składu chemicznego w mikroobszarach (EDS). Do badań tych zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy FEI Quanta 3D FEGSEM z dodatkową kolumną jonową FIB, zintegrowany z systemem EDAX Trident. Mikrofotografie zostały zarejestrowane wykorzystując obrazy elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz wtórnych (SE) w trybie niskiej próżni.

Analizę składu chemicznego w mikroobszarach wykonano metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDXS – Apollo 40 firma EDAX) stosując procedurę korekcyjną ZAF.



**RYS.III.4.2.8.1.** Zdjęcie elektronów wtórnych SE dla elastomeru EM2 otrzymanego bez działania stałego pola magnetycznego (B=0).



**RYS.III.4.2.8.2.** Zdjęcie elektronów wstecznie rozproszonych BSE dla elastomeru EM2 otrzymanego bez działania stałego pola magnetycznego (B=0).
EDS [% wt]			
	10	11	12
0	31,6±0,6	38,5±0,7	12,0±6,2
Na	0,9±0,9	0,3±0,3	0,3±0,3
Al	1,9±0,2	0,8±0,8	0,3±0,3
Si	53,9±1,1	57,6±1,2	14,2±0,6
Fe	11,8±6,2	2,8±0,3	73,2±1,5

**TABELA III.4.2.8.1.** Niektóre składniki oznaczone w elastomerze EM2 otrzymanym bez działania stałego pola magnetycznego (B=0).



**RYS.III.4.2.8.3.** Zdjęcie elektronów wtórnych SE dla elastomeru EM2' otrzymanego w stałym polu magnetycznym (B=0,5 T).



**RYS.III.4.2.8.4.** Zdjęcie elektronów wstecznie rozproszonych BSE dla elastomeru EM2' otrzymanego w stałym polu magnetycznym (B=0,5 T).

**TABELA III.4.2.8.2.** Niektóre składniki oznaczone w elastomerze EM2' otrzymanym w stałym polu magnetyznym (B=0,5 T).

EDS [% wt]				
	1	2	3	4
0	32,4±0,6	18,0±0,7	40,7±0,8	38,7±0,7
Na	1,0±0,1	0,4±0,4	0,7±0,7	1,1±0,1
Al	1,8±0,2	0,3±0,3	1,7±0,2	3,8±0,4
Si	55,4±1,1	16,9±0,7	53,3±1,0	52,9±1,0
Fe	9,4±0,4	64,4±1,3	3,6±0,4	3,5±0,4

#### 4.2.9. Badania kąta zwilżania powierzchni

Zwilżalność jest bardzo istotną cechą fizyczną, która charakteryzuje powierzchnię danego materiału określając jej oddziaływanie z cieczami, najczęściej z wodą. Wielkością, jaka charakteryzuje zwilżanie powierzchni przez ciecz jest tzw. kąt zwilżania  $\theta$  ( z ang. CA-,,contact angle"), który zawarty jest pomiędzy płaszczyznami ciecz – ciało stałe i ciecz – gaz. Im mniejszy jest kąt zwilżania, tym ciecz bardziej rozpływa się po powierzchni ciała stałego. Wysoka zwilżalność, czyli hydrofilowość, występuje przy niskim kącie zwilżania – mniej niż 90°, natomiast niska zwilżalność – hydrofobowość występuje przy kącie zwilżania wynoszącym ponad 90°. Kropla ma wtedy najczęściej kształt kulisty. Kąt równy 0 oznacza całkowite zwilżanie. Pomiary kąta zwilżania służą także do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej podłoża (SEP).

Kąt zwilżania można obliczyć korzystając ze wzoru:

$$\theta = \frac{2h}{r} \tag{III.4.2.9.1}$$

gdzie: h =  $R\sin\theta$  – wysokość kropli cieczy, r =  $R\cos\theta$  – promień powierzchni kontaktu z kroplą, R - promień zwilżania (promień krzywizny powierzchni cieczy)

Pomiary kąta zwilżania wykonano na stanowisku badawczym składającym się z optycznego tensjometru Biolin Scientific Theta Flex, wyposażonego w wysokiej jakości optykę z aparatem o obiektywie zmiennoogniskowym x6,5 umożliwiającym charakteryzację bardzo małych kropli oraz zintegrowanego systemu komputerowego z oprogramowaniem One Attension, służącym do analizy obrazu kropli. Do badań kąta zwilżania stosowano wodę destylowaną. Krople cieczy o objętości 7 µl nanoszono manualnie na badane powierzchnie elastomerów za pomocą precyzyjnej mikrostrzykawki C205M. Pomiary wykonywano zachowując stałe odstępy czasu pomiędzy osadzaniem kropli a zrobieniem zdjęcia. Pomiar cieczą został wykonany 3 razy dla wszystkich badanych próbek.

Wyniki uśrednionych wartości kąta zwilżania dla poszczególnych próbek elastomerów zebrano w tabelach III.4.2.9.1 oraz III.4.2.9.2.

<b>TABELA III.4.2.9.1</b> .	Wyniki badań	kata zwilżania dla	wybranych elastomerów.
	2	L	5 5

Próbka	Elastomer	Średnie wartości kąta
(seria I)		zwilżania CA mean [ <sup>0</sup> ]
EM1 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 10% [B=0T]	86,48± 2,79
EM1' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 10% [B=0,5T]	106,00±8,10
EM2 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 20% [B=0T]	97,63±3,66
EM2' (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 20% [B=0,5T]	95,91±4,36
EM3 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 30% [B=0T]	88,59±7,55
EM4 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 30% [B=0,5T]	113,59±4,41
EM6 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 10% + celuloza 10% [B=0T]	78,90±5,27
EM7 (I)	Gumosil B + Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 10% + celuloza 10% [B=0,5T]	128,78±9,55
EM0 (I)	Gumosil B	81,08±1,47
EM06 (I)	Gumosil B + celuloza 10% [B=0T]	72,41±12,22
EM06' (I)	Gumosil B + celuloza 10% [B=0,5T]	82,42±11,25

TABELA III.4.2.9.2. Wyniki badań kąta zwilżania dla wybranych elastomerów.

L.p	Próbka	Elastomer	Średnie wartości kąta
	(seria II)		zwilżania CA mean
			[ <sup>0</sup> ]
1	EM2 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe	97,01±9,96
		20% [B=0T]	
1'	EM2' (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe	
		20% [B=0,5T]	103,36±5,56
3	EM6 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe	95,51±5,87
		10% + celuloza 10% [B=0T]	

4	EM8 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + grafit EG 290 + Mg(OH) <sub>2</sub> [B=0T]	86,03±8,85
5	EM9 (II)	Gumosil B + Fe karbonylkowe 10% + węgiel aktywny + dekstryna żółta [B=0T]	95,48±10,81



RYS. III.4.2.9.1. Zależność kąta zwilżania od rodzaju elastomeru.



RYS. III.4.2.9.2. Zależność kąta zwilżania od rodzaju elastomeru.



**RYS. III.4.2.9.3.** Wpływ działania pola magnetycznego na zmiany kąta zwilżania dla wybranych elastomerów.



**RYS. III.4.2.9.4.** Wykres zmian kąta zwilżania dla wybranych elastomerów zawierających różne domieszki.



**RYS. III.4.2.9.5.** Wykres zmian kąta zwilżania dla wybranych elastomerów zawierających różne domieszki w odniesieniu do próbki bazowej (zerowej) EM0.



**RYS. III.4.2.9.6.** Wykres zmian kąta zwilżania dla wybranych elastomerów zawierających różne zawartości cząstek magnetycznych w polu magnetycznym oraz bez działania pola magnetycznego.



**RYS. III.4.2.9.7.** Wykres zmian kąta zwilżania dla wybranych elastomerów zawierających różne cząstki magnetyczne w polu magnetycznym oraz bez działania pola magnetycznego.

Pomiary kąta zwilżania miały na celu dostarczenie informacji na temat zwilżalności powierzchni danego elastomeru magnetoreologicznego w zależności od rodzaju oraz ilości zastosowywanych cząstek magnetycznych, rodzaju zastosowanych dodatków jak również działania stałego pola magnetycznego.

#### 4.2.10. Badania swobodnej energii powierzchniowej (SEP)

Swobodna energia powierzchniowa (SEP) jest wielkością termodynamiczną, charakteryzującą stan równowagi atomów w warstwie powierzchniowej określonego materiału. SEP równa jest pracy, która potrzebna jest do wytworzenia jednostki powierzchni w czasie rozdziału znajdujących się w równowadze dwóch faz w odwracalnym procesie izotermicznym. Wielkość ta wyrażona jest w jednostkach mJ/m<sup>2</sup> [185].

Swobodną energię powierzchniową wyznaczono na podstawie pomiarów kątów zwilżania wody oraz dijodometanu. Ciecze nanoszono na badany materiał manualnie za pomocą precyzyjnej mikrostrzykawki, a kąty zwilżania wyznaczano poprzez analizę geometryczną zdjęcia kropli. Energię powierzchniową badanych materiałów obliczono

korzystając z metody Owens'a-Wendt'a-Rabel'a-Kaelble'a (OWRK) (IV.2.10.1). W metodzie tej napięcie powierzchniowe w obszarze styku ciało stałe – ciecz ma następującą postać:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_{S,d} \cdot \gamma_{L,d})^{0.5} - 2(\gamma_{S,p} \cdot \gamma_{L,p})^{0.5}$$
(III.4.2.10.1)

gdzie:

 $\gamma_{S}$  – SEP badanego materiału,  $\gamma_{L}$  – SEP cieczy pomiarowej,  $\gamma_{S,d}$  – składowa dyspersyjna SEP badanego materiału,  $\gamma_{S,p}$  – składowa polarna SEP badanego materiału,  $\gamma_{Ld}$  – składowa dyspersyjna SEP cieczy pomiarowej,  $\gamma_{Lp}$  – składowa polarna SEP cieczy pomiarowej.

Upraszczając równanie Younga (III.4.2.10.2) wyprowadzone z warunku równowagi sił, reprezentujących napięcie powierzchniowe w punkcie styku trzech faz – ciała stałego, cieczy i pary:

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos\theta \tag{III.4.2.10.2}$$

gdzie:  $\theta$  – kąt zwilżania mierzony na badanej powierzchni rzeczywistej,

otrzymujemy

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2} = (\gamma_{S,d} \cdot \gamma_{L,d})^{0.5} + (\gamma_{S,p} \cdot \gamma_{L,p})^{0.5}$$
(III.4.2.10.3)

W celu wyznaczenia  $\gamma_{\rm S}$  należy wykonać pomiary kątów zwilżania  $\theta$  dla przyjętych cieczy pomiarowych oraz rozwiązać układ równań. Po wyznaczeniu  $\gamma_{\rm S,d}$  oraz  $\gamma_{\rm S,p}$ , wartość  $\gamma_{\rm S}$  badanego materiału wyznacza się z zależności (IV.2.10.4) [184].

$$\gamma_s = \gamma_{s,d} + \gamma_{s,p} \tag{III.4.2.10.4}$$

Informacje na temat wartości  $\gamma_{L,d}$  i  $\gamma_{L,p}$  dla stosowanych cieczy pomiarowych zawarte są w bazie danych oprogramowania One Attension stanowiącego wyposażenie goniometru.

**TABELA III.4.2.10.1.** Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz poszczególnych ich składowych dla cieczy pomiarowych stosowanych w metodzie OWRK.

Ciecz pomiarowa	$\gamma L \left[ mJ/m^2 \right]$	$\gamma_{L,d} \left[ mJ/m^2 \right]$	$\gamma_{L,p} \left[ mJ/m^2 \right]$
woda destylowana	72,8	21,8	51,0
dijodometan	50,8	50,8	0

Wyniki badań swobodnej energii powierzchniowej dla poszczególnych elastomerów przedstawiono w tabelach III.4.2.10.2 oraz III.4.2.10.3. Natomiast rysunki od III.4.2.10.1 do III.4.2.10.7 przedstawiają zależność SEP od rodzaju elastomeru, działania stałego pola magnetycznego, rodzaju zastosowanych dodatków, zawartości oraz rodzaju cząstek magnetycznych.

Badany elastomer	Swobodna energia	Składowa dyspersyjna	Składowa polarna
	powierzchniowa	$\gamma s_{,d} [mJ/m^2]$	$\gamma s_{,p} [mJ/m^2]$
	$\gamma$ tot [m]/m <sup>2</sup> ]		
	22.10.1.0.4	22.14.1.05	0.04+0.01
EMI	22,18±1,04	$22,14\pm1,05$	$0,04\pm0,01$
EM1'	31,66±1,76	29,66±4,85	2,00±0,02
EM2	28,25±4,78	26,57±6,17	1,68±0,35
EM2'	40,15±5,57	39,35±5,98	$0,80{\pm}0,08$
EM3	45,56±1,67	38,88±5,81	6,68±0,40
EM4	21,89±2,21	21,69±1,90	0,20±0,03
EM6	27,85±3,83	24,34±1,91	3,52±0,95
EM7	42,56±4,55	41,15±3,71	1,41±0,07
EM0	36,96±2,54	32,68±3,43	4,28±0,51
EM06	26,13±4,46	25,77±4,33	0,36±0,06
EM06'	28,33±3,85	23,94±0,33	4,39±1,66

TABELA III.4.2.10.2. Uśrednione wartości SEP analizowanych elastomerów (seria I).

TABELA III.4.2.10.3. Uśrednione wartości SEP analizowanych elastomerów (seria II).

Badany elastomer	Swobodna energia powierzchniowa γ tot [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa dyspersyjna γ <sub>s,d</sub> [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa polarna γ <sub>S.p</sub> [mJ/m <sup>2</sup> ]
EM2	27,57±3,85	27,33±4,10	0,24±0,04
EM2'	39,37±1,88	38,05±9,59	1,32±0,44
EM6	35,11±6,04	32,05±5,30	3,05±1,32
EM8	32,84±5,28	31,22±5,24	1,61±0,22
EM9	38,94±0,23	34,57±0,09	4,37±0,23



RYS. III.4.2.10.1. Zależność wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) od rodzaju elastomeru.



**RYS. III.4.2.10.2.** Zależność wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) od rodzaju elastomeru (seria II).



**RYS. III.4.2.10.3.** Wpływ działania stałego pola magnetycznego na zmiany SEP dla wybranych elastomerów.



RYS. III.4.2.10.4. Wykres SEP dla wybranych elastomerów zawierających różne domieszki.



**RYS. III.4.2.10.5.** Wykres zmian SEP dla wybranych elastomerów zawierających różne zawartości cząstek magnetycznych w polu magnetycznym oraz bez działania pola magnetycznego.



**RYS. III.4.2.10.6.** Wykres zmian SEP dla wybranych elastomerów zawierających różne domieszki w odniesieniu do próbki bazowej (zerowej) EM0.



**RYS. III.4.2.10.7**. Wykres zmian SEP dla wybranych elastomerów zawierających różne cząstki magnetyczne w polu magnetycznym oraz bez działania pola magnetycznego.

## **IV. PODSUMOWANIE I WNIOSKI**

Wykonana praca i badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej oraz wyciągnięte wnioski odpowiadają na pytania, które nasuwały się zaraz po ustaleniu celu pracy.

Najważniejszymi wnioskami jakie można wyciągnąć na podstawie przeprowadzonych badań są:

#### dla cieczy magnetoreologicznych:

#### badania tzw. statyczne

- 1. Występują różnice we właściwościach cieczy magnetoreologicznych (CM), wytworzonych na bazie gliceryny, ze względu na zastosowanie jako materiału aktywnego magnetycznie magnetytu i żelaza karbonylkowego. Próbka zawierająca magnetyt wykazywała wyższe naprężenia w stanie zerowym, natomiast (CM) wytworzona z wykorzystaniem żelaza karbonylkowego pozwala na uzyskanie wysokich wartości naprężeń w przypadku zastosowania stałego pola magnetycznego, przy zachowaniu niskiej lepkości w stanie zerowym.
- 2. Wykazano, że dodatek grafitu do (CM) może skutkować obniżeniem wartości naprężeń stycznych (zjawisko obserwuje się przy wysokich wartościach indukcji pola magnetycznego).
- 3. Dodatek węgla aktywnego oraz dekstryny żółtej do próbki bazowej wywołuje nienewtonowski charakter zachowania się cieczy (zarejestrowano znaczne odstępstwa od liniowości krzywych płynięcia wyznaczonych w stanie zerowym).
- 4. Dla wszystkich próbek bazowych (CM) zawierających krzemionkę zarejestrowano występowanie modułu sprężystości.
- 5. W warunkach oddziaływania stałego pola magnetycznego, rodzaj proszku ferromagnetycznego ma decydujący wpływ na odpowiedź magnetoreologiczną cieczy (zmianę właściwości reologicznych na skutek oddziaływania polem magnetycznym na ciecz). Próbki na bazie magnetytu wykazywały naprężenie styczne na poziome 1000 Pa, natomiast zastosowanie żelaza karbonylkowego pozwoliło uzyskiwać około 8000 Pa.

