

УДК 541.64:537.6:539(2+3)

МАГНИТНЫЕ, УПРУГИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТОДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОЭЛАСТИКОВ

© 2004 г. Л. В. Никитин*, Л. С. Миронова*, К. Г. Корнев*, Г. В. Степанов**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

**Государственный научный центр Российской Федерации

“Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений”

111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 29.04.2003 г.

Принята в печать 11.09.2003 г.

Рассмотрены новые магнитоуправляемые композитные материалы – магнитоэластики, их структура, магнитные, упругие и магнитодеформационные свойства. Особое внимание уделено изучению наблюдаемого в этих средах гигантского магнитодеформационного эффекта и исследованию влияния магнитного поля на их упругие свойства. Показано, что в неоднородных магнитных полях вызванное полем удлинение образцов может достигать 200–300% от их первоначальной длины. Обнаружено, что в магнитном поле значение модуля Юнга может вырасти в несколько раз.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию новых высокоэластичных магнитоуправляемых полимерных материалов (магнитоэластиков), способных существенно изменять свою форму, упругие и вязкие характеристики во внешнем магнитном поле [1–6]. Одновременная реализация двух трудносочетимых свойств, а именно, большой намагниченности и высокой эластичности, позволила создать эти новые магнитоуправляемые высокоэластичные материалы с гигантской величиной магнитодеформационного эффекта, заключающегося в деформации образцов при их помещении в магнитное поле. Установлено, что наблюдаемый в магнитоэластиках гигантский магнитодеформационный эффект тем больше, чем выше намагниченность материала и чем меньше модуль Юнга.

В каком-то смысле магнитоэластики являются твердотельными аналогами более известных магнитных жидкостей и магнитореологических суспензий, в которых наблюдается магнитореологический эффект, состоящий в изменении механических свойств, таких как вязкость, пластичность

и упругость под действием внешнего магнитного поля [7].

Другие ближайшие аналоги магнитоэластиков – магнитные эластомеры или магнитоэласты [8], главными компонентами которых являются различные полимеры и магнитные порошковые наполнители. В настоящее время магнитоэласты успешно применяются в качестве постоянных магнитов, магнитопроводов, удерживающих или скрепляющих элементов.

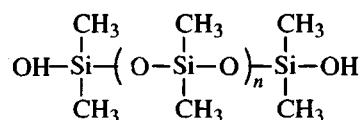
Работ, посвященных исследованию подобных магнитоэластикам магнитных материалов, реагирующих на внешнее магнитное поле обратимым изменением формы, не так много. Здесь в первую очередь следует указать на работы по изучению свойств магнитных гелей, представляющих собой полимеры с поперечными молекулярными связями, заполненные магнитными частицами с размерами ~10 нм [9–11]. В этих работах были рассмотрены вызванные неоднородным магнитным полем одноосные деформации цилиндрических образцов, достигающие 40% от размера образца в отсутствие поля. Также отметим работы по исследованию магнитореологических эластомеров [12–14], магнитных гелей на желатино-

E-mail: nikitin@magn.ru (Никитин Лев Васильевич).

вой основе [15], работы по получению магнитных полиакриламидных гидрогелей [16], работы по созданию рельефа поверхности магнитного полимерного композита, необходимого для магнитного управления смачиваемостью [17].

СОСТАВ И СТРУКТУРА МАГНИТОЭЛАСТИКОВ

Рассматриваемые в работе новые магнитоуправляемые полимерные композиционные материалы получали путем диспергирования ультрадисперсных и более крупных магнитных частиц (от 10 нм до 3 мкм) в олигомере силоксанового каучука при одновременном присутствии ПАВ и пластификаторов. Для диспергирования и стабилизации дисперсии магнитных порошков в конечном полимере использовали фосфорорганические ПАВ. В качестве пластификаторов применяли полиметилсилоксаны типа ПМС-100 и ПМС-500. Диспергирование проводили в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А. Основным структуроформирующим полимером в исследуемых материалах являлся силоксановый олигомер, который готовили путем гидролиза диметилдихлорсилана с образованием олигомеров общей формулы



с $M = 10^4-10^5$.

Сетчатую матричную структуру формировали при взаимодействии данных олигомеров с тетрагидрилсиланом в присутствии катализатора – бутилкаприлата олова. В результате получены образцы с высокой эластичностью при сравнительно высоком объемном наполнении полимера магнитными частицами.

Были изготовлены и исследованы четыре серии магнитоэластиков на основе сферических частиц: первые три – частицы железа с размером 110, 300 Å и 2 мкм; четвертая – частицы магнетита с размером 0,2 мкм с примесью частиц железа с размером 100–300 Å и без нее.

