

УДК 541.64:536.7:537.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2000 г. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, С. Ю. Ликсутин

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
392622 Тамбов, ул. Интернациональная, 33

Поступила в редакцию 23.02.99 г.

Принята в печать 30.05.99 г.

Исследовано влияние импульсов магнитного поля с амплитудой до 25 Тл на микротвердость и кинетику восстановления отпечатка в ПММА. Выявлен обратимый характер изменений, инициируемых в ПММА импульсами магнитного поля. Установлено, что для изменения микротвердости в магнитном поле существен импульсный характер поля.

В работе [1] сообщалось об изменении микротвердости ПММА после обработки образцов коротким (~100 мкс) одиночным импульсом магнитного поля (МП). Хотя о влиянии длительных (несколько суток при комнатной температуре) экспозиций в МП на пластические свойства ПММА и других полимеров было известно ранее [2–4], интерпретация подобных эффектов, как правило, сводилась к учету переориентации звеньев полимерных молекул, обладающих анизотропией магнитной восприимчивости [5]. В то же время экспериментальные результаты и количественные оценки применимости этой гипотезы для объяснения эффекта уменьшения микротвердости ПММА после обработки короткими импульсами МП показывают, что помимо ориентационных эффектов возможны и другие причины изменения макросвойств полимеров в МП [1].

В пользу такого предположения свидетельствует несколько обнаруженных в последнее время эффектов влияния слабого МП на пластичность и другие макрофизические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов [6–10]. Все эти эффекты имеют различную природу и условно могут быть разделены на две группы по признаку обратимости или необратимости изменений, инициируемых МП в материалах. Протекание процессов в МП может определяться либо энергией, запасенной в материале (в этом случае

МП лишь способствует ее высвобождению и действует необратимо, стимулируя релаксацию метастабильных состояний), либо энергией, сообщаемой образцу полем (в этом случае возникает возбуждение равновесной подсистемы материала, которое можно повторять в МП многократно). Представляет интерес установить, к какой группе явлений относится обнаруженный в работе [1] эффект пластификации ПММА в импульсном МП, а также выявить кинетические особенности влияния МП на пластичность.

Цель настоящей работы – создание экспериментальных условий для решения вопроса об обратимости изменений, инициируемых МП в ПММА, а также для исследования кинетики переходных процессов, происходящих в этом материале в МП и после его экспозиции в МП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Импульсное МП, имеющее форму полупериода синусоиды длительностью $t_i = 80$ мкс с амплитудой B до 25 Тл, создавали разрядом батареи конденсаторов через маловитковый соленоид. В опытах использовали образцы ПММА размерами $3 \times 4 \times 10$ мм. Об их микротвердости судили по величине диагонали отпечатка, создаваемого с помощью алмазной пирамиды Виккерса (нагрузка на индентор 0.05–1 Н, длительность нагружения $5-3 \times 10^3$ с). Каждую точку на графиках получали усреднением 30–40 отдельных измерений микротвердости.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-02-16074).

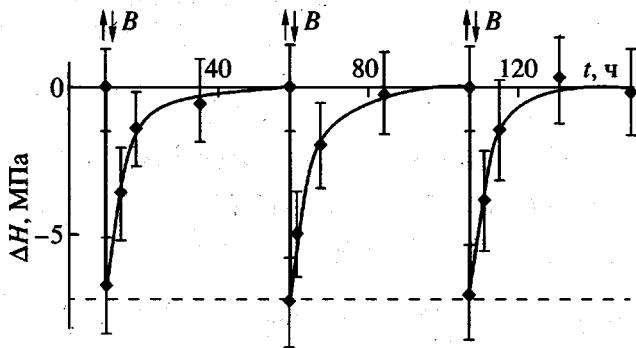


Рис. 1. Зависимость изменения микротвердости ΔH , вызванного МП, от времени t в условиях периодической обработки образца одиничными импульсами МП. Длительность импульсов 80 мкс, $B = 24$ Тл, моменты включения импульсов показаны стрелками.