#### badania tzw. dynamiczne

- 1. Bez działania stałego pola magnetycznego, zachowanie reologiczne (CM) determinują właściwości cieczy nośnej oraz właściwości cząstek (ilość i rozmiary).
- 2. Badane (CM) wykazywały stabilne właściwości sprężyste jeszcze przed działaniem pola magnetycznego. Wszystkie próbki (CM) z magnetytem, charakteryzowały się wyższymi wartościami naprężeń w warunkach zerowych.
- 3. Podczas działania stałego pola magnetycznego próbki z żelazem karbonylkowym, ze względu na wyższą magnetyzację nasycenia, wykazywały zdecydowanie wyższe wartości naprężeń.
- 4. Wpływ poszczególnych dodatków na właściwości reologiczne (CM) widoczny jest przede wszystkim na poziomie niskich odkształceń (moduły sprężystości oraz naprężenia).

#### dla elastomerów magnetoreologicznych:

- 1. Zastosowane domieszki do elastomerów magnetoreologicznych (EM) powodowały zmiany ich twardości, nasiąkliwości, mrozoodporności czy odporności chemicznej, w zależności od ich ilości dodawanej czy charakteru domieszki (bez stosowania stałego pola magnetycznego).
- 2. Wykazano, że (EM) uzyskują w stałym polu magnetycznym właściwości materiałów anizotropowych. Badając wartości wytrzymałości doraźnej  $\sigma_m$  stwierdzono, że są one dużo większe, gdy kierunek wektora siły rozciągającej **F** jest prostopadły do kierunku wektora indukcji magnetycznej **B** jaki występował podczas polimeryzacji (EM).
- 3. Zewnętrzne stałe pole magnetyczne wpływało na wytrzymałość mechaniczną badanych (EM), zwiększając ją, a także odkształcenie, zmniejszając je.
- Stałe pole magnetyczne powodowało zwiększenie kąta zwilżania powierzchni (EM), przez co ich powierzchnia stawała się coraz bardziej hydrofobowa. Powodowało to jednocześnie zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej (EM).
- 5. (EM) otrzymane w stałym polu magnetycznym posiadały widoczne, większe skupiska cząstek magnetycznych, porządkujących się w łańcuchy, które stanowiły dodatkowe "zbrojenie", poprawiające ich właściwości.

Oryginalność pracy doktorskiej polega na tym, że do utworzenia próbek cieczy i elastomerów magnetoreologicznych zastosowano wypełniacze o celowo

wybranych właściwościach, nie stosowane w takich polimerach jak żywica epoksydowa i kauczuk silikonowy i w takich mieszankach oraz zastosowano stałe pole magnetyczne podczas przebiegu polimeryzacji materiałów. Stosowanie różnego typu domieszek oraz wpływanie na sam proces polimeryzacji stałym polem magnetycznym poszerza znacznie spektrum możliwości projektowania materiałów o nowych, zmodyfikowanych oraz ulepszonych właściwościach fizykochemicznych.

Ponieważ otrzymano nowe ciecze i elastomery magnetoreologiczne, o nowych parametrach, mogą one stanowić **wartość poznawczą niniejszej pracy doktorskiej**. Materiały te mogą być zastosowane w przemyśle, gdyż niektóre parametry są lepsze od dotychczas występujących. Dodatkowym elementem w pracy jest działanie zewnętrznego stałego pola magnetycznego, poprawiającego niejednokrotnie właściwości otrzymanych materiałów.

Wkład niniejszej rozprawy doktorskiej w dyscyplinę "chemia" polega na tym, że metodami badawczymi, uznanymi na świecie, udowodniono zmianę parametrów i właściwości cieczy i elastomerów magnetoreologicznych, w zależności od ich ściśle dobranych składów. Określono również, jaki jest wpływ zewnętrznego stałego pola magnetycznego na te parametry i właściwości. Chemia polimerów i ich kompozytów oraz magneto reologia otrzymały nowe materiały, które można dalej modyfikować ale także zastosować.

# V. PRZEWIDYWANE OBSZARY NOWYCH ZASTOSOWAŃ BADANYCH CIECZY I ELASTOMERÓW MAGNETOREOLOGICZNYCH

Na przełomie ostatnich lat ciecze oraz elastomery magnetoreologiczne ciesza się dużą popularnością i zainteresowaniem, ponieważ z naukowego punktu widzenia, posiadają nie tylko ciekawe i specyficzne właściwości, ale wykazują także duży potencjał w różnorodnych praktycznych zastosowaniach. Aktualnie na świecie realizowanych jest szereg prac badawczych, które ukierunkowane są na zastosowanie materiałów magnetoreologicznych. Stosuje się je przede wszystkim w urządzeniach tłumiących drgania, hałas, a także w sprzegłach, mechanizmach hamulcowych, mocowaniach silnika itd. W literaturze poświeconej tematowi pojawia się bardzo duża liczba rozwiązań zarówno praktycznych jak i teoretycznych z zastosowaniem tego typu materiałów. W szczególności w branży motoryzacyjnej oraz medycznej zgłaszanych jest wiele patentów wykorzystujących kompozyty magnetoreologiczne. Odpowiednie dopasowanie rodzaju oraz ilości poszczególnych składników, sposób oraz warunki wytwarzania mają kluczowy wpływ na cechy materiału końcowego. Dobór danego produktu do określonego zastosowania technicznego jest uzależniony od wielu czynników. Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań inżynieryjnych cieczy MR w różnego typu urządzeniach, najważniejszymi parametrami służącymi do oceny ich właściwości są: granica plastyczności, szybkość ścinania, lepkość, współczynniki stratności i sprężystości, a także współczynnik tłumienia. Przed zaprojektowaniem określonego urządzenia należy wziąć pod uwagę właściwości reologiczne, magnetyczne, a także tryb pracy cieczy MR. Jak już wspomniano w rozdziale II.4.1. niniejszej pracy, urządzenia z cieczami MR wykorzystują jeden z trzech podstawowych trybów pracy tj. tryb zaworowy, tryb ścinania i ściskania lub dowolną ich kombinację w zależności od funkcji danego układu.

W pracy badaniom poddane zostały tzw. próbki bazowe (bez cząstek magnetycznych) oraz zawierające cząstki magnetyczne. Analiza wytworzonych materiałów odbywała się zarówno w stałym polu magnetycznym jak i bez udziału stałego pola magnetycznego. Różnice, wynikające z właściwości fizykochemicznych cząstek magnetycznych, lepkości cieczy nośnej, rodzaju stosowanego stabilizatora oraz dodatków modyfikujących były podstawą do wyjaśnienia rozbieżności w wynikach badań, a także miały wpływ na postać oraz konsystencję próbek. Na podstawie

przeprowadzonych badań zauważono bardzo wyraźne różnice pomiędzy próbkami CM1 i CM2, biorac pod uwagę, że zastosowano do ich wytworzenia taką samą ciecz bazową, ale różne cząstki magnetyczne. W cieczy CM1 wyczuwalne było tarcie między cząstkami. Charakteryzowała się ona również najwyższymi wartościami granicy płynięcia, modułu sprężystości oraz najniższą wartością współczynnika tłumienia. Próbka CM2 była mniej lepka a cząstki magnetyczne szybciej sedymentowały. Charakter zmian wartości modułu sprężystości G' wszystkich próbek był zbliżony. Najniższe wartości G' widoczne były dla próbek CM3 i CM5, różnica w składzie tych cieczy polegała na zastosowaniu krzemionki w próbce CM5, zamiast kwasu oleinowego (CM3), co może mieć znaczenie ze względu na formowanie się struktury wewnętrznej w cieczy bazowej zawierającej krzemionkę. Próbki CM3 oraz CM5 charakteryzowały się również najwyższą wartością współczynnika tłumienia. Należy również zwrócić uwagę na zachowanie cieczy CM7, która wyróżniła się spośród pozostałych próbek zawierających żelazo karbonylkowe tym, że zaobserwowano dla niej niższe wartości naprężenia stycznego, szczególnie zauważalne przy wyższych wartościach indukcji pola magnetycznego. Takie zachowanie można wyjaśnić przez wpływ dodatku grafitu na tarcie wewnętrzne w cieczy, który spowodował zmniejszenie tarcia między cząsteczkami żelaza karbonylkowego. Wykazano także, że dodatek grafitu do cieczy MR skutkował obniżeniem wartości naprężeń stycznych. Wytwórcy smarów twierdzą, że im większa granulacja grafitu ekspandowanego tym mniejszy współczynnik tarcia i lepsza wydajność smarowania. Próbka CM8 zawierająca dekstrynę i węgiel aktywny wykazywała się znacznymi wahaniami naprężeń stycznych. Zachowanie takie wynika z obecności dekstryny żółtej w badanych próbkach. Dla próbki tej przy wyższych odkształceniach zauważalny był również wzrost współczynnika tłumienia co mogłoby świadczyć o skłonności próbki do zwiększonego rozpraszania energii przy wyższych szybkościach ścinania. Próbki zawierające magnetyt (CM1, CM4, CM6) wykazały stosunkowo wysokie tłumienie, natomiast dla pozostałych próbek (zawierających żelazo karbonylkowe), zauważalny był wzrost współczynnika tłumienia w poszczególnych próbkach w zależności od rodzaju zastosowanych dodatków.

Również w przypadku elastomerów magnetoreologicznych wyznaczenie szeregu zmian właściwości materiałowych, takich jak twardość, proces starzenia, wytrzymałość, elastyczność, nasiąkliwość, zwilżalność czy odporność chemiczna, wywołanych na skutek działania stałego pola magnetycznego, warunkuje skuteczne i długotrwałe wykorzystanie ich w różnego typu urządzeniach technicznych. To właśnie te parametry sprawiają, że elastomery są wykorzystywane w przemyśle na coraz szerszą skalę. Do najważniejszych zalet elastomerów można zaliczyć: podwyższoną zdolność do tłumienia drgań, wysoką wytrzymałość na rozciąganie oraz trwałość, a także odporność na niekorzystne działanie czynników atmosferycznych oraz zewnętrznych. Wzrost sztywności MRE w stałym polu magnetycznym wykorzystywany jest przede wszystkim w celu tłumienia drgań np. w amortyzatorach, zawieszeniach, oprawach silników. Są one częścią wielu specjalistycznych maszyn, narzędzi i urządzeń.

Podsumowując na podstawie analizy literatury dotyczącej zastosowania tych materiałów oraz badań własnych utworzone ciecze oraz elastomery magnetoreologiczne mogłyby być potencjalnie wykorzystane właśnie w urządzeniach tłumiących drgania, amortyzatorach, tłumikach itp. Wszelkie dodatki zastosowano w celu polepszenia ich właściwości użytkowych, mających potencjalne znaczenie na przyszłe możliwości aplikacyjne. Otrzymane wyniki mogą stanowić podłoże do dalszych prac mających na celu odpowiedni dobór składu tworzonego materiału, tak aby posiadał on pożądane cechy fizykochemiczne i użytkowe, wykorzystywane w przyszłości w wielu praktycznych zastosowaniach.

# VI. LITERATURA

[1] W. Elsaady, S. O. Oyadiji, A. Nasser, A review on multi-physics numerical modelling in different applications of magnetorheological fluids, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 31(16) 1855–1897, 2020.

[2] R Drabent, Podstawy reologii, *Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego*, Olsztyn, 2003, s. 60.

[3] A. Milecki, Ciecze elektro- i magnetoreologiczne oraz ich zastosowania w technice. *Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej*, Poznań 2010, s. 152.

[4] J. Ferguson, Z. Kembłowski, Reologia stosowana płynów, Wydawnictwo Marcus s.c, Łódź, 1995, s. 324.

[5] M. Oleksy, M. Heneczkowski, B Mossety-Leszczak, Elementy reologii w przetwórstwie tworzyw polimerowych, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej*, Rzeszów 2014, s.89

[6] R. Ewoldt, G. McKinley, Ch. Macosko, Introduction to rheology fundamentals, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, 2021, s. 190.

[7] M. Dziubiński, T. Kiljański, J. Sęk, Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii, *Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej*, Łódź, 2014, s. 308.

[8] W. Szlezyngier, Podstawy reologii Polimerów, *Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej*, Rzeszów, 1994, s. 174.

[9] G. Schramm, Reologia – podstawy i zastosowania, *Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN*, Poznań, 1998, s. 272.

[10] P. Izak, Reologia w ceramice, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2017, s. 497.

[11] R. Zarzycki, J. Prywer, Mechanika płynów, *Wydawnictwo PWN SA*, Warszawa, 2020, s. 366.

[12] K. Wilczyński, Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych, *Wydawnictwa Naukowo-Techniczne*, Warszawa, 2001, s. 280.

[13] H. Kaźmierczak, Materiały magnetoreologiczne w zastosowaniu do redukcji amplitudy drgań mechanicznych, *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 55(2), 42-46, 2010.

[14] E. Markiewicz, Stabilizacja i reologia polimerycznych układów dyspersyjnych, *Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy*, Bydgoszcz, 2008, s. 95.

[15] J. Rabinow, Magnetic Fluid Torque and Force Transmitting Device, United States Patent Number 2,575, 360, 1951.

[16] J. Rabinow, High-Speed Magnetic Fluid Clutch, United States Patent Number 2,622,713, 1952.

[17] J. Rabinow, Radial Flux Magnetic Fluid Clutch, United States Patent Number 2,629,471, 1953.

[18] A. Rosiakowski, Badania zastosowania przekładni z cieczą magnetoreologiczną do sterowania prędkością obrotową zespołu napędowego. Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań, 2016, s. 111.

[19] A. Olszak, K. Osowski, Z. Kesy, A. Kesy, Investigation of hydrodynamic clutch with a magnetorheological fluid, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 30, 155–168, 2019.

[20] H. Wang, C. Bi, Study of a magnetorheological brake under compression shear mode. *Smart Materials and Structures* 29 (1), 1-14, 2019.

[21] J. Wu, H. Hu, Q. Li, S. Wang, J. Liang, Simulation and experimental investigation of a multi-pole multi-layer magnetorheological brake with superimposed magnetic fields, *Mechatronics* 65, 1-11, 2020.

[22] M. L. Levin, A. L. Khudolei, Heat transfer in the course of magnetorheological polishing, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 91(3), 797–805, 2018.

[23] W. Zhang, F. Shi, C. Song, G. Tie, B. Wang, S. Qiao, G. Sun, S. Guo, Design of arrayed magnetorheological equipment applied in optics manufacture, *Optics and Laser Technology* 158: 108892, 1-11, 2023.

[24] Ch. Bi, H. Wang, W. Liu, K. Wu, A Comparative Analysis of Measured and Calculated Compressive Stresses of Magnetorheological Fluids under Unidirectional Compression and Constant Area, *Materials* 15: 3057, 1-10, 2022.

[25] J. S. Kumar, P. S. Paul, G. Raghunathan, D.G. Alex, A review of challenges and solutions in the preparation and use of magnetorheological fluids, *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 14:13, 2-18, 2019.

[26] Y. Zhang, D. Li, H. Cui, J. Yanga J, A new modified model for the rheological properties of magnetorheological fluids based on different magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 500: 166377, 2020.

[27] X. Zhang X. Liu, X. Ruan, J. Zhao, X. Gong, The Influence of Additives on the Rheological and Sedimentary Properties of Magnetorheological Fluid, *Frontiers in Materials* 7:631069, 2021.

[28] M. Hemmatian, R. Sedaghati, S. Rakheja, Temperature dependency of magnetorheological fluids' properties under varying strain amplitude and rate, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 498: 166109: 1-12, 2020.

[29] R. Jinaga, T. Jagadeesha, S. Kolekar, S.B. Choi SB, The Synthesis of Organic Oils Blended Magnetorheological Fluids with the Field-Dependent Material Characterization, *International Journals of Molecular Sciences* 20: 5766: 1-13, 2019.

[30] https://lordfulfillment.com/pdf/44/DS7030\_MRF-126LFMRFluid.pdf (dostęp: 20.06.2022)

[31]https://www.lord.com/sites/default/files/Documents/TechnicalDataSheet/DS7015\_ MRF-132DGMRFluid.pdf (dostęp: 20.06.2022).

[32] https://lordfulfillment.com/pdf/44/DS7012\_MRF-140CGMRFluid.pdf (dostęp: 20.06.2022).

[33] www.liquidsresearch.co.uk (dostęp:10.04.2021).

[34] Z. Ren, T. Zhang, Research Status and Engineering Application of Magnetorheological Elastomers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 563, 1-6, 2019.

[35] H. Böse, T. Gerlach, J. Ehrlich, Magnetorheological elastomers — An underestimated class of soft actuator materials, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 32(14) 1550–1564, 2021.

[36] S. H. Kwon, J. H. Lee, H. J. Choi, Magnetic Particle Filled Elastomeric Hybrid Composites and Their Magnetorheological Response, *Materials* 11, 1040, 1-22, 2018.

[37] A.K. Bastola, M. Hossain, A review on magneto-mechanical characterizations of magnetorheological elastomers, *Composites Part B*: 108348, 1-18, 2020.

[38] M.N. Alam, V. Kumar, D.J. Lee, J. Choi J, Magnetically active response of acrylonitrile-butadiene-rubber-based magnetorheological elastomers with different types of iron fillers and their hybrid, *Composites Communications* 24(100657): 1-5, 2021.

[39] S. Bhaktha, S. Hegde, S.U. Rao SU, Experimental Analysis of Viscoelastic Properties of Room Temperature Vulcanized Silicone based Magnetorheological Elastomer, Defence Science Journal 72 (1), 98-104, 2022.

[40] M.A.F. Johari, S.A. Mazan, N.A. Nordin, Ubaidillah, S.A.A Aziz, N. Nami, N. Johari, S.B. Choi, The Effect of Microparticles on the Storage Modulus and Durability Behavior of Magnetorheological Elastomer, *Micromachines* 12(948), 1-14, 2021.

[41] J.Y. Yoon, S.W. Hong, Y.J. Park, S.H. Kim, G.W. Kim, S.B. Choi SB, Tunable Young's Moduli of Soft Composites Fabricated from Magnetorheological Materials Containing Microsized Iron Particles, *Materials* 13: 3378, 1-16, 2020.

[42] H. Vatandoost, R. Sedaghati, S. Rakheja, M. Hemmatian, Effect of pre-strain on compression mode properties of magnetorheological elastomers, *PolymerTesting* 93: 106888, 1-18, 2021.

[43] A. Ali, A. H. M. Salem, A. G. A. Muthalif, R. B. Ramli, S. Jula, Development of a Performance-Enhanced Hybrid Magnetorheological Elastomer-Fluid for Semi-Active Vibration Isolation: Static and Dynamic Experimental Characterization, *Materials* 15: 3238, 1-12, 2022.

[44] T. H. Nam, I. Petríkov'a, B. Marvalov'a, Experimental and numerical research of stress relaxation behavior of magnetorheological elastomer, *PolymerTesting* 93: 106886, 1-10, 2021.

[45] A. Ćwikła, Medyczne zastosowania materiałów inteligentnych, *Scientific Bulletin of Chełm Section of Technical Sciences* 1, 15-28, 2008.

[46] M. Krawczuk, M. Palacz, A. Żak, Materiały o sterowanych własnościach fizycznych i ich zastosowania, *Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej*, Gdańsk 2009, s. 107.

[47] T. Bik, Zastosowanie cieczy magnetoreologicznych w przemyśle motoryzacyjnym, *Mechanik* 7, 581-585, 2016.

[48] S.S. Kang, K. Choi, J. Nam, H. J. Choi, Magnetorheological Elastomers: Fabrication, Characteristics, and Applications. *Materials* 13; 4597, 1-24, 2020.

[49] X. Ye, R. Mao, J. Wang, Analysis of magnetorheological grease normal force characteristics in static and dynamic shear modes, *Materials Research Express* 8, 015701: 1-11, 2021.

[50] W. H. Li, X. Z. Zhang, H. Du, Magnetorheological elastomers and their applications, *Faculty of Engineering and Information Sciences - Papers*: Part A, 2013.

[51] T. X. Liu, Y. G. Xu, X. L. Gong, H. M. Pang, S. H. Xuan, Magneto-induced normal stress of magnetorheological plastomer, *AIP Advances* 3(8), 1-6, 2013.

[52] H. X. Wang, G. Zhang, J. Wang, Normal force of lithium-based magnetorheological grease under quasi-static shear with large deformation, *RSC Advances* 9, 27167–27175, 2019.

[53] C. Khazoom, P. Caillouette, A. Girard, J.S. Plante, A supernumerary robotic leg powered by magnetorheological actuators to assist human locomotion, *IEEE Robotics and Automation Letters* 5(4), 5143–5150, 2020.

[54] R. Mao, X. Ye, H. Wang, G. Zhang J. Wang, Magneto-Induced Normal Stress of Magnetorheological Gel Under Quasi-Statically Monotonic and Periodically Cyclic Loading, *Frontiers in Materials* 8: 646579, 1-13, 2021.

[55] F. Zschunke, R. Rivas, P. O. Brunn, Temperature Behavior of Magnetorheological Fluid, *Applied Rheology* 15(2), 116-121, 2005.

[56] B. Sapiński, Real – Time Control of Magnetorheological Pampers In mechanical Systems, *Wydwanictwo AGH*, Kraków, 2008, s. 163.

[57] M. Kubík, O. Macháček, Z. Strecker, J. Roupec, P. Novák, I. Mazůrek, Transient Magnetic Model of Magnetorheological Damper and Its Experimental Verification, *MATEC Web of Conferences* 153, 06002, 1-5, 2018.

[58] D. Lewandowski, Właściwości tłumiące kompozytów magnetoreologicznych. Badania, modele. Identyfikacja. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2005, s. 130.

[59] A. J. D. Nanthakumar, J. Jancirani, S. C. Rajasekaran, K. Sarathkumar, Multiphysics Analysis of a Magnetorheological Damper, *Defence Science Journal* 69(3), 230-235, 2019.

[60] http://www.matint.pl/materialy-magnetoreologiczne.php (dostęp: 15.05.2019)

[61] M. Ashtiani, S.H. Hashemabadi, A. Ghaffari, A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374, 716–730, 2015.

[62] M. Kubík, J. Válek, J. Žáček, F. Jeniš, D. Borin, Z. Strecker, I. Mazůrek, Transient response of magnetorheological fluid on rapid change of magnetic field in shear, *Scientific Reports Mode* 12:10612: 1-10, 2022.

[63] F. Jonsdottir, F. B. Gudmundsson, K. H. Gudmundsson, Ch. Lecomte Ch, Preparation and Characterization of a Prototype Magnetorheological Elastomer for Application in Prosthetic Devices, *7th Eccomas Thematic Conference on Smart Structures and Materials, Smart 2015*, 1-13, 2015.

[64] A. K. El. Wahed, A Novel Hydraulic Actuation System Utilizing Magnetorheological Fluids for Single-Port Laparoscopic Surgery Applications, *Materials*13:1380, 1-13, 2020.

[65] J. Bajkowski, Ciecze i tłumiki magnetoreologiczne. Właściwości, budowa, badania, modelowanie i zastosowania, *Wydawnictwa Komunikacji i Łączności*, Warszawa, 2014 s. 288.

[66] M. Kukla, Kształtowanie cech materiałowych elastomerów magnetoreologicznych w budowie maszyn. Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań, 2018, s. 122.

[67] M. Kumar, A. Kumar, R. K. Bharti, H. N. S. Yadav, M. Das, A review on rheological properties of magnetorheological fluid for engineering components polishing, *Materials Today: Proceedings* 56 (3): A6 - A12, 2022.

[68] M. Kciuk, S. Kciuk, R. Turczyn, Magnetorheological characterisation of carbonyl iron based suspension, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 33(2), 135-141, 2009.

[69] A. A. Alghamdi, R. Lostado, A. G. Olabi, Magneto-Rheological Fluid Technology, *Modern Mechanical Engineering*, 43-62, 2014.

[70] https://www.innovent-jena.de/en/magnetic-and-optical-systems/mrf (dostęp: 27.03.2020).

[71] T. Potisk, D. Svenšek, H. Pleiner, H. R. Brand, Continuum model of magnetic field induced viscoelasticity in magnetorheological fluids, *The Journal of Chemical Physics* 150: 174901: 1-12, 2019.

[72] P. J. Widodo, E. P. Budiana, U. Ubaidillah, F. Imaduddin, Magnetically-Induced Pressure Generation in Magnetorheological Fluids under the Influence of Magnetic Fields, *Applied Sciences*11, 9807, 1-10, 2021.

[73] J. Qiu, Y. Luo, Y. Li, J. Luo, Z. Su, Y. Wang, Research on a mechanical model of magnetorheological fluid different diameter particles, *Nanotechnology Reviews* 11: 158–166, 2022.

[74] Y. Sanfeng, H. Xiangming, M. Yang, L. Wei, Z. Qing, Rheological behavior of a magnetorheological shear-thickening fluid (MRSTF) and dynamic characteristics of an MRSTF damper, *Chinese Journal of Mechanical Engineering* 1: 2-18, 2022.

[75] M. Szczęch, W. Horak, Method of research on the dynamic viscosity of magnetic fluids at high shear rate, *Tribologia* 1: 53-63, 2021.

[76] P. Zając, Właściwości tłumiące elastomerów magnetoreologicznych. Badania, modele, identyfikacja. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2014, s. 156.

[77] W. Horak, J. Salwiński J, M. Szczęch, Test stand for the examination of magnetic fluids in shear and squeeze flow mode, *Tribologia* 2, 67–75, 2017.

[78] P. Gadekar, V.S. Kanthale, N. D. Khaire, Magnetorheological Fluid and its Applications, *International Journal of Current Engineering and Technology* 7, 32-37, 2017.

[79] www.carbonylironpowder.com (dostęp: 10.09.2020).

[80] J. Kozłowska, M. Leonowicz, Ł. Wierzbicki, K. Olszewska, D. Zielińska, M. Struszczyk, Ciecze magnetoreologiczne, ich charakterystyka reologiczna i możliwość aplikacji w pancerzach ochronnych, *Inżynieria Materiałowa* 2(192), 62-70, 2013.

[81] R. C. Bell, D. T. Zimmerman, N. M. Wereley, Impact of Nanowires on the Properties of Magnetorheological Fluids and Elastomer Composites, *Electrodeposited Nanowires and Their Applications, INTECH*, Croatia, 2010, 189-212.

[82] R. V. Upadhyay, S. B. Choi, Modeling, measurements and validation of magnetic field dependent flow behavior of magnetorheological fluids; static and dynamic yield stress, *Smart Materials and Structures* 30, 117002: 1-14, 2021.

[83] P. Sharmili, S. Rajesh, M. Mahendran, R. Chokkalingam, Rheological properties of magnetorheological fluids with different base fluids and a compatible additive, *Indian Journal of Physics* 96(7): 1-8, 2022.

[84] A. Sidpara, V.K. Jain, Effect of fluid composition on nanofinishing of singlecrystal silicon by magnetic field-assisted finishing process, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 55, 243–252, 2011.

[85] R. Asiaban, H. Khajehsaeid, E. Ghobadi , M. Jabbari, New magneto-rheological fluids with high stability: Experimental study and constitutive modeling, *Polymer Testing* 87(2), 2020.

[86] Y. Tong, X. Li, P. Zhao, X. Dong, Z. Wu, M. Qi M. Improved Magnetorheological Properties by Using Ionic Liquid as Carrier Liquid of Magnetorheological Fluids, *Frontiers in Materials* 29(8), 1-8, 2021.

[87] C. A. Walikar, S. Kolekar, R. Hanumantharaya, A Study on Vibration Characteristics of Engine Oil Based Magnetorheological Fluid Sandwich Beam, *Journal of Mechanical Engineering and Automation* 5(3B), 84-88, 2015.

[88] P. K. R. Harsh, D. N. Sankar, L. A. Kumar, P. Nerusu, Change in sedimentation rate of MR fluid with different base fluids, *JETIR* 8: 464-468, 2021.

[89] H. Prajapati, A. Lakdawala, Characterization of Magnetorheological Fluid: A Study on Sedimentation and Redispersion, *Advanced Engineering Materials*: 2101415: 1-13, 2022.

[90] M. T. López-López, A. Zugaldía, F. González-Caballero, J. D. G. Durán, Sedimentation and redispersion phenomena in iron-based magnetorheological fluids, *Journal of Rheology* 50, 543–560, 2006.

[91] P. Narwade, R. Deshmukh, M. A. Nagarkar, Review on Sedimentation of Magnetorheological (MR) fluid, *Solid State Technology* 63(1), 2318–3150, 2020.

[92] A. V. Lebedev, S.N. Lysenko, Magnetic fluids stabilized by polypropylene glycol, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 1198–1202, 2011.

[93] S. Mangal, M. Kataria M, Characterization of magnetorheological finishing fluid for continuous, *Journal of Applied Fluid Mechanics* 11(6), 1751–1763, 2018.

[94] J. Xie, Ch. Liu, D. Cai, Analysis and Experimental Study on Rheological Performances of Magnetorheological Fluids, *Mechanika* 26(1), 31-34, 2020.

[95] J. Kaleta, Materiały magnetyczne SMART. Budowa, wytwarzanie, badanie właściwości, zastosowanie. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław, 2013, s. 416.

[96] M. Lita, A. Han, D. Susan-Resiga, Characterization of sedimentation and high magnetic field flow behavior of some magnetorheological fluids, *J. Phys. Conf. Ser* 149, 012071, 1-5, 2009.

[97] S. B. Choi, Sedimentation Stability of Magnetorheological Fluids: The State of the Art and Challenging Issues, *Micromachines* 13: 1904, 1-22, 2022.

[98] M. W. Kim, W. J. J. Han, Y. H. Kim, H. J. Choi, Effect of a hard magnetic particle additive on rheological characteristics of microspherical carbonyl iron-based magnetorheological fluid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 506, 812–820, 2016.

[99] J. D. Carlson, What makes a good MR fluid?, Presented at the 8th International Conference on Electrorheological (ER) Fluids and Magneto-rheological (MR) Suspensions, Nice, July 9-13, 2001.

[100] J. S. Oh, J.W. Sohn, S.B. Choi, Applications of Magnetorheological Fluid Actuator to Multi-DOF Systems: State-of-the-Art from 2015 to 2021, *Actuators* 11(34), 2-24, 2022.

[101] J. Kromulski, H. Kaźmierczak, Damping Of Vibrations With Using Magnetorheological Fluid Devices, *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 51(3), 47-49, 2006.

[102]https://www.e-autonaprawa.pl/artykuly/242/amortyzatory-quot;z-innej bajkiquot;.html (dostęp: 15.06.2022).

[103] T. Hiroyoshi, Automatic tensioner, JP 2003035345A, 2003.

[104] D. Utami, Ubaidillah, S. A. Mazlan, F. Imaduddin, N. A. Nordin, I. Bahiuddin, S. A. Aziz, N. Mohamad, S. B. Choi, Material Characterization of a Magnetorheological Fluid Subjected to Long-Term Operation in Damper, *Materials* 11(11): 2195, 1-17, 2018.

[105] W. Horak, J. Salwiński, M. Szczęch, Analiza możliwości zastosowania wybranych cieczy magnetycznych we wzdłużnych łożyskach ślizgowych, *Tribologia* 269(5): 41-49, 2016.

[106]https://i0.wp.com/explorerussia.org/wp-content/uploads/2016/09/Volgograd-bridge-over-the-Volga-river.jpg (dostęp: 30.09.2020).

[107] H. Eshgarf, A. A. Nadooshan, A. Raisi, An overview on properties and applications of magnetorheological fluids: Dampers, batteries, valves and brakes, *Journal of Energy Storage* 50: 104648, 1-18, 2022.

[108] J. Munoa, X. Beudaert, Z. Dombovari, Y. Altintas, E. Budak, C. Brecher, G. Stepan, Chatter suppression techniques in metal cutting, *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 65(2), 785–808, 2016.

[109] K. T. Werkle, Ch. Menze, T. Stehle, H. Ch. Möhring, Additively manufactured, particle-filled damping structures with magnetorheological fluids. *Procedia CIRP* 104; 1418-1423, 2021.

[110] P. Skalski, Tłumiki magnetoreologiczne, Autobusy 12, 411-414, 2017.

[111] A. H. Hosseinloo, N. Vahdati, F. F Yap, Elimination of spades in wheeled military vehicles using MR-fluid dampers, *Proceedings of SPIE* 7977, 1-18, 2016.

[112] https://docplayer.pl/20835153-Ciecze-elektroi-magnetoreologiczne.html (dostep: 22.05.2022).

[113]https://www.engadget.com/es-2010-07-09-bae-systems-desarrolla-chalecosantibalas-liquidos-mas-ligeros.html (dostep: 17.11.2021).

[114] S. Pandit, A. K. Godiyal, A. K. Vimal 1, U. Singh, D. Joshi, D. Kalyanasundaram, An Affordable Insole-Sensor-Based Trans-Femoral Prosthesis for Normal Gait, *Sensors* 18(706), 1-18, 2018.