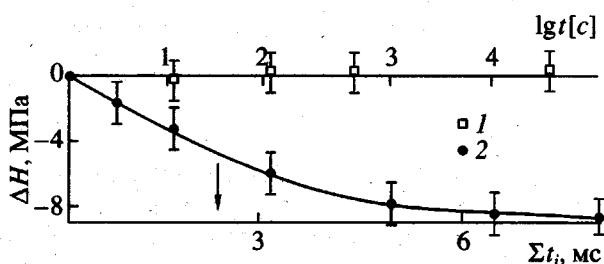


Рис. 2. Зависимости изменения микротвердости ΔH , вызванного МП: от длительности пребывания образца в постоянном МП с $B = 2$ Тл (1) и от суммарной длительности импульсов МП (2). Амплитуда одиничного импульса $B = 2$ Тл, длительность $t_i = 80$ мкс, пауза между импульсами 15 с.

Во всех опытах с МП образцы сначала индентировали для определения исходного значения микротвердости H_0 , затем подвергали действию одного или серии одинаковых импульсов МП, а через фиксированное время (5 мин) после экспозиции в МП производили еще одно индентирование, определяя микротвердость H_B . Мерой эффекта влияния МП на пластические свойства служила разность значений микротвердостей $\Delta H = H_B - H_0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и в работе [1], микротвердость образцов, предварительно подвергшихся однократной экспозиции в импульсном МП, была меньше, чем контрольных, т.е. $\Delta H < 0$ (рис. 1). С течением времени после обработки образцов в МП их микротвердость восстанавливалась к исходному значению, а ΔH соответственно становилась равной нулю. Повторным включением импульса МП после

восстановления H можно многократно понижать микротвердость практически до того же значения, что и при первой экспозиции образца в МП (рис. 1). Это означает, что изменения, инициируемые импульсами МП в ПММА обратимы, т.е. роль поля сводится к передаче энергии некоторой равновесной системе и к ее возбуждению, которое релаксирует после отключения МП.

Передача энергии от МП может происходить двумя способами: вследствие изменения во времени потока вектора индукции поля через образец, т.е. на фронте импульса МП, и в процессе изменения ориентации объектов, обладающих магнитным моментом. Выбор между этими возможностями позволила сделать серия опытов, в которой исследовали влияние полного времени экспозиции образца в МП на ΔH в условиях, когда экспозиция набиралась рядом импульсов с различной длительностью и амплитудой.

Установлено, что увеличением числа импульсов N с $B = 2$ Тл длительностью $t_i = 80$ мкс до $N \sim 50$ (так, что общая продолжительность действия МП становится равной ~ 4 мс) можно достичь заметного разупрочнения ПММА, в то время как экспозиция образца в постоянном МП с $B = 2$ Тл в течение времени $1 < t < 10^3$ с, большего, чем общая длительность экспозиции в импульсном МП, не приводит к изменению H (рис. 2). Следовательно, одного только наличия МП недостаточно для изменения H , а необходимым условием является изменение МП во времени.

Обработка образцов двумя последовательными импульсами МП со взаимно противоположным направлением \mathbf{B} приводит к такому же изменению H , как и в случае двух импульсов с одинаковым направлением \mathbf{B} , т.е. исследуемый магнитопластический эффект является четным по полю (рис. 3).

Для изучения кинетики накопления изменений, индуцируемых в ПММА на фронтах импульсов МП, были исследованы зависимости ΔH от числа импульсов поля N при различных их амплитудах B . Установлено, что после обработки ПММА достаточно большим количеством импульсов МП дальнейшее увеличение их числа уже не приводит к дополнительному разупрочнению образцов, т.е. наблюдается насыщение зависимости $\Delta H(N)$ (рис. 3). Количество импульсов поля, необходимое для выхода зависимости $\Delta H(N)$ на насыщение, увеличивается по мере уменьшения амплитуды импульсов МП при одной и той же их длительности t_i (рис. 3).