[115] N. H. Diyana Nordin, A.D.A. Muthalif, M. Khusyaie Razali, Abdelrahman Ali, A. M. Salem, Development and Implementation of Energy- Efficient Magnetorheological Fluid Bypass Damper for Prosthetics Limbs Using a Fuzzy-Logic Controller, *Advancing Technology for Humanity* 10: 21540159, 18978 – 18987, 2022.

[116] Q. Fu, D. H. Wang, L. Xu, G. Yuan, A magnetorheological damper-based prosthetic knee (MRPK) and sliding mode tracking control method for an MRPK-based lower limb prosthesis, *Smart Materials and Structures* 26: 045030, 1-14, 2017.

[117] J. Park, G. H. Yoon, J. W. Kang, S. B. Choi, Design and control of a prosthetic leg for above-knee amputees operated in semi-active and active modes, *Smart Materials and Structures* 25, 085009, 1-13, 2016.

[118] G. Liu, F. Gao, D. Wang, W. H. Liao, Medical applications of magnetorheological fluid: a systematic review, *Smart Materials and Structures* 31: 043002, 1-23, 2022.

[119] H. Ma, B. Chen, L. Qin, W. H. Liao, Design and testing of a regenerative magnetorheological actuator for assistive knee braces, *Smart Materials and Structures* 26: 035013, 1-13, 2017.

[120] J. E. Otero, A. D. Lantada, P. L. Morgado, J. M. Munoz-Guijosa, Characterisation and medical applications of magnetorheological fluids, *In Proceedings of the International Conference on Biomedical Electronics and Devices* 1, 437-440, 2009.

[121] M. Lokander, T. Reitberger, B. Stenberg, Oxidation of natural rubber-based magnetorheological elastomers, *Polym. Degrad. Stab.* (3)86, 467–471, 2004

[122] J. Datta, M. Włoch, Inżynieria elastomerów, *Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej*, Gdańsk 2018, s. 115.

[123] S. Bednarek, Elastomery magnetoreologiczne – właściwości, technologia i zastosowania, *Inżynieria Materiałowa*, r. XXIV (1), 39-44, 2003.

[124] W. J. Choi, Dynamic Analysis of Magnetorheological Elastomer Configured Sandwich Structures. Praca doktorska, Univesity of Southampton, Southampton, 2009, s. 211.

[125] T. Liu, Y. Xu, Magnetorheological Elastomers: Materials and Applications, *Smart and Functional Soft Materials*,1-23, 2019.

[126] D. Gutenko, State of the art of soft robotic applications based on magnetorheological materials, *MATEC Web of Conferences* 322, 01050, 2020.

[127] C. W. Lee, I. H. Kim, H. J. Jung, Fabrication and characterization of natural rubber-based magnetorheological elastomers at large strain for base isolators, *Shock and Vibration* 2018:7434536, 1-12, 2018.

[128] J. Zhu, Z. Xu, and Y. Guo, Experimental and Modeling Study on Magnetorheological Elastomers with Different Matrices, *Journal of Materials in Civil Engineering* (11) 25, 1762–1771, 2014.

[129] Y. Shen, M. F. Golnaraghi, G. R. Heppler, Experimental Research and Modeling of Magnetorheological Elastomers, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 15, 27–35, 2014.

[130] L. Chen, X. Gong, W. H. Li, Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers, *Smart Materials and Structures* 16: 2645–2650, 2007.

[131] C. Lian, K. H. Lee, C. H. Lee, Friction and wear characteristics of magnetorheological elastomers based on silicone/polyurethane hybrid, *Journal of Tribology* 137(3): 031607, 1-7 2015.

[132] H. Böse, R. Röder, Magnetorheological elastomers with high variability of their mechanical properties, *Journal of Physics: Conference Series* 149: 012090, 1-6, 2009.

[133] S. Samal, M. Škodová, L. Abate, I. Blanco, Magneto-Rheological Elastomer Composites, A Review. *Applied* Sciences 10, 4899, 1-9, 2020.

[134] A. Boczkowska, S. Awietjan, Inteligentne kompozyty magnetoreologiczne, *Polimery* 58(6), 443-448, 2013.

[135] A. Spaggiari, A. Bellelli, Magnetorheological elastomers characterization under shear loading up to failure: A magneto-mechanical multivariate analysis, *Journal of Intelligent Material Systems and* Structures 32(9) 943–954, 2021.

[136] M. F. Jaafar, F. Mustapha, M. Mustapha, Review of current research progress related to magnetorheological elastomer material, *Journal of Materials Research and Technology* 15, 5010-5045, 2021.

[137] J. Winger, M. Schumann, A. Kupka, S. Odenbach, Influence of the particle size on the magnetorheological effect of magnetorheological elastomers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 481, 176–182, 2019.

[138] S. Anacleto-Lupianez, L. Z. Sun, Effect of Filler Morphology on Viscoelastic Properties of PDMS-Based Magnetorheological Elastomers, *Materials Research Society* 3, 3695-3707, 2018.

[139] G. V. Stepanov, S. S. Abramchuk, D. A. Grishin, L. V. Nikitin, E. Y. Kramarenko, A. R. Khokhlov, Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers, *Polymer* 48 (2), 488-495, 2007.

[140] M. Masłowski, M. Zaborski, Wpływ procesów starzenia termo- i fotooksydacyjnego na właściwości mechaniczne magnetoreologicznych kompozytów elastomerowych, *Polimery* 60(40), 264-271, 2015.

[141] L. Chen, X. L. Gong, W. H. Li, Effect of carbon black on the mechanical performances of magnetorheological elastomers, *Polymer Testing* 27, 340–345, 2008.

[142] B. Nayak, S. K. Dwivedy, K. S. Murthy, Fabrication and characterization of magnetorheological elastomer with carbon black, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 26, 830–839, 2015.

[143] C. Dębek, P. Skalski P, Wieloelastomerowe kompozyty magnetoreologiczne, P-412907, 2015.

[144] W. M Stewart, J. M. Ginder, L. D. Elie, Method and apparatus for reducing brake shudder. US Patent 5816587, 1998.

[145] G. H. Hitchcock, F. Gordaninejad, A. Fuchs, Controllable magneto-rheological elastomer vibration isolator. US Patent 7086507, 2006.

[146] G. H. Hitchcock, F. Gordaninejad, A. Fuchs, Controllable magneto-rheological elastomer vibration isolator. US Patent 7086507, 2006.

[147] A. A. Lerner, K. A. Cunefare. Adaptable vibration absorber employing a magnetorheological elastomer with variable gap length and methods and systems therefore. US Patent 20050040922, 2005.

[148] A. A. Lerner, K. A. Cunefare, Adaptable vibration absorber employing a magnetorheological elastomer with variable gap length and methods and systems therefore. US Patent 7102474, 2006.

[149] W. Barvosa-Carter, N. L. Johnson, A. L. Browne, Reversibly expandable energy absorbing assembly utilizing actively controlled and engineered materials for impact management and methods for operating the same, US patent 7.140.478 B2, 2006.

[150] P. Skalski, K. Kalita, Implementation of magnetorheological elastomers in Transport *Transactions of the Institute of Aviation* 4 (245), 189-198, 2016.

[151] H. X. Deng, X. L. Gong, Adaptive tuned vibration absorber based on magnetorheological elastomer, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 18: 1205–1210, 2007.

[152] S. S. Sun, J. Yang, T. Yildirim, H. Du, G. Alici G, Development of a nonlinear adaptive absorber based on magnetorheological elastomer, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 29: 194–204, 2018.

[153] Q. Wang, X. F. Dong, L. Y. Li, J. Ou, Study on an improved variable stiffness tuned mass damper based on conical magnetorheological elastomer isolators, *Smart Materials and Structures* 26 (10):105028, 2017.

[154] Y. Tao, X. T. Rui, F. F. Yang, G. Chen, L. Bian, W. Zhu, M. Wei, Design and experimental research of a magnetorheological elastomer isolator working in squeeze/elongation-shear mode, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 29: 1418–1429, 2018.

[155] S. Y. Tang, X. Zhang, S. Sun, D. Yuan, Q Zhao, S. Yan, L. Deng, G. Yun, J. Zhang, S, W. Li, Versatile microfluidic platforms enabled by novel magnetorheological elastomer microactuators, *Advanced Functional Materials* 28: 1705484, 2018.

[156] S. Qi, H. Guo, J. Fu, Y. Xie, 3D printed shapeprogrammable magneto-active soft matter for biomimetic applications, *Composites Science and Technology* 188: 107973, 2020.

[157] J. R. Watson, Method and apparatus for varying the stiffness of a suspension busing, US patent 5.609.353, 1997.

[158] M. L. Dezaki, M. Bodaghi, Magnetorheological elastomer-based 4D printed electroactive composite actuators, *Sensors and Actuators A: Physica* 349: 114063, 1-14, 2023.

[159] https://www.donserv.pl/produkty/reometry (dostęp: 17.02.2023).

[160] https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=64297&L=0 (dostęp: 20.03.2023).

[161] J. Mastalska-Popławska, A. Stempkowska, Ł. Wójcik, Elementy reologii w technologii ceramiki, Materiały pomocnicze do ćwiczeń pod redakcją Piotra Izaka, *Wydawnictwa AGH*, Kraków, 2022, s. 142.

[162] Z. Kembłowski, T. Kiljański, M. Dziubiński, J. Petera, J. Sęk, Ćwiczenia laboratoryjne z reometrii technicznej. *Redakcja Wydawnictw Naukowych Politechniki* Łódzkiej, Łódź 1993, s. 203.

[163] M. Kwiecień, Badania wybranych właściwości reologicznych i strukturalnych zawiesin na przykładzie modelowych maści farmaceutycznych. Rozprawa doktorska, Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, Poznań 2018, s. 160.

[164] https://home.agh.edu.pl/~szczech/PR.html (dostęp: 17.11.2022).

[165] www.libra-met.pl (dostęp: 20.10.2021).

[166] https://www.oks-germany.com/pl/ (dostęp: 10.02.2022).

[167] http://chempur.pl/pliki/karty\_charakterystyk/gliceryna\_bezwodna.pdf (dostęp: 16.04.2022).

[168] www.aerosil.com (dostęp: 20.10.2021).

[169] http://chempur.pl/pliki/karty\_charakterystyk/kwas\_oleinowy.pdf (dostęp: 18.05.2022).

[170] https://www.centro-chem.pl/pl/produkty/dekstryna-zolta (dostęp: 10.06.2022).

[171] https://www.standard.pl/produkty/katalog-a-z/produkt-117/dekstryna (dostęp: 20.06.2022).

[172] https://3d-nano.com/pl/ (dostęp: 25.11.2022).

[173] http://chempur.pl/pliki/karty\_charakterystyk/wegiel\_aktywny\_norit.pdf (dostęp: 15.03.2023).

[174] https://www.carlroth.com/medias/SDB-X908-PL (dostęp: 10.02.2023).

[175] https://chempur.pl/pliki/karty\_charakterystyk/magnezu\_wodorotlenek.pdf (dostęp: 20.11.2022).

[176]https://www.silikonypolskie.pl/wp-content/uploads/2017/02/GUMOSIL-B-2021.pdf (dostęp:18.04.2023).

[177] Rheology Theory & Applications Course, instrukcja TA Instruments, USA, 2004

[178] P. Denis, Opracowanie cieczy magnetoreologicznej do zastosowań w osłonach balistycznych. Praca magisterska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2012, s. 70.

[179]https://www5.konicaminolta.eu/fileadmin/content/eu/Measuring\_Instruments/4\_Le arning\_Centre/C\_A/PRECISE\_COLOR\_COMMUNICATION/PCC\_2020/PCC\_POL\_2020.pdf

[180] A. Fenyk, W. Horak, M. Zieliński, E. Miękoś, E. Chrześcijańska, D. Sroczyński, Investigation of the properties of selected magnetorheological fluids, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 33(18): 2294–2304, 2022.

[181] N. M Wereley, A. Chaudhuri, J.H Yoo JH, S. John, S. Kotha, A. Suggs, R. Radhakrishnan B. J. Love, T. S. Sudarshan, Bidisperse Magnetorheological Fluids using Fe Particles at Nanometer and Micron Scale, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 17(5): 393-401, 2006.

[182] K. T. Kannappan, Z. Laherisheth, K. Parekh, R.V Upadhyay, The effect of spherical nanoparticles on rheological properties of bi-dispersed magnetorheological fluids, *AIP Conference Proceedings* 1665(1): 130020, 2015.

[183] S. A. N. Leong, S. A. Mazlan, P. M. Samin, A. Idris, Ubaidillah, Performance of bidisperse magnetorheological fluids utilizing superparamagnetic maghemite nanoparticles, *AIP Conference Proceedings* 1710(1): 1-6, 2016.

[184] M. Paszkowski, W. Wieleba, R. Wróblewski, Badania wlasciwości adhezyjnych stali oraz tworzyw sztucznych w kontekście zastosowania ich na węzły tarcia. *Tribologia* 5: 95-104, 2010.

[185] D. Barnat-Hunek, Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych, *Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej*, Lublin 2016, s. 230.

[186]https://www.bosmal.com.pl/281twardosc\_elastomerow\_i\_materialow\_polimerowych (dostęp: 10.03.2023).

[187]https://www.indiamart.com/proddetail/cm3600d-color-spectrophotometer-20300760248.html (dostęp: 18.05.2023).

[188] Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

[189] Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych Politechniki Lubelskiej.

### **VII. STRESZCZENIE**

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości cieczy oraz elastomerów magnetoreologicznych o zróżnicowanym składzie fizykochemicznym otrzymywanych w stałym polu magnetycznym. W początkowym etapie pracy ustalono kryteria wyboru poszczególnych składników cieczy i elastomerów magnetoreologicznych (MR), a nastepnie przygotowano próbki, które w swoim składzie oprócz cząstek magnetycznych, nośnika w postaci oleju, stabilizatora, zawierały także różne dodatki. Badania dotyczyły zarówno kompletnych kompozycji danego materiału MR, jak również próbek bazowych (nie zawierających cząstek o właściwościach ferromagnetycznych). Przeprowadzone zostały badania pod kątem określenia zmian reologicznych, które zachodzą w materiale, w zależności od ilości i rodzaju poszczególnych składników, w obecności oraz bez działania stałego pola magnetycznego. Pierwszy typ badań miał na celu zbadanie charakteru odpowiedzi reologicznej badanych cieczy na wymuszenie ścinaniem. Drugi typ badań, pozwolił na określenie wpływu wartości indukcji pola magnetycznego na właściwości reologiczne cieczy. Wytworzone próbki cieczy magnetoreologicznych badano w warunkach ścinania dla różnych wartości amplitudy oraz częstotliwości przy różnych wartościach natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Wykonano serię badań dotyczących wyznaczenia takich parametrów jak lepkość dynamiczna, naprężenie ścinające czy współczynnik tłumienia. Określono również wpływ modułu sprężystości oraz modułu stratności na właściwości cieczy w funkcji odkształcenia oscylacyjnego, a także lepkości cieczy w funkcji szybkości ścinania. Ten etap badań pozwolił na określenie właściwości strukturalnych badanych materiałów, a także dostarczył informacji o plastyczności i sprężystości próbek. Na podstawie obserwacji oraz w wyniku przeprowadzonych badań, stwierdzono, że różnice wynikające z właściwości fizykochemicznych cząstek magnetycznych, mogą być podstawą do wyjaśnienia rozbieżności w wynikach badań reologicznych, a także mają wpływ na postać oraz konsystencję próbek. Dalsza część badań wykazała wpływ doboru poszczególnych składników cieczy magnetoreologicznych na ich właściwości reologiczne, jak również ważną rolę stabilizatora, który przyczynia się do wytworzenia ustalonej struktury wewnatrz cieczy. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że rodzaj, wielkość i stężenie poszczególnych komponentów cieczy, powodują zmiany granicy płynięcia oraz warunkują wartości lepkości badanych próbek.

W kolejnym etapie pracy, badaniom poddane zostały elastomery magnetoreologiczne. Wykonano badania procesu starzenia termooksydacyjnego, twardości Shore'a w skali A przed oraz po procesie starzenia. Określono także zmiany zabarwienia próbek po procesie starzeniowym. Próbki elastomerów poddano również dodatkowej ocenie wykonując pomiary nasiąkliwości, mrozoodporności, odporności chemicznej. Dodatkowo dla wybranych próbek wykonano badania wytrzymałościowe oraz mikroskopowe. Ostatni etap prac dotyczył pomiarów kąta zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej (SEP).

Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań, pozwalają wyjaśnić charakter występowania wielu zjawisk reologicznych, które zachodzą w materiale pod wpływem działania stałego pola magnetycznego. Potwierdzają także fakt o ważnym znaczeniu rodzaju oraz ilości stosowanych komponentów, w szczególności dodatków, jak również stabilizatorów, potrzebnych do przygotowania określonej próbki cieczy lub elastomeru magnetoreologicznego.

### VIII. ABSTRACT

The paper presents the results of tests on the properties of fluids and magnetorheological elastomers of various physicochemical compositions obtained in a constant magnetic field. In the initial stage of the work, criteria for the selection of individual components of the fluids and magnetorheological (MR) elastomers were established, and then samples were prepared, which in their composition, apart from magnetic particles, carrier in the form of oil, stabilizer, also contained various additives. The tests concerned both complete compositions of a given MR material, as well as base samples (not containing particles with ferromagnetic properties). Research was carried out to determine the rheological changes that occur in the material, depending on the amount and type of individual components, in the presence and without the action of a permanent magnetic field. The first type of research was aimed at examining the nature of the rheological response of the tested liquids to shear excitation. The second type of research allowed us to determine the influence of the magnetic field induction value on the rheological properties of the liquid. The produced samples of magnetorheological fluids were tested under shear conditions for different amplitude and frequency values at different values of the external magnetic field strength. A series of tests were carried out to determine such parameters as dynamic viscosity, shear stress or damping coefficient. The influence of the modulus of elasticity and the loss modulus on the properties of the liquid as a function of the oscillatory deformation, as well as the viscosity of the liquid as a function of the shear rate, was also determined. This stage of research allowed us to determine the structural properties of the tested materials, and also provided information about the plasticity and elasticity of the samples. Based on the observations and as a result of the tests carried out, it was found that the differences resulting from the physicochemical properties of the magnetic particles may be the basis for explaining the discrepancies in the results of rheological tests, and also affect the form and consistency of the samples. The further part of the research showed the influence of the selection of individual components of magnetorheological fluids on their rheological properties, as well as the important role of the stabilizer, which contributes to the formation of a fixed structure inside the fluid. On the basis of the tests carried out, it was observed that the type, size and concentration of individual components of the liquid cause changes in the yield point and determine the viscosity values of the tested samples.

In the next stage of the work, magnetorheological elastomers were tested. The thermo-oxidative aging process and Shore A hardness before and after the aging process were tested. Changes in the color of the samples after the aging process were also determined. Elastomer samples were also subjected to additional evaluation by performing measurements of water absorption, frost resistance and chemical resistance. In addition, strength and microscopic tests were performed for selected samples. The last stage of work concerned the measurements of the contact angle and surface free energy (SEP).

Conclusions resulting from the conducted research allow us to explain the nature of the occurrence of many rheological phenomena that occur in the material under the influence of a constant magnetic field. They also confirm the importance of the type and amount of components used, in particular additives, as well as stabilizers needed to prepare a specific sample of fluid or magnetorheological elastomer.
# IX. SPIS RYSUNKÓW I TABEL

<b>RYS. II.1.1.1</b> Symbol Amerykańskiego Towarzystwa Reologicznego [7]16
<b>RYS.II.1.2.2.1.</b> Zakres występowania różnych zachowań reologicznych materiału w zależności od odkształcenia (γ <sub>0</sub> ) i liczby Debory (De) A – lepkie (newtonowskie), B – liniowo lepkosprężyste, C-nieliniowo lepkosprężyste, D - sprężyste [12]
<b>RYS.II.1.2.3.1.</b> Przepływ cieczy newtonowskiej między dwiema płytkami równoległymi. Proste ścinanie [13]
<b>RYS.II.1.2.3.2.</b> Składowe naprężeń ścinających [7]23
<b>RYS.II.1.2.3.3.</b> Ściskanie, rozciąganie oraz działanie naprężeń ścinających [10]23
<b>RYS.II.1.2.4.1.</b> Ścinanie ciała sprężystego w kształcie elementarnego prostopadłościanu [7]24
<b>RYS. II.1.2.6.1.</b> Krzywa płynięcia płynu newtonowskiego [11]27
<b>RYS.II.1.2.6.2.</b> Krzywe płynięcia płynu newtonowskiego [7]27
<b>RYS. II.1.2.6.3.</b> Krzywe płynięcia dla płynów nienewtonowskich [11]28
<b>RYS. II.1.2.6.4.</b> Reologiczne krzywe płynięcia materiału idealnie plastycznego [14]28
<b>RYS. II.1.2.6.5.</b> Reologiczne krzywe płynięcia materiału plastycznego [14]28
<b>RYS. II.1.2.6.6.</b> Reologiczne krzywe płynięcia materiału pseudplastycznego [14]29
<b>RYS.II.1.2.6.7.</b> Krzywe lepkości płynu newtonowskiego [7]29
<b>RYS.II.3.1.1.</b> Ogólna zasada działania materiału inteligentnego [45]33
<b>RYS.II.3.1.2.</b> Proces sedymentacji występujący w cieczy magnetoreologicznej35
<b>RYS.II.3.2.1.</b> Żel powstały po dodaniu 7% mas. SiO <sub>2</sub> , do oleju mineralnego przed dodaniem cząstek magnetycznych
<b>RYS.II.3.2.2</b> . Zdjęcia wybranych próbek: a) cieczy magnetoreologicznych, b) elastomerów magnetoreologicznych, c) żeli magnetoreologicznych
<b>RYS.II.3.3.1.</b> Efekt magnetoreologiczny [59]40
<b>RYS.II.3.3.2.</b> Zdjęcie cząstek magnetycznych bez obecności pola magnetycznego a), w polu magnetycznym b) [26]
<b>RYS.II.3.3.3.</b> Zdjęcie cząstek karbonylku żelaza rozproszonych w oleju naturalnym, po zadziałaniu pola magnetycznego (zdjęcie wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym) [60]41

<b>RYS.II.3.3.4.</b> Postać cieczy magnetoreologicznej przy braku pola magnetycznego a), ciecz pod wpływem działania pola magnetycznego b), c)
<b>RYS.II.3.3.5.</b> Fotografie żelu magnetoreologicznego a) bez pola magnetycznego, b) w polu magnetycznym
<b>RYS.II.4.1.1.</b> Obraz SEM cząstek żelaza karbonylkowego [61]44
<b>RYS.II.4.1.2.</b> Cząstka cieczy magnetoreologicznej z warstewką ochronną w cieczy nośnej [65]45
<b>RYS.II.4.1.3.</b> Zależność lepkości dynamicznej płynu MR (OKS 1050, 50 mPa·s) od natężenia pola magnetycznego [68]
<b>RYS.II.4.1.4.</b> Zależność lepkości dynamicznej płynu MR (OKS 1050, 500 mPa•s) od natężenia pola magnetycznego [68]
<b>RYS.II.4.1.5.</b> Naprężenie ścinające w funkcji szybkości ścinania dla modelu Newtona i Binghama cieczy magnetoreologicznej [69]
<b>RYS.II.4.1.6.</b> Schematyczne przedstawienie zachowania MRF pod wpływem pola magnetycznego [70]47
<b>RYS.II.4.1.7.</b> Wpływ zawartości cząstek magnetycznych na lepkość i naprężenie ścinające cieczy MR bez działania pola magnetycznego [74]
<b>RYS.II.4.1.8.</b> Wpływ natężenia pola magnetycznego na lepkość i naprężenie ścinające cieczy MR [74]48
<b>RYS.II.4.1.9.</b> Wpływ zawartości cząstek magnetycznych na lepkość i naprężenie ścinające MR (98mT) [74]49
<b>RYS.II.4.1.10.</b> Schemat stanowiska badawczego, 1 – silnik elektryczny, 2 – przetwornik momentu obrotowego, 3 – obudowa, 4 – nabiegunnik, 5 – magnes trwały, 6 – kanały przepływu cieczy chłodzącej, 7 – nabiegunnik, 8 – linie pola magnetycznego, 9 – ciecz magnetyczna, 10 – tuleja z występami [75]50
<b>RYS.II.4.1.11.</b> Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla różnych wartości indukcji magnetycznej [75]
<b>RYS.II.4.1.12.</b> Krzywe płynięcia uzyskane dla różnych objętości dwóch cieczy magnetycznych przy różnych szerokościach szczeliny [75]
<b>RYS.II.4.1.13.</b> Podstawowe tryby pracy cieczy magnetoreologicznych: (a) – ścinanie, (b) – ściskanie, (c) – tryb "zaworowy" [76]
<b>RYS.II.4.1.14.</b> Uniwersalne stanowisko do badania układów z cieczą MR (łożysk oraz amortyzatorów) wykonane w Katedrze Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie53
<b>RYS.II.4.2.1.1.</b> Mikrostruktura proszków żelaza karbonylkowego: a) HQ, b) OM; SEM, elektrony wtórne, napięcie 10 kV o średniej wielkości 1,6 µm (HQ) oraz 5,7 µm (OM) [80]55
<b>RYS.II.4.2.1.2.</b> Lepkość dynamiczna w funkcji szybkości ścinania (a) oraz naprężenie ścinające w funkcji szybkości ścinania (b) dla różnej wielkości cząstek bez pola i w polu magnetycznym 0,2 T [80]

<b>RYS.II.4.2.1.3.</b> Granica plastyczności w funkcji pola magnetycznego dla cieczy MR o kulistych cząstkach i dla cieczy MR o częściowym udziale cząstek w postaci włókien [81]
<b>RYS.II.4.2.1.4.</b> Obrazy SEM dla cząstek magnetycznych o kształcie kulistym (a) i kształcie płatków (b). [82]
<b>RYS.II.4.2.1.5.</b> Krzywe płynięcia dla próbki izotropowej w skali liniowej dla małych (a) i dużych natężeń pola magnetycznego (b) [82]
<b>RYS.II.4.2.1.6.</b> Krzywe płynięcia dla cząstek anizotropowych rozproszonych w płynie MR przy (a) niąszych i (b) wyższych polach magnetycznych [82]
<b>RYS.II.4.2.3.1.</b> Osadzanie się cząstek przy różnych stężeniach Aerosilu w próbce: a) 0% obj. Aerosilu, b) 5% obj. Aerosilu, c) 15% obj. Aerosilu, d) 30% obj. Aerosilu [89]61
<b>RYS.II.4.2.3.2.</b> Próbka żelu zawierająca olej silikonowy i SiO <sub>2</sub> bez cząstek magnetycznych
<b>RYS.II.4.2.3.3.</b> Widok próbek żeli zawierających w swoim składzie olej silikonowy, cząstki magnetyczne, różne dodatki oraz $SiO_2$ o zawartościach mas. od 7% do 10%
<b>RYS.II.4.2.4.1.</b> Zmiana szybkości sedymentacji z udziałem masowym cząstek magnetycznych [27]64
<b>RYS.II.4.2.4.2.</b> Obrazy SEM elektrolitycznego proszku żelaza o strukturze pręcikowej o nieregularnym kształcie i powierzchni; (a) kształt i wielkość cząstek elektrolitycznych żelaza (EI), (b) cząstki pokryte gumą guar [29]
<b>RYS.II.4.3.1.</b> Zachodzący proces sedymentacji w próbkach zawierających cząstki magnetyczne, jednakową ilość stabilizatora Aerosil 200 (SiO <sub>2</sub> ) oraz takie same ilości dwóch różnych dodatków w postaci chitozanu (a), celulozy (b) oraz samego SiO <sub>2</sub> (c)
<b>RYS.II.4.4.1.1.</b> Tłumik z cieczą MR w systemie redukcji drgań siedziska [101]68
<b>RYS.II.4.4.1.2.</b> Schemat ilustrujący konstrukcję amortyzatora magnetoreologicznego [102]69
<b>RYS.II.4.4.1.3.</b> Zakres sił tłumienia dla przykładowego amortyzatora MR [102]69
<b>RYS.II.4.4.1.4.</b> Amortyzatory z cieczą magentoreologiczną wykonane w Katedrze Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie
<b>RYS.II.4.4.1.5.</b> Stanowisko do badania uszczelnień kasetowych z cieczą MR wykonane w Katedrze Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie
<b>RYS.II.4.4.1.6.</b> Tłumik z cieczą magnetoreologiczną [103]71
<b>RYS.II.4.4.1.7.</b> Schemat konstrukcji magnetoreologicznego tłumika obrotowego [47]71
<b>RYS.II.4.4.1.8.</b> Testowane sprzęgło MR zamontowane w skrzyni biegów [47]72
<b>RYS.II.4.4.1.9.</b> Schematyczne konfiguracje hamulców i sprzęgieł MR. (a) hamulec MR, (b) sprzęgło MR [100]

RYS.II.4.4.2.1. Widok mostu "tańczącego w Wołgogradzie [106]74
<b>RYS.II.4.4.2.2.</b> Most Dongting z amortyzatorami MR [78]74
<b>RYS.II.4.4.2.3.</b> Próbka konstrukcji do testu tłumienia drgań sejsmicznych MR [78]75
<b>RYS.II.4.4.3.1.</b> Zastosowanie cieczy MR w głośniku [3]76
<b>RYS.II.4.4.3.2.</b> Schemat działania mechanizmu polerowania magnetoreologicznego [60]76
<b>RYS.II.4.4.1.</b> Zawieszenie bębna pralki automatycznej z wykorzystaniem tłumików MR [110]77
<b>RYS.II.4.4.5.1.</b> Wojskowy pojazd kołowy, służący do ostrzału moździerzowego, wykorzystujący amortyzatory MR jako podstawowe zawieszenie do sterowania ruchami podwozia [111]
<b>RYS.II.4.4.5.2.</b> Zastosowanie tłumika MR do tłumienia przemieszczeń lufy działka [112]78
<b>RYS.II.4.4.5.3.</b> Kamizelka wykorzystująca właściwości cieczy MR (a) [113], (b) negatywne skutki odrzutu broni oraz przedstawienie użycia cieczy MR w celu zmniejszenia tego efektu [78]
<b>RYS.II.4.4.6.1.</b> Konstrukcja protezy z tłumikiem MR [114]79
<b>RYS.II.4.4.6.2.</b> Zdjęcie dopasowanej protezy [117]
<b>RYS.II.4.4.6.3.</b> Prototyp stabilizatora magnetoreologicznego stawu kolanowego [119]81
<b>RYS.II.5.1.1.</b> Napełniacz krzemionkowy Aerosil 200 (a), zdjęcie napełniacza wykonane mikroskopem biologicznym - powiększenie 40 - krotne (b)
<b>RYS.II.5.1.2.</b> Porównanie zakresów pracy cieczy i elastomerów magnetoreologicznych [66]84
<b>RYS.II.5.1.3.</b> Schemat ideowy procesu wytwarzania izotropowych i anizotropowych elastomerów magnetoreologicznych (MRE) [36,125]
<b>RYS.II.5.1.4.</b> Elastomery MR w kształcie pierścienia [35]
<b>RYS.II.5.1.5.</b> Próbki elastomerów o różnych kształtach (a), próbki zawierające w składzie także różne dodatki: (1)-Gumosil B -matryca elastomerowa, bez cząstek magnetycznych, (2,4)- Gumosil B + chitozan, (3)- Gumosil B + celuloza, (5)- Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (6)- Gumosil B + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + TiO <sub>2</sub> (b)86
<b>RYS.II.5.1.6.</b> Obrazy SEM z 200-krotnym (lewa seria zdjęć) i 1600-krotnym (prawa seria zdjęć) powiększeniem MRE przygotowanych przy natężeniu strumienia magnetycznego B wynoszącym (a) 0 mT, (b) 200 mT, (c) 400 mT, (d) 600 mT, (e) 800 mT i (f) 1000 mT [130]87
<b>RYS.II.5.1.7.</b> Struktura mikroskopowa MRE: (a) izotropowy MRE, (b) anizotropowy MRE [131]87
<b>RYS.II.5.2.1.</b> Zależność modułu zachowawczego G' (po lewej) i modułu stratności G''(po prawej) kompozytów MRE o różnych stężeniach cząstek żelaza od indukcji magnetycznej B. [35]90
<b>RYS.II.5.2.2.</b> Zależność modułu zachowawczego G' izotropowych (po lewej) i anizotropowych kompozytów MRE (po prawej) o różnych stężeniach cząstek żelaza od indukcji magnetycznej B. [35]