Для установления возможной роли поверхности в исследуемом эффекте влияния МП на микротвердость определяли значение ΔH в зависимости

от величины нагрузки p , прикладываемой к индентору при постоянной длительности индентирования (врезка на рис. 4). Установлено, что величина разупрочнения ΔH не зависит от p . Следовательно, МП влияет на объемные свойства материала. К такому же результату приводят опыты, в которых после экспозиции образца в МП с его шлифовкой снимали слои толщиной ~100 мкм и измеряли микротвердость на вновь образовавшейся поверхности. Ее значение было меньше по сравнению с микротвердостью шлифованного образца, не подвергавшегося действию МП, на такую же величину ΔH , как и в опытах без шлифовки.

Варьирование длительности индентирования τ при постоянной величине p позволило обнаружить, что ползучесть материала под индентором характеризуется по меньшей мере двумя последовательными стадиями, различающимися кинетикой внедрения индентора и обнаруживаемыми как после обработки в МП, так и в отсутствие поля (рис. 4). Смена стадий при $\tau > 10^2$ с приводит к полному исчезновению эффекта, причем изменение нагрузки при постоянном τ не влияет на величину ΔH (врезка на рис. 4). Следовательно, исчезновение эффекта разупрочнения при $\tau > 10^2$ с связано не с увеличением глубины погружения индентора, а с накоплением определенных изменений в ПММА, в процессе выдержки материала под нагрузкой.

Величина эффекта разупрочнения зависит от температуры T , при которой производится экспозиция образцов в МП (рис. 5). Разупрочнение ΔH достигает максимального значения в интервале $340 \text{ K} < T < 380 \text{ K}$. При $T > 400 \text{ K}$ МП перестает влиять на микротвердость.

В отдельной серии опытов исследовали кинетику восстановления поперечных размеров отпечатка после снятия нагрузки и влияние на нее МП. В качестве количественной характеристики было выбрано отклонение поперечных размеров отпечатка Δb от длины сторон идеального квадрата b , который являлся контуром отпечатка сразу после снятия нагрузки (врезка на рис. 6). Длина диагонали отпечатка не изменялась после поднятия индентора. Погрешность измерения определялась неконтрастностью границы контура. Установлено, что в образцах, подвергавшихся действию МП, зависимость Δb от времени, прошедшего после поднятия индентора t_p , отличается от зависимости $\Delta b(t_p)$, измеренной в образцах, не подвергавшихся действию поля (рис. 6). Отличие заключается в том, что на начальной стадии (при $t_p < 10$ с) скорость восстановления обработанных образцов больше, а на последующей (при $t_p > 10$ с) – меньше по сравнению с контрольными образцами. По мере уве-

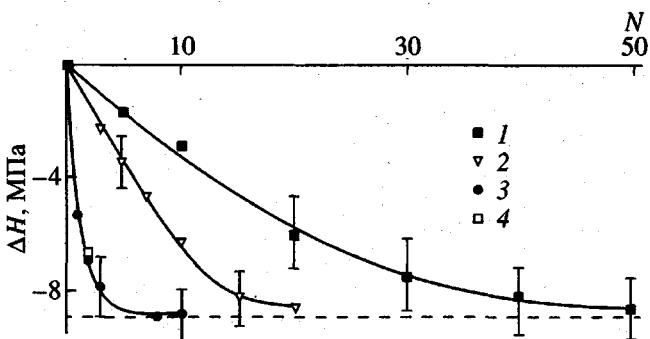


Рис. 3. Зависимость изменения микротвердости ΔH , вызванного МП, от числа импульсов МП, действию которых был подвергнут образец перед индентированием. Длительность импульсов $t_i = 80 \text{ мкс}$, $B = 2$ (1), 5 (2) и 20 Тл (3). Точка 4 – ΔH образца, подвергнутого действию двух импульсов МП с взаимно противоположным направлением вектора \mathbf{B} .