<b>RYS.II.5.2.3.</b> Zależność współczynnika wzrostu modułu zachowawczego G' izotropowych (po lewej) i anizotropowych kompozytów MRE (po prawej) o różnych stężeniach cząstek żelaza od indukcji magnetycznej B [35]
<b>RYS.II.5.2.4.</b> Krzywe odkształcenia-naprężenia ścinającego próbki MRE od indukcji magnetycznej B [50]
<b>RYS.II.5.2.5.</b> Obrazy SEM cząstek wypełniacza żelaza: a) Żelazo 2; b) Żelazo 3: c) Żelazo 4: d) Żelazo 5 [138]
<b>RYS.II.5.3.1.</b> Schemat ilustrujący zespół pochłaniający energię uderzenia podczas wypadku [149]96
<b>RYS.II.5.3.2.</b> Widok perspektywiczny przedniego zawieszenia pojazdu silnikowego: (8)-przednie koło pojazdu, (10)- poprzeczny element zawieszenia, (12)-podłużny element zawieszenia, (14)-element podtrzymujący koło, (16)-element podwozia w postaci ramy pomocniczej, (18)-zmienna tuleja zawieszenia [157]
<b>RYS.II.5.3.3.</b> Prototyp stopy protetycznej z elementem sprężynowym MRE [63]97
<b>RYS.II.6.1.1.</b> Metoda pomiarowa: rotacyjna (a), oscylacyjna (b), w układzie typu stożek - płytka [160]
<b>RYS.II.6.1.1.1.</b> Schemat budowy reometrów kapilarnych: (a) reometr gazowy, (b) reometr tłokowy [7]
<b>RYS.II.6.1.2.1.1.</b> Układ pomiarowy stożek – płytka [9,163]102
<b>RYS.II.6.1.2.1.2.</b> Efekt Weissenberga (a) ciecz lepkosprężysta, b) ciecz newtonowska104
<b>RYS.II.6.1.2.2.1.</b> Układ pomiarowy płytka – płytka [9,163]105
RYS.II.6.1.2.3.1. Układ pomiarowy z cylindrami współosiowymi [9]106
<b>RYS.III.2.1.</b> Elektromagnes Lake Shore Cryotronics LS-EM-7 (a), zasilacz magnetyczny Lake Shore (MPS) Model 648 (b), teslomierz Lake Shore Cryotronics F41wykorzystywany do pomiaru indukcji magnetycznej (c)
RYS.III.2.2. Mikroskop OLYMPUS CX 41
<b>RYS. III.2.3.</b> Reometr rotacyjny MCR 301 (a), komora badawcza MRD 180 (b) [164]112
<b>RYS. III.2.4.</b> Reometr Ares G2 firmy TA Instruments (a): 1- wyświetlacz dotykowy, 2- stolik, 3- przetwornik, 4- piec z wymuszonym obiegiem powietrza, 5- motor, 6 - panel sterujący; moduł zasilania (b): 7- zasilanie pieca, 8 - zasilanie stacji Ares G2
RYS. III.2.5. Twardościomierz marki Zwick-Roell [187]114
RYS.III.2.6. Suszarka firmy Binder
RYS.III.2.7. Spektrofotometr firmy Konica Minolta Spectrophotometr CM-3600d [188]115
RYS.III.2.8. Mikroskopu elektronowego FEI Quanta 3D FEGSEM [189]116
<b>RYS.III.2.9</b> . Maszyna do badania wytrzymałości na rozciąganie Zwick/Roell Z050 [190]117

<b>RYS.III.2.10</b> . Tensjometr Biolin Scientific Attension Theta Flex117
<b>RYS. III.3.2.1.</b> Widok próbek cieczy magnetoreologicznych (CM 1 - CM 8)125
<b>RYS. III.3.2.2.</b> Widok próbek cieczy magnetoreologicznych bez cząstek magnetycznych125
<b>RYS. III.3.2.3.</b> Zdjęcia mikroskopowe cząstek Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : a) pow.10 - krotne, b) pow. 40 - krotne126
<b>RYS. III.3.2.4.</b> Zdjęcia mikroskopowe cząstek żelaza karbonylkowego: a) pow. 40 - krotne, b) Cząstki Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , pow. 40 - krotne
<b>RYS. III.3.2.5.</b> Zdjęcia mikroskopowe cząstek żelaza karbonylkowego w oleju OKS 352 (cieczy nośnej): a) pow. 10 - krotne, b) pow. 40 - krotne
<b>RYS. III.3.2.6.</b> Zdjęcia mikroskopowe cząstek magnetytu (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) w oleju OKS 352 (cieczy nośnej): a) pow. 10 - krotne, b) pow. 40 - krotne
<b>RYS. III.3.2.7.</b> Badane próbki elastomerów magnetoreologicznych128
<b>RYS. III.3.2.8.</b> Widok wybranych próbek elastomerów magnetoreologicznych129
<b>RYS. III.3.3.1</b> Schemat komory MRD 180. 1 - ruchoma płytka, 2 - badana ciecz, 3a - górna część obudowy, 3b - dolna część obudowy, 4 - rdzeń elektromagnesu, 5 - uzwojenie elektromagnesu, 6 - płytka nieruchoma, 7 - obwód magnetyczny [105]
<b>RYS. III.3.3.2.</b> Dozowanie próbki na dolną płytkę reometru131
<b>RYS.III.3.3.3.</b> Montaż komory MRD 180131
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180.       131         RYS. III.3.3.4. Schemat układu płytka – płytka [177, 178].       133         RYS. III.3.3.5. Krzywa magnesowania obwodu magnetycznego w głowicy badawczej dla maksymalnego prądu 5A.       134
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180.131RYS. III.3.3.4. Schemat układu płytka – płytka [177, 178].133RYS. III.3.3.5. Krzywa magnesowania obwodu magnetycznego w głowicy badawczej dla maksymalnego prądu 5A.134RYS.III.3.3.6. Uproszczona ilustracja bryły barw dla przestrzeni barw L*a*b* [179].135RYS.III.4.1.1.1. Krzywe płynięcia próbek CM0x, badania rotacyjne.137
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180.       131         RYS. III.3.3.4. Schemat układu płytka – płytka [177, 178].       133         RYS. III.3.3.5. Krzywa magnesowania obwodu magnetycznego w głowicy badawczej dla maksymalnego prądu 5A.       134         RYS.III.3.3.6. Uproszczona ilustracja bryły barw dla przestrzeni barw L*a*b* [179].       135         RYS.III.4.1.1.1. Krzywe płynięcia próbek CM0x, badania rotacyjne.       137         RYS.III.4.1.1.2. Krzywe lepkości próbek CM0x, badania rotacyjne.       138
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180.       131         RYS. III.3.3.4. Schemat układu płytka – płytka [177, 178].       133         RYS. III.3.3.5. Krzywa magnesowania obwodu magnetycznego w głowicy badawczej dla maksymalnego prądu 5A.       134         RYS.III.3.3.6. Uproszczona ilustracja bryły barw dla przestrzeni barw L*a*b* [179].       135         RYS.III.4.1.1.1. Krzywe płynięcia próbek CM0x, badania rotacyjne.       137         RYS.III.4.1.1.2. Krzywe lepkości próbek CM0x, badania rotacyjne.       138         RYS.III.4.1.1.3. Krzywe płynięcia próbek CM0x. Linia ciągła – badania oscylacyjne, linia przerywana-badania rotacyjne.       140
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180.       131         RYS. III.3.3.4. Schemat układu płytka – płytka [177, 178].       133         RYS. III.3.3.5. Krzywa magnesowania obwodu magnetycznego w głowicy badawczej dla maksymalnego prądu 5A.       134         RYS.III.3.3.6. Uproszczona ilustracja bryły barw dla przestrzeni barw L*a*b* [179].       135         RYS.III.4.1.1.1. Krzywe płynięcia próbek CM0x, badania rotacyjne.       137         RYS.III.4.1.1.2. Krzywe lepkości próbek CM0x, badania rotacyjne.       138         RYS.III.4.1.1.3. Krzywe płynięcia próbek CM0x. Linia ciągła – badania oscylacyjne, linia przerywanabadania rotacyjne.       140         RYS.III.4.1.1.4. Moduły stratności (G'') i sprężystości (G') próbek CM0x, badania       141
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180.       131         RYS. III.3.3.4. Schemat układu płytka – płytka [177, 178].       133         RYS. III.3.3.5. Krzywa magnesowania obwodu magnetycznego w głowicy badawczej dla maksymalnego prądu 5A.       134         RYS.III.3.3.6. Uproszczona ilustracja bryły barw dla przestrzeni barw L*a*b* [179].       135         RYS.III.4.1.1.1. Krzywe płynięcia próbek CM0x, badania rotacyjne.       137         RYS.III.4.1.1.1.2. Krzywe lepkości próbek CM0x, badania rotacyjne.       138         RYS.III.4.1.1.1.3. Krzywe płynięcia próbek CM0x. Linia ciągła – badania oscylacyjne, linia przerywanabadania rotacyjne.       140         RYS.III.4.1.1.1.4. Moduły stratności (G'') i sprężystości (G') próbek CM0x, badania       141         RYS.III.4.1.1.2.1. Krzywe płynięcia badanych cieczy MR, badania rotacyjne (B = 0 mT).       142
RYS.III.3.3.3. Montaż komory MRD 180.       131         RYS. III.3.3.4. Schemat układu płytka – płytka [177, 178].       133         RYS. III.3.3.5. Krzywa magnesowania obwodu magnetycznego w głowicy badawczej dla maksymalnego prądu 5A.       134         RYS.III.3.3.6. Uproszczona ilustracja bryły barw dla przestrzeni barw L*a*b* [179].       135         RYS.III.4.1.1.1. Krzywe płynięcia próbek CM0x, badania rotacyjne.       137         RYS.III.4.1.1.2. Krzywe płynięcia próbek CM0x, badania rotacyjne.       138         RYS.III.4.1.1.3. Krzywe płynięcia próbek CM0x. Linia ciągła – badania oscylacyjne, linia przerywanabadania rotacyjne.       140         RYS.III.4.1.1.2. Krzywe płynięcia badanych cieczy MR, badania rotacyjne (B = 0 mT).       142         RYS.III.4.1.1.2. Krzywe płynięcia badanych cieczy MR, badania oscylacyjne (B = 0 mT); a) układ współrzędnych log-log, b) układ współrzędnych lin-lin.       142

<b>RYS.III.4.1.1.2.4.</b> Zależność współczynnika tłumienia (tan δ) badanych cieczy MR od odkształcenia dla B = 0
<b>RYS.III.4.1.1.2.5.</b> Moduły sprężystości G' i stratności G" dla próbek CMx dla B=0146
<b>RYS. III.4.1.2.1.1.</b> Test Magneto Sweep
<b>RYS.III.4.1.2.1.2.</b> Krzywe płynięcia badanych cieczy MR; a) B=0 mT, b) B=50 mT, c) B=100 mT, d) B=200 mT, e) B=400 mT, f) B=500 mT148
<b>RYS.III.4.1.2.1.3.</b> Krzywe płynięcia badanych cieczy MR- badania oscylacyjne; a) B=0 mT, b) B=50 mT, c) B=100 mT, d) B=200 mT, e) B=400 mT, f) B=500 mT151
<b>RYS.III.4.1.2.1.4.</b> Przykładowy wynik pomiaru wraz z zaznaczeniem punktów charakterystycznych (koniec granicy liniowej sprężystości (LVE) oraz punkt przecięcia krzywych G' i G'' (crossover)). Na tej podstawie wyznaczono strukturalną granicę płynięcia (yield stress) oraz granicę płynięcia (flow stress)
<b>RYS.III.4.1.2.1.5.</b> Moduł sprężystości CMx; a) B=0 mT, b)B=50 mT, c) B=100 mT, d) B=200 mT, e) B=400 mT, f) B=500 mT
<b>RYS.III.4.1.2.1.6.</b> Moduł sprężystości G' i moduł stratności G": a) B=50 mT, b) B=500155
<b>RYS.III.4.1.2.1.7.</b> Współczynnik tłumienia przy LVE (gamma = 0,01%)156
<b>RYS.III.4.1.2.1.8.</b> Wykresy zależności strukturalnej granicy plastyczności (stuctural yield stress) od wartości indukcji magnetycznej dla próbek cieczy CMx
<b>RYS.III.4.1.2.1.9.</b> Wykres zależności naprężenia płynięcia (flow stress) od wartości indukcji magnetycznej dla próbek CMx
<b>RYS.III.4.2.1.1.</b> Wykres zmiany twardości elastomerów magnetoreologicznych162
<b>RYS.III.4.2.2.1.</b> Wyniki badań twardości Shoer'a elastomerów przed i po starzeniu165
<b>RYS.III.4.2.3.1.</b> Wyniki zmiany zabarwienia dla elastomerów po procesie starzenia termooksydacyjnego
<b>RYS.III.4.2.4.1.</b> Wyniki nasiąkliwości wodą elastomerów przy B=0T169
<b>RYS.III.4.2.4.2.</b> Wyniki nasiąkliwości wodą elastomerów przy B=0,5T170
<b>RYS.III.4.2.6.1.</b> Wykres przedstawiający mrozoodporność elastomerów przy B=0T177
<b>RYS.III.4.2.6.2.</b> Wykres przedstawiający mrozoodporność elastomerów przy B=0,5T178
<b>RYS.III.4.2.7.1.</b> Rysunek przedstawiający rozkład sił rozciągających prostopadłych do indukcji magnetycznej B (1), równoległych do indukcji magnetycznej B (2)
<b>RYS.III.4.2.8.1.</b> Zdjęcie elektronów wtórnych SE dla elastomeru EM2 otrzymanego bez działania stałego pola magnetycznego (B=0)
<b>RYS.III.4.2.8.2.</b> Zdjęcie elektronów wstecznie rozproszonych BSE dla elastomeru EM2 otrzymanego bez działania stałego pola magnetycznego (B=0)

<b>RYS.III.4.2.8.3.</b> Zdjęcie elektronów wtórnych SE dla elastomeru EM2' otrzymanego w stałym polu magnetycznym (B=0,5 T)
<b>RYS.III.4.2.8.4.</b> Zdjęcie elektronów wstecznie rozproszonych BSE dla elastomeru EM2' otrzymanego w stałym polu magnetycznym (B=0,5 T)
RYS. III.4.2.9.1. Zależność kąta zwilżania od rodzaju elastomeru
RYS. III.4.2.9.2. Zależność kąta zwilżania od rodzaju elastomeru
<b>RYS. III.4.2.9.3.</b> Wpływ działania pola magnetycznego na zmiany kąta zwilżania dla wybranych elastomerów186
<b>RYS. III.4.2.9.4.</b> Wykres zmian kąta zwilżania dla wybranych elastomerów zawierających różne domieszki
<b>RYS. III.4.2.9.5.</b> Wykres zmian kąta zwilżania dla wybranych elastomerów zawierających różne domieszki w odniesieniu do próbki bazowej (zerowej) EM0
<b>RYS. III.4.2.9.6.</b> Wykres zmian kąta zwilżania dla wybranych elastomerów zawierających różne zawartości cząstek magnetycznych w polu magnetycznym oraz bez działania pola magnetycznego
<b>RYS. III.4.2.9.7.</b> Wykres zmian kąta zwilżania dla wybranych elastomerów zawierających różne cząstki magnetyczne w polu magnetycznym oraz bez działania pola magnetycznego
<b>RYS. III.4.2.10.1.</b> Zależność wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) od rodzaju elastomeru
<b>RYS. III.4.2.10.2.</b> Zależność wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) od rodzaju elastomeru (seria II)
<b>RYS. III.4.2.10.3.</b> Wpływ działania stałego pola magnetycznego na zmiany SEP dla wybranych elastomerów
<b>RYS. III.4.2.10.4.</b> Wykres SEP dla wybranych elastomerów zawierających różne domieszki192
<b>RYS. III.4.2.10.5.</b> Wykres zmian SEP dla wybranych elastomerów zawierających różne zawartości cząstek magnetycznych w polu magnetycznym oraz bez działania pola magnetycznego
<b>RYS. III.4.2.10.6.</b> Wykres zmian SEP dla wybranych elastomerów zawierających różne domieszki w odniesieniu do próbki bazowej (zerowej) EM0
<b>RYS. III.4.2.10.7</b> . Wykres zmian SEP dla wybranych elastomerów zawierających różne cząstki magnetyczne w polu magnetycznym oraz bez działania pola magnetycznego

<b>TABELA II.1.2.1.1.</b> Przykładowe wartości lepkości dla różnych substancji w 20°C [mPa·s] [9]19
<b>TABELA.II.2.1.</b> Parametry cieczy magnetoreologicznych firmy Lord Corporation [30,31,32]31
<b>TABELA.II.2.2.</b> Parametry cieczy magnetoreologicznych firmy Liquids Research Limited [33]31
<b>TABELA II.3.2.1</b> . Najczęściej spotykane składniki stosowane do wytworzenia cieczy, elastomerów i żeli         magnetoreologicznych
<b>TABELA II.4.2.1.1.</b> Przegląd wybranych proszków żelaza karbonylkowego CIP produkcji firmy BASF         [79]
<b>TABELA II.5.1.1.</b> Podział elastomerów [123]
<b>TABELA III.3.1.1.</b> Odczynniki chemiczne stosowane w badaniach
TABELA III.3.2.1.       Skład chemiczny oraz rozmiar cząstek proszku żelaza karbonylkowego oraz magnetytu [165]
<b>TABELA III.3.2.2.</b> Podstawowe właściwości oleju zastosowanego         do wytworzenia próbek cieczy [166]
<b>TABELA III.3.2.3.</b> Podstawowe właściwości gliceryny [167]
TABELA III.3.2.4. Podstawowe właściwości stabilizatora Aerosil 200 [168]
<b>TABELA III.3.2.5.</b> Właściwości kwasu oleinowego [169]121
<b>TABELA III.3.2.6.</b> Podstawowe właściwości dekstryny żółtej [170,171]121
<b>TABELA III.3.2.7.</b> Podstawowe właściwości grafitu ekspondowanego EG 290 [172]122
TABELA III.3.2.8. Skład chemiczny oraz właściwości węgla aktywnego NORIT ® SX 2 [173]122
<b>TABELA III.3.2.9.</b> Podstawowe właściwości tlenku glinu [174]
<b>TABELA III.3.2.10.</b> Podstawowe właściwości wodorotlenku magnezu [175]123
<b>TABELA III.3.2.11.</b> Skład próbek tzw. bazowych, bez zawartości cząstek magnetycznych124
<b>TABELA III.3.2.12.</b> Skład badanych cieczy magnetoreologicznych
<b>TABELA III.3.2.13.</b> Właściwości kauczuku silikonowego (Gumosil B)         oraz katalizatora OL-1 [176]
TABELA III.3.2.14. Skład badanych elastomerów magnetoreologicznych128
TABELA III.3.2.15. Skład badanych elastomerów magnetoreologicznych
<b>TABELA III.3.3.1.</b> Dane pomiarowe
<b>TABELA III.4.1.1.1.1.</b> Średnia lepkość dynamiczna badanych próbek CM0x138
<b>TABELA III.4.2.1.1.</b> Średnie wartości twardości elastomerów magnetoreologicznych162

<b>TABELA III.4.2.2.1</b> . Zdjęcia próbek elastomerów przed oraz po starzeniu164
TABELA III.4.2.3.1.       Zmiany zabarwienia elastomerów magnetoreologicznych po procesie starzeniowym
<b>TABELA III.4.2.4.1</b> . Nasiąkliwość elastomerów na osnowiekauczuku silikonowego (Gumosil B), przy B=0 T168
<b>TABELA III.4.2.4.2.</b> Nasiąkliwość elastomerów na osnowie kauczukusilikonowego (Gumosil B), przy B=0,5 T
TABELA III.4.2.5.1. Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B) na kwas siarkowy (VI), dla B=0 T
<b>TABELA III.4.2.5.2.</b> Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (GumosilB) na kwas siarkowy (VI), przy B= 0,5 T
<b>TABELA III.4.2.5.3.</b> Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (GumosilB) na wodorotlenek sodu, przy B = 0 T
<b>TABELA III.4.2.5.4.</b> Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (GumosilB) na wodorotlenek sodu, przy B = 0,5 T
<b>TABELA III.4.2.5.5.</b> Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (GumosilB) na aceton, przy B = 0 T
<b>TABELA III.4.2.5.6.</b> Odporność chemiczna elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (GumosilB) na aceton, przy B = 0,5 T
<b>TABELA III.4.2.6.1.</b> Mrozoodporność dla elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B), przy B = 0 T
TABELA III.4.2.6.2. Mrozoodporność dla elastomerów na osnowie kauczuku silikonowego (Gumosil B), przy B = 0,5 T
<b>TABELA</b> III.4.2.7.1.Wynikibadańwytrzymałościowychdlawybranychelastomerów
<b>TABELA III.4.2.8.1.</b> Niektóre składniki oznaczone w elastomerze EM2 otrzymanym bez działania stałego pola magnetycznego (B=0)
<b>TABELA III.4.2.8.2.</b> Niektóre składniki oznaczone w elastomerze EM2' otrzymanym w stałym polu         magnetyznym (B=0,5 T)
<b>TABELA III.4.2.9.1.</b> Wyniki badań kąta zwilżania dla wybranych elastomerów184
<b>TABELA III.4.2.9.2.</b> Wyniki badań kąta zwilżania dla wybranych elastomerów
<b>TABELA III.4.2.10.1.</b> Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz poszczególnych ich składowych dla cieczy pomiarowych stosowanych w metodzie OWRK

<b>TABELA III.4.2.10.2.</b>	Uśrednione wartości S	SEP analizowanych e	lastomerów (ser	ria I)	.190
TABELA III.4.2.10.3.	Uśrednione wartości	SEP analizowanych	elastomerów (se	ria II)	.190

# X. SYLWETKA AUTORA ORAZ DOROBEK NAUKOWY

## Sylwetka autora

Urodziłam się 19 czerwca 1979 r. w Przemyślu. Po ukończeniu w 1998 r. II Liceum Ogólnokształcącego im. Kazimierza Morawskiego w Przemyślu, rozpoczęłam studia na kierunku chemicznym Wydziału Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. W 2003 r. złożyłam egzamin magisterski przedstawiając pracę magisterską pt. "Badanie obecności metali ciężkich w osadach dennych rzek Parku Krajobrazowego Wzniesień Łódzkich metodą plusowej różnicowej chronowoltamperometrii inwersyjnej", której promotorem był dr Paweł Urbaniak. Za pracę tę otrzymałam Nagrodę Marszałka Województwa Łódzkiego w V edycji konkursu na najlepsze rozprawy doktorskie, prace magisterskie i dyplomowe tematycznie związane z województwa Chemicznego na VI Sesji Posterowej Prac Dyplomowych Środowiska Chemików Łódzkich. W ramach studiów odbyłam praktyki pedagogiczne w szkołach gimnazjalnych oraz ponadgimnazjalnych.

Od kwietnia 2005 r. jestem zatrudniona w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Uniwersytetu Łódzkiego, aktualnie na etacie starszego specjalisty chemika w grupie pracowników naukowo - technicznych. Moje zainteresowania naukowe koncentrują się wokół magnetochemii, chemii analitycznej, elektrochemii oraz chemii środowiska. W 2018 r. podjęłam interdyscyplinarne studia doktoranckie InterChemMed na Wydziale Chemii UŁ. Obecnie zajmuje się badaniami właściwości cieczy i elastomerów magnetoreologicznych w stałym polu magnetycznym. Badania te realizuję w ścisłej współpracy z Katedrą Projektowania i Eksploatacji Maszyn Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie, a także z Instytutem Chemii Ogólnej i Ekologicznej oraz z Instytutem Technologii Polimerów i Barwników Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Promotorami pracy są: dr hab. inż. Marek Zieliński, prof. UŁ (Wydział Chemii UŁ) oraz dr hab. Ewa Chrześcijańska (Wydział Chemiczny PŁ). W trakcie trwania studiów doktoranckich oprócz prowadzenia i współprowadzenia zajęć laboratoryjnych ze studentami odbyłam także staż naukowy w Katedrze Projektowania i Eksploatacji Maszyn Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie. W ramach działalności na rzecz Wydziału Chemii UŁ uczestniczę w organizowaniu i przygotowaniu akcji promocyjnych takich jak: Festiwal Nauki Techniki i Sztuki w Łodzi, biorę udział w organizacji i prowadzeniu warsztatów w ramach projektu "Uniwersytet Zawsze Otwarty", "Akademia Ciekawej Chemii" oraz dla dzieci w

ramach akcji "Uniwersytet dla dzieci", uczestniczę w pokazach doświadczeń chemicznych zarówno na terenie Uniwersytetu jak i poza nim, w liceach działających na terenie województwa łódzkiego. Jestem również zaangażowana w prace Studenckiego Koła Naukowego Chemików UŁ "Orbital" m.in. w przygotowaniu pokazów, doświadczeń, letnich obozów naukowych, a od 2009 r. pełnię funkcję referenta w Komitecie Okręgowym Olimpiady Chemicznej w Łodzi. Brałam także udział w organizacji konferencji odbywających się na Wydziale Chemii UŁ m.in. VII oraz VIII Łódzkiego Sympozjum Doktorantów Chemii oraz uczestniczyłam w wielu certyfikowanych szkoleniach.

# Dorobek naukowy

### Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej - lista filadelfijska

- Anna Fenyk, Wojciech Horak, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Ewa Chrześcijańska, Dariusz Sroczyński (2022) "Investigation of the properties of selected magnetorheological fluids". Journal of Intelligent Material Systems and Structures 33(18): 1-11, DOI: 10.1177/1045389X221077434 (IF2021 = 2.774; MNISW = 100)
- Anna Fenyk, Wojciech Horak, Marek Zieliński (2023) "Investigation the Effect of MR Fluid Composition on Properties at Low Strain Ranges". Materials 16(17), 5730, 1-13, https://doi.org/10.3390/ma16175730 (IF<sub>2022</sub>= 3,4; MNiSW =140)

### <u>Pozostałe publikacje- lista filadelfijska</u>

- Anna Fenyk, Dorota Krasowska, Paweł Urbaniak, Józef Drabowicz (2013) "The Chemo- and Electropolymerization of Thiophene Derivatives Containing at the Third Position of a Substituent with a Stereogenic Phosphorus Atom"; Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements 188, 473-482, https://doi.org/10.1080/10426507.2012.740107 (IF2012 = 0,737; MNiSW = 40)
- Ewa Miękoś, Michał Cichomski, Marek Zieliński, Tomasz Klepka, Dariusz Sroczyński, Anna Fenyk (2021) "Modification of the Properties of Polymer Composites in a Constant Magnetic Field Environment". Materials 14, 3806, 2-21, https://doi.org/10.3390/ma14143806 (IF<sub>2020</sub> = 3.623; MNiSW = 140)
- Ewa Miękoś, Tomasz Klepka, Marek Zieliński, Dariusz Sroczyński, Łukasz Garbacz, Anna Fenyk, Anna Łukawska (2022) " *Effect of batched water exposed to a constant magnetic field on the properties of concrete filled with waste fly ash, phosphogypsum and starch*". Polimery 67(2): 53-60, DOI: https://doi.org/10.14314/polimery.2022.2.1 (IF2021= 1.528; MNiSW =70)

- Ewa Miękoś, Michał Cichomski, Marek Zieliński, Tomasz Klepka, Dariusz Sroczyński, Anna Fenyk (2022) "Tests of Physicochemical and Mechanical Strength Properties of Polymer Composites on an Epoxy Resin Matrix, Modified by a Constant Magnetic Field". Materials 15, 6730, 1-22, https://doi.org/10.3390/ma15196730 (IF2021 = 3.748; MNISW = 140)
- Ewa Miękoś, Marek Zieliński, Dariusz Sroczyński, Anna Fenyk (2022) "Influence of various forms of cellulose on the mechanical properties of polymer composites modified in a constant magnetic field". Polimery 67(10) , 1-6, DOI: https://doi.org/10.14314/polimery.2022.10.4 (IF<sub>2021</sub>= 1.528; MNiSW =70)
- Ewa Miękoś, Marek Zieliński, Dariusz Sroczyński, Anna Fenyk (2023) "Separation Technology of Components of Waste Pharmaceutical Blisters". Ecological Chemistry and Engineering S: 2023(30), 1-14, DOI: 10.2478/eces-2023-0034 4 (IF2022= 1,9; MNISW =200)

### Inne publikacje

- Radosław Dałkowski, Anna Fenyk, Paweł Urbaniak (2005) "Badanie obecności metali ciężkich w wodzie i osadach dennych cieków Parku Krajobrazowego Wzniesień Łódzkich". Przegląd Geologiczny 53(11)1065 (MNiSW = 40)
- Marek Walisch, Radosław Dałkowski, Anna Fenyk, Paweł Urbaniak (2007) "*Chemizm wód rzeki Mrożycy na tle zmian przepływu w zlewni*". Obieg wody w naturalnym i przekształconym środowisku. Badania hydrograficzne w poznawaniu środowiska" pod redakcją Z. Michalczyka tom VIII. wyd. UMCS, 565-573 monografia
- Radosław Dałkowski, Anna Fenyk, Paweł Urbaniak (2007) "Badanie obecności metali ciężkich w wodzie i osadach dennych cieków Parku Krajobrazowego Wzniesień Łódzkich". Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce pod redakcją J. Burcharda, tom V, wyd. UŁ 131 – 138 - monografia
- Anna Fenyk, Marek Zieliński, Ewa Miękoś (2020) "Badanie właściwości cieczy i elastomerów magnetoreologicznych w stałym polu magnetycznym". Nauka, Badania i Doniesienia Naukowe, Część 1, Nauki Techniczne i Ścisłe, Wydawca: Idea Knowledge Future Świebodzice, s.17-28. ISBN: 978-83-953882-7-9 (MNiSW =5) monografia
- Anna Fenyk, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Agnieszka Łaska-Jesionowska, Agnieszka Skotowska (2020) "Ferrofluidy jako przykłady materiałów funkcjonalnych. Budowa, rozwój oraz praktyczne wykorzystanie". Poszerzamy Horyzonty, tom XXI cz. III, Słupsk, s. 274- 282. ISBN: 978-83-63216-39-9 (MNISW = 5) monografia
- Agnieszka Łaska-Jesionowska, Paulina Muskała, Agnieszka Skotowska, Anna Fenyk (2020) "Analiza wybranych substancji czynnych, czyli co powinny zawierać preparaty przeciwtrądzikowe". Poszerzamy Horyzonty, tom XXI cz. III, Słupsk, s. 294 - 301. ISBN: 978-83-63216-39-9 (MNISW = 5) – monografia
- Anna Fenyk, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Wojciech Horak (2021) "Przegląd oraz porównanie właściwości wybranych materiałów magnetoreologicznych". Poszerzamy Horyzonty, tom XXIV, Słupsk, s. 156 - 163. ISBN: 978-83-63216-48-1 (MNiSW = 5) – monografia

### **Patenty**

2021	<ul> <li>- zgłoszenie patentowe (w Urzędzie Patentowym RP) wynalazku pt. "Sposób otrzymywania magnetycznego, hybrydowego kompozytu polimerowego". Twórcy: Marek Zieliński, Dariusz Sroczyński, Sławomira Skrzypek, Dominik Szczukocki, Anna Fenyk, Anna Łukawska. Nr. Zgłoszenia P.439879 [WIPO ST 10/C PL439879].</li> </ul>
2022	<ul> <li>- zgłoszenie patentowe (w Urzędzie Patentowym RP) wynalazku pt. "Sposób rozdzielania komponentów blisterów farmaceutycznych". Twórcy: Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Dariusz Sroczyński, Sławomira Skrzypek, Dominik Szczukocki, Anna Fenyk. Nr. zgłoszenia patentowego: P.440916 [WIPO ST 10/C PL440916].</li> </ul>
2023	<ul> <li>zgłoszenie patentowe (w Urzędzie Patentowym RP) wynalazku pt. "<i>Sposób rozdzielania komponentów odpadowych laminatów foliowych typu PET/PE/PET</i>". Twórcy: Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Dariusz Sroczyński, Sławomira Skrzypek, Anna Fenyk, Dominik Szczukocki, Karolina Czarny-Krzymińska. Nr. zgłoszenia patentowego: P.444036 [WIPO ST 10/C PL444036].</li> </ul>

#### **Granty**

2014	<ul> <li>współwykonawca projektu " Młodzi Kreatywni – innowacyjne podejście do nauki chemii wśród młodzieży szkolnej".</li> </ul>
2015	- współwykonawca projektu Santander Universidades "Czuję chemię".
2020	<ul> <li>współwykonawca projektu "Kształcenie kompetencji kluczowych poprzez zajęcia eksperymentalne z chemii dla niestandardowych odbiorców szkolnictwa wyższego – Trzecia Misja Uczelni", dotyczącego opracowania programów kształcenia i realizacji działań dydaktycznych, kursów, szkoleń dla niestandardowych odbiorców szkolnictwa wyższego w ramach Oś III Szkolnictwo wyższe dla gospodarki i rozwoju, Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020.</li> </ul>

#### Konferencje (krajowe oraz międzynarodowe)

#### 30 kwietnia - 5 maja 2002 - XVI Ogólnopolska Szkoła Chemii w Jodłowie

• Anna Fenyk "Korozja chemiczna i elektrochemiczna. Ochrona antykorozyjna" - poster

#### 27 luty -01 marca 2003 - 5 JCF Spring symposium Euroregionale - Dresden

• <u>Anna Fenyk</u>, Radosław Dałkowski "The Determination of the heavy metals in rivers sediments by differential pulse anodic stripping voltammetry" - poster

#### 14 - 17 kwietnia 2004 - Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej PTChem - Puławy

- Paweł Urbaniak, Radosław Dałkowski, <u>Anna Fenyk</u> "Badanie obecności metali ciężkich w osadach dennych rzek Parku Krajobrazowego Wzniesień Łódzkich metodą pulsowej różnicowej chronowoltamperometrii inwersyjnej poster
- <u>Anna Fenyk</u> "Badanie obecności metali ciężkich w osadach dennych Parku Krajobrazowego Wzniesień Łódzkich oraz Lasu Łagiewnickiego metodą pulsowej róznicowej chronowoltamperometrii inwersyjnej" - **komunikat**