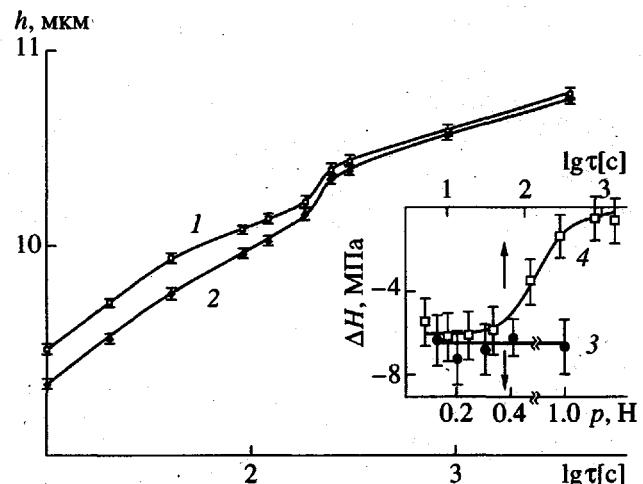


Рис. 4. Зависимость глубины погружения индентора h от длительности индентирования τ при нагрузке на индентор $p = 0.4 \text{ Н}$ для образца, подвергнутого действию одного импульса МП при $B = 25 \text{ Тл}$, $t_i = 80 \text{ мкс}$ (1) и для образца, не подвергавшегося действию МП (2). На врезке показаны зависимости изменения микротвердости ΔH : от нагрузки на индентор p при постоянном $\tau = 10 \text{ с}$ (3) и от времени индентирования τ при постоянном $p = 0.4 \text{ Н}$ (4).

личения длительности паузы t_p между обработкой образцов в МП и индентированием кинетики восстановления отпечатка в обработанных и контрольных образцах становились все более похожими друг на друга (рис. 6) и при $t_p > 10^5$ с переставали отличаться. Таким образом, об изменении пластических свойств ПММА после воздействия импульса МП можно судить не только по увеличению диагонали отпечатка индентора, но и по

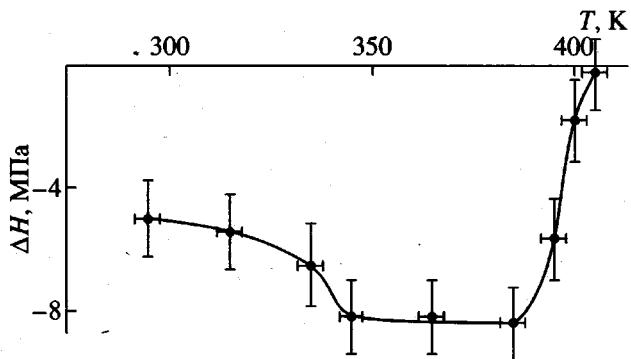


Рис. 5. Зависимость изменения микротвердости ΔH , вызванного предварительной обработкой образца одиночным импульсом МП, от температуры T , при которой производили экспозицию образца в МП ($B = 20$ Тл, $t_i = 80$ мкс).

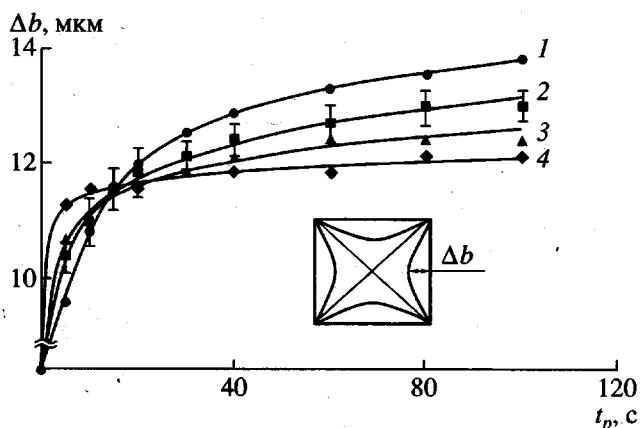


Рис. 6. Зависимость изменения поперечного размера отпечатка Δb (врезка) от времени t_p , прошедшего после поднятия индентора в образце, не подвергавшемся действию МП (1), и в образцах, подвергнутых индентированию через 60 (2), 15 (3) и 1 мин (4) после одиночного импульса МП. Длительность импульса $t_i = 80$ мкс, $B = 25$ Тл.