# 16 – 18 listopada 2005 - XIV Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt.: "Chemizm opadów atmosferycznych, wód powierzchniowych i podziemnych" – Łódź

• <u>Radosław Dałkowski</u>, Anna Fenyk, Paweł Urbaniak "Badanie obecności metali ciężkich w wodzie i osadach dennych cieków Parku Krajobrazowego Wzniesień Łódzkich" – komunikat

4 – 6 czerwca 2006 Konferencja "Obieg wody w naturalnym i przekształconym środowisku", organizowana przez Zakład Hydrografii Instytutu Nauk o Ziemi UMCS, Komisję Hydrologiczną Polskiego Towarzystwa Geograficznego oraz przez Polskie Towarzystwo Geograficzne Oddział Lublin

• <u>Marek Walisch</u>, Radosław Dałkowski, **Anna Fenyk**, Paweł Urbaniak "*Chemizm wód rzeki Mrożycy na tle zmian przepływu w zlewni"* - *komunikat* 

# 27 -28 października 2006 - The International Conference on prof. dr hab Marek Kraska's 70-year jubilee and the 15-th annivarsary, Collegium Biologicum UAM - Poznań

• <u>Dominik Kopeć</u>, **Anna Fenyk**, Radosław Dałkowski, Paweł Urbaniak "Macrophytes utilization to indicate physico-chemical state of upland river waters."- **poster** 

#### 14 grudnia 2006 - Jesienne Konwersatorium Chemii - Łódź

• Anna Fenyk, <u>Radosław Dałkowski</u>, Janusz Kupis, Paweł Urbaniak, Grzegorz Andrijewski "Oznaczanie jonów metali ciężkich w wodach i osadach dennych wód Parku Krajobrazowego Wzniesień Łódzkich metodą pulsowej różnicowej chronowoltamperometrii inwersyjnej" - poster

#### 18-22 kwietnia 2007 - Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej PTChem - Tylmanowa

• <u>Adam Rabęda</u>, **Anna Fenyk**, Paweł Urbaniak, Grzegorz Andrijewski "Zastosowanie elektrod o samoorganizującej się warstwie w analizie śladowych ilości jonów miedzi" - **poster** 

#### 22-24 marca 2007 - 9th JCF-Fruhjahrssymposium - Chemnitz, Germany

• <u>Radosław Dałkowski</u>, **Anna Fenyk**, Paweł Urbaniak, Grzegorz Andrijewski "*The simultaneous* determination of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in The Wzniesienia Lodzkie Landscape Park rivers by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. Application to the investigation to seasonal water chemistry variations" - **poster** 

#### 12-16 września 2009 - 52 Zjazd PTChem i SITPChem, Łódź

• <u>Paweł Urbaniak</u>, Anna Fenyk, Grzegorz Andrijewski, Grzegorz Mlostoń "Kompleksowanie jonów miedzi (II) N – tlenkiem 3 – cykloheksylo – 4,5 – dimetyloimidazolu" - poster

#### 10-14 listopada 2010 - XXXIII Ogólnopolska Szkoła Chemii, Jastrzębia Góra

• <u>Rafał Kluza</u>, Anna Fenyk, Paweł Urbaniak "Wykorzystanie woltamperometrii stripingowej do badania zawartości metali ciężkich w rzekach Parku Krajobrazowego Wzniesień Łódzkich" - poster

24-29 czerwca 2012 - 25 th International Sympozium on the Organic Chemistry of Sulfur, Częstochowa,

• <u>Dorota Krasowska</u>, Józef Drabowicz, **Anna Fenyk**, Paweł Urbaniak "The Chemo – And Electropolymerization Of Thiophene Derivatives Containing At The 3 Position A Substituent With Stereogenic Phosphorus Atom" - **poster** 

16 listopada 2012 - XV Międzynarodowe Sympozjum "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych" - Łódź

• Paweł Urbaniak, <u>Anna Fenyk</u>, Dorota Krasowska, Józef Drabowicz "The Investigation on Preparation and Properties of Self-Assembled Monolayers of Some Thiophene Derivatives on Polycrystalline Gold" - poster

15 listopada 2013 - XVI Międzynarodowe Sympozjum "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych" - Łódź

- <u>Paweł Urbaniak</u>, Anna Fenyk, Dorota Krasowska, Józef Drabowicz "*Electropolymerized Thin Film of Some Thiophene Derivatives*"- *poster*
- Paweł Urbaniak, <u>Anna Fenyk</u>, Dorota Krasowska, Józef Drabowicz "Self-assembled monolayers and electropolymerized thin films of some thiophene derivatives on polycrystalline gold" poster

21 listopada 2014 - XVII Międzynarodowe Sympozjum "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych" - Łódź

• Paweł Urbaniak, <u>Anna Fenyk</u>, Dorota Krasowska, Józef Drabowicz "Electrochemical polymerization of thiophene sulfinyl derivatives on gold, platinum and glassy carbon" - poster

20 listopada 2015 - XVIII Międzynarodowe Sympozjum "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych" - Łódź

• Paweł Urbaniak, <u>Anna Fenyk</u>, Dorota Krasowska, Józef Drabowicz "Electrochemical polymerization of tert – butylphenyl-phosphinoseleonic acid Se- 2-(3'-thienyl)ethyl ester on gold, platinum and glassy carbon - poster

25 listopada 2016 - XIX Międzynarodowe Sympozjum "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych" - Łódź

• <u>Anna Fenyk</u>, Paweł Urbaniak, Dorota Krasowska, Józef Drabowicz "Electrochemical investigation of some thiophene derivatives on polycrystalline gold" - poster

23 - 24 listopada 2017 - XX International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds", XVII International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds - Łódź

• <u>Anna Fenyk</u>, Paweł Urbaniak, Dorota Krasowska, Józef Drabowicz "Electrochemical investigation of some thiophene derivatives on polycrystalline gold, platinum and glassy carbon" - poster

23 listopada 2018 - XXI Międzynarodowe Sympozjum "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych" - Łódź

• <u>Anna Fenyk</u>, Paweł Urbaniak, Dorota Krasowska, Józef Drabowicz "*Electrochemical Polymerization and Analysis of Some Thiophene Derivatives*" - *poster* 

#### 09 - 10 maja 2019 - VII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii - Łódź

• <u>Anna Fenyk</u>, Marek Zieliński "Badanie właściwości cieczy i elastomerów magnetoreologicznych w stałym polu magnetycznym" - poster

#### 09 – 10 stycznia 2020 VI Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna "Eureka", Krzyżowa

• <u>Anna Fenyk</u> "Badanie właściwości cieczy i elastomerów magnetoreologicznych w stałym polu magnetycznym" – referat

#### 10 – 11 września 2020 Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna pt: "OMNIBUS cz. V". Nauki Interdyscyplinarne, Kraków

- <u>Anna Fenyk</u>, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Agnieszka Łaska-Jesionowska, Agnieszka Skotowska. "Ferrofluidy jako przykłady materiałów funkcjonalnych. Budowa, rozwój oraz praktyczne wykorzystanie" referat
- <u>Agnieszka Skotowska</u>, Agnieszka Łaska-Jesionowska, **Anna Fenyk** "Przekwalifikowanie nieruchomości inwestycyjnych i ich wpływ na wynik finansowy przedsiębiorstwa ujęcie teoretyczne i empiryczne" referat
- <u>Agnieszka Łaska-Jesionowska</u>, Paulina Muskała, Agnieszka Skotowska, **Anna Fenyk** "Analiza wybranych substancji czynnych, czyli co powinny zawierać preparaty przeciwtrądzikowe" referat

#### 19-20 listopada 2020 XVII Konferencja Elektroanaliza w Teorii i Praktyce, Kraków

- <u>Ewa Miękoś</u>, Anna Łukawska, Marek Zieliński, Dariusz Sroczyński, Anna Fenyk "Reakcje elektrochemiczne kwercetyny w środowisku stałego pola magnetycznego" poster
- <u>Anna Łukawska</u>, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Dariusz Sroczyński, **Anna Fenyk** "*Reakcje elektrochemicznego utleniania sulfonamidów w środowisku stałego pola magnetycznego" poster*

#### 23 - 24 listopada 2020 Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna pt: "OMNIBUS cz. VI" Nauki Interdyscyplinarne, Kraków

• <u>Anna Fenyk</u>, Marek Zieliński, Ewa Miękoś "Analiza właściwości cieczy magnetoreologicznych oraz ich zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i techniki" – referat

# 05 czerwca 2021 V edycja Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej "Nauka Okiem Młodego Naukowca"

- <u>Anna Fenyk</u>, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Wojciech Horak "Functional smart materials and their current importance and applications" referat
- <u>Anna Łukawska</u>, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, **Anna Fenyk** "Wpływ stałego pola magnetycznego na elektroosadzanie warstw błękitu pruskiego na elektrodach ITO" **poster**

#### 14 pażdziernika 2021 Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Innowacje w Praktyce", Lublin

• <u>Ewa Miękoś</u>, Marek Zieliński, Tomasz Klepka, Dariusz Sroczyński, **Anna Fenyk**, Anna Łukawska, Sebastian Białasz "Modyfikacja kompozytów polimerowych w środowisku stałego pola magnetycznego" - **poster** 

#### 20-21 października 2022 IX Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Innowacje w praktyce", Lublin

• <u>Ewa Miękoś</u>, Marek Zieliński, Dariusz Sroczyński, **Anna Fenyk**, Kompozyty polimerowe na osnowie żywicy epoksydowej - *poster* 

#### 15-16 czerwca 2023 X Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Innowacje w praktyce", Lublin

• <u>Ewa Miękoś</u>, Marek Zieliński, Dariusz Sroczyński, **Anna Fenyk**, Pole magnetyczne narzędziem do modyfikacji właściwości kompozytów polimerowych - *poster* 

#### <u>Staże naukowe</u>

2022– realizacja stażu naukowego w Katedrze Projektowania i Eksploatacji<br/>Maszyn na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH w Krakowie,<br/>09-13.05.2022; 04-08.07.2022.

#### Udział w certyfikowanych szkoleniach

2019	<ul> <li>– udział w akredytowanym szkoleniu Prince 2 Fundation - bezterminowy, międzynarodowy certyfikat potwierdzający wiedzę merytoryczną w zakresie stosowania techniki Prince 2 w zarządzaniu projektami, 23-25.09. 2019, Wisła.</li> </ul>
2019	<ul> <li>- udział w warsztatach Design Thinking , metod twórczego rozwiązywania problemów, 26-27.09.2019, Wisła.</li> </ul>
2020	- udział w seminarium pt. "Nowoczesne Laboratorium Polimerowe", Centrum Wykładowe Politechniki Poznańskiej, Wydział Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej, 21.02.2020, Poznań.
2020	-udział w szkoleniu pt. "Publikacja Artykułu Naukowego – Różnice w Punktacji" oraz w szkoleniu pt. "Publikacja Artykułu w Monografii Wieloautorskiej", 28.03.2020, Warszawa, w ramach Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej "Ludzie Nauki Prezentacja Tematyki Badawczej lub Przeglądowej cz.7.
2020 / 2021	-udział w webinariach organizowanych przez MS Spectrum w Warszawie pt. "Elektrochemiczne metody oznaczania pierwiastków na analizatorze laboratoryjnym Eca Flow firmy Istran", 10.12.2020; "Różne możliwości przygotowania próbek do analiz laboratoryjnych", 29.06.21; "Podstawy metody ATR", 06.07.21; "Weryfikacja substancji za pomocą metody FTIR", 15.07.21; "Szybka i łatwa filtracja próbek po mineralizacji (DifiFilter)", 20.07.21; "Innowacja w spektrofotometrii UV-Vis. Pomiar cieczy bez użycia kuwet", 05.08.21, "MS Spektrum – Twój partner w spektrometrii III", Warszawa, 02.12.21.
2021	- udział w szkoleniu pn. "Dobra Praktyka Laboratoryjna – wdrożenie systemu i zapewnienie najwyższej jakości badań zgodnych z zasadami DPL", Centrum Edukacji CE2, 25 -30. 11.2021.
2021	- udział w szkoleniu pn. "Wymogi higieny i standardy pracy w pomieszczeniach clean room zgodnie z nowymi normami PN-EN ISO 14644-

	1: 2016-03 i PN-EN ISO 14644-2:2016-03 oraz GMP", Centrum Edukacji
	CE2, 14 - 15.12.2021.
2021	– udział w szkoleniu pn. "Zarządzanie Akredytowanym Laboratorium zgodnie
	z normą PN-EN ISO 17025", Centrum Edukacji CE2, 09- 10.12.2021.

## Nagrody i wyróżnienia

2002	<ul> <li>- uzyskanie I nagrody "Za wyjątkowo interesujący poster, przedstawiony na XVI Ogólnopolskiej Szkole Chemii w Jodłowie" 30 kwietnia – 5 maja 2002 r. pt. "Korozja chemiczna i elektrochemiczna. Ochrona antykorozyjna".</li> </ul>
2002 / 2003	- uzyskanie stypendium motywacyjnego za osiągnięcia w nauce.
2003	- uzyskanie stypendium na udział w 5. JCF – Spring – Symposium Euregionale 27.02 01.03.2003 w Dreźnie. Poster: "The determination of the heavy metals in rivers sediments by differential pulse anodic stripping voltammetry".
2003	<ul> <li>- uzyskanie II nagrody Oddziału Łódzkiego PTChem. na VI Sesji Posterowej Tematów Prac Dyplomowych Środowiska Chemików Łódzkich, 17 czerwca 2003 r.</li> </ul>
2004	-uzyskanie Nagrody Marszałka Województwa Łódzkiego w konkursie na najlepsze prace doktorskie, magisterskie i dyplomowe, tematycznie związane z województwem łódzkim.
2021	-uzyskanie zwiększenia stypendium doktoranckiego z dotacji projakościowej za osiągnięcia w pracy naukowej i dydaktycznej na rok akademicki 2021/2022.
2022	-uzyskanie zwiększenia stypendium doktoranckiego z dotacji projakościowej za osiągnięcia w pracy naukowej i dydaktycznej na rok akademicki 2022/2023.
2022	-zdobycie srebrnego medalu za poster na IX Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej "Innowacje w praktyce", Lublin, 20-21.10.2022.

### Działalność organizacyjna

- Zaangażowanie w organizowaniu i przygotowaniu akcji promocyjnych na rzecz Wydziału Chemii takich jak: "Uniwersytet Zawsze Otwarty", projektu "Uniwersytet dla dzieci", "Akademii Ciekawej Chemii", Festiwalu Nauki Techniki i Sztuki w Łodzi.
- Przygotowywanie oraz uczestniczenie w pokazach doświadczeń chemicznych, warsztatach laboratoryjnych zarówno na terenie Uniwersytetu, jak i poza nim tj. w kolejnych edycjach "Akademii Ciekawej Chemii", "Wieczorach Naukowców", Piknikach Naukowych".
- Zaangażowanie oraz pomoc w pracach Studenckiego Koła Naukowego Chemików "Orbital" Uniwersytetu Łódzkiego m.in. w przygotowaniu pokazów, doświadczeń, warsztatów, obozów naukowych.
- Pełnienie funkcji referenta w Komitecie Okręgowym Olimpiady Chemicznej w Łodzi. Wiąże się to w bezpośrednie zaangażowanie w przygotowywanie od strony technicznej zawodów olimpiady na pierwszych dwóch etapach (do okręgowego włącznie).
- Pełnienie funkcji Społecznego Inspektora Pracy na Wydziale Chemii UŁ w roku akademickim 2018-2019 oraz 2023.
- Współorganizowanie VII (9-10.05.2019) oraz VIII (24.09.2021) Łódzkiego Sympozjum Doktorantów Chemii.
- Fotografowanie ważniejszych wydarzeń odbywających się na wydziale np. inauguracja roku akademickiego, gale absolwenta, konferencje, zjazdy itp.

# XI. ZAŁĄCZNIKI

### Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej - lista filadelfijska

- Anna Fenyk, Wojciech Horak, Marek Zieliński, Ewa Miękoś, Ewa Chrześcijańska, Dariusz Sroczyński (2022) "*Investigation of the properties of selected magnetorheological fluids*". Journal of Intelligent Material Systems and Structures 33(18): 1-11, DOI: 10.1177/1045389X221077434 (IF<sub>2021</sub> = 2.774; MNiSW = 100)
- Anna Fenyk, Wojciech Horak, Marek Zieliński (2023) "Investigation the Effect of MR Fluid Composition on Properties at Low Strain Ranges". Materials 16(17), 5730, 1-13, https://doi.org/10.3390/ma16175730 (IF<sub>2022</sub>= 3,4; MNiSW =140)