изменению кинетики восстановления его поперечных размеров.

Переходя к обсуждению, отметим, что изменения микротвердости, как и кинетики восстановления отпечатка, зависят от времени, прошедшего после экспозиции образцов в МП. Восстановление H и чувствительности образцов к МП происходит за длительное время (рис. 1). Это означает, что энергия, переданная полем каким-то элементам молекул, оказалась достаточной для перевода системы в метастабильное состояние, отделенное от основного высоким потенциальным барьером. Если принять, что преодоление барьера происходит термоактивационным путем, подчиняясь аррениусовской зависимости скорости от температуры, а частота

попыток преодоления V_0 по порядку величины равна средней частоте атомных колебаний 10^{10} – 10^{13} Гц, то при 293 К получится оценка для энергии активации релаксационного процесса, происходящего после экспозиции образца в магнитном поле $U = kT \ln V_0 \tau_r \sim 0.8$ – 1 эВ ($\tau_r \sim 10^4$ с – постоянная времени релаксации).

Поскольку из приведенных данных следует, что передача энергии образцу происходит при достаточно высокой скорости изменения МП, возможной причиной разупрочнения является действие вихревого электрического поля на термоактивированное вращение заряженных сегментов или боковых групп макромолекул.

Известно, что размораживание различных молекулярных степеней свободы дает ощутимый вклад в формирование пластических и прочностных свойств полимеров. Например, дипольно-групповые вращения влияют на ударную вязкость полимеров [11]. В ПММА дипольно-групповые движения размораживаются при 230 К и 335 К [12], следовательно, этот процесс происходит в условиях наших экспериментов. Из рис. 5 видно, что наибольшая величина разупрочнения в МП достигается при $T > 340$ К, что хорошо согласуется с предложенной гипотезой. Обычно переход при 335 К относят к размораживанию движения карбометоксигруппы [12]. Следовательно, изменение направления или скорости вращения боковых групп в МП в принципе способно привести к изменению пластичности ПММА. Выше температуры стеклования $T > T_g \approx 388$ К магнитное поле практически полностью перестает оказывать влияние на H (рис. 5).

Таким образом, установлено, что импульсное МП влияет на объемные свойства ПММА путем передачи энергии на фронте импульса поля и возбуждения равновесного состояния материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Головин Ю.И., Моргунов Р.Б., Ликсутин С.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 2. С. 373.
- Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1035.
- Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1213.
- Песчанская Н.Н., Суровова В.Ю., Якушев П.Н. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 7. С. 2111.
- Deshpande G.K., Khare M.L. // Indian. J. Pure. Appl. Phys. 1979. V. 17. № 3. P. 143.

6. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Журнал эксперим. и теорет. физики. 1999. Т. 115. № 2. С. 1.
7. Осипьян Ю.А., Головин Ю.И., Лопатин Д.В., Моргунов Р.Б., Николаев Р.К., Шмурек С.З. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 2. С. 110.
8. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б., Баскаков А.А., Бадылевич М.В., Шмурек С.З. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 2. С. 114.
9. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. № 7. С. 583.
10. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Казакова О.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 4. С. 352.
11. Illers K.H., Kilian H.G., Kosfeld R. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1961. V. 12. P. 49.
12. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968. С. 81.

Effect of a Pulsed Magnetic Field on the Microhardness of Poly(methyl methacrylate): Thermodynamic and Kinetic Aspects

Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, and S. Yu. Liksutin

*Tambov State University,
Internatsional'naya ul. 33, Tambov, 392622 Russia*

Abstract—Effects of a pulsed magnetic field with a magnetic induction amplitude of up to 25 T on the microhardness and the impression recovery kinetics in PMMA was studied. The pulsed magnetic field induces reversible changes in the microhardness of PMMA. The pulsed character of the magnetic field is a factor of critical importance for the phenomenon observed.