Магнитное состояние приповерхностной области магнитоэластиков исследовали магнитооптическим методом. Ранее этот метод с успехом применяли для исследования различных ультрадис-

персных магнитных сред, в том числе и магнитных жидкостей [18–21].

Рассматриваемый в работе экваториальный эффект Керра состоит в изменении интенсивности отраженного от образца линейно поляризованного света при перемагничивании и может быть записан в виде

$$\delta_e = (I_H - I_{H=0})/I_{H=0},$$

где I_H и $I_{H=0}$ – интенсивность света, отраженного от намагниченного и размагниченного образцов. Указанный эффект имеет место лишь при наличии некоторого количества магнитной фазы в исследуемой приповерхностной области формирования отраженного луча (толщиной 100–300 Å) и равен нулю, если магнитные частицы отсутствуют.

При магнитооптическом исследовании магнитоэластиков обнаружено, что на всех исследованных образцах экваториальный эффект Керра отсутствует. Это свидетельствует о том, что магнитные частицы находятся от поверхности магнитоэластика на расстояниях, превышающих несколько сотен ангстрем. Полученный результат хорошо согласуется с данными электронной микроскопии, указывающими на отсутствие частиц на поверхности. Экваториальный эффект Керра появлялся только при растяжении образцов с более крупными магнитными частицами за счет уменьшения толщины немагнитного приповерхностного слоя полимера. На рис. 1 (кривая 1) представлена спектральная зависимость экваториального эффекта Керра для растянутого магнитоэластика с размером частиц железа ~2 мкм. Для сравнения здесь же приведены спектральные зависимости данного эффекта для поликристаллического железа (кривая 2) и осадков магнитной жидкости на основе частиц железа с размером 40 Å (кривая 5). Видно, что спектры, полученные на растянутом магнитоэластике, по своему характеру подобны спектрам, полученным на массивном поликристаллическом железе и на осадках магнитной жидкости. На образцах с более мелкими частицами выявить наличие экваториального эффекта Керра не удалось даже при растяжении.

Распределение магнитных частиц в объеме полимерной матрицы исследовали с помощью спектров пропускания прошедшего через образец света. Для этого измеряли интенсивность света, про-

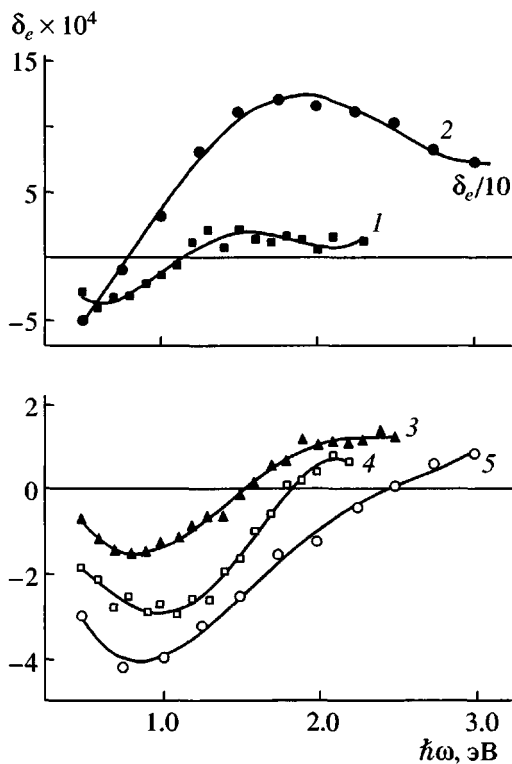


Рис. 1. Спектральные зависимости экваториального эффекта Керра для магнитоэластика (1), поликристаллического железа (2), “отпечатков” магнитоэластиков с размерами частиц железа 110 (3) и 300 Å (4) а также осадков магнитной жидкости на основе частиц Fe (5).

шедшего через оптическую схему с пленкой магнитоэластика I и без пленки I_0 . Пропускание света θ определяли как отношение I/I_0 , нормированное на максимальное значение $(I/I_0)_{\max}$ в исследуемой области энергий квантов света $\hbar\omega$, $\theta = (I/I_0)/(I/I_0)_{\max}$. Пятно засветки образца имело размер 3×3 мм².

На рис. 2 приведена зависимость пропускания света θ от энергии квантов падающего света $\hbar\omega$ для полимерной матрицы без магнитного наполнителя (кривая 1). Видно, что полимер имеет хорошую прозрачность без каких-либо особенностей, связанных с полосами поглощения в видимой области спектра. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными для силиконовых жидкостей, которые прозрачны в видимой области спектра [22]. Установлено, что на силиконовых жидкостях существенное снижение пропускания света наблюдается только в ИК-области спектра, причем минимальное пропускание (менее 10%) имеет место при $\lambda = 7.9, 9.4$ и 11.7 мкм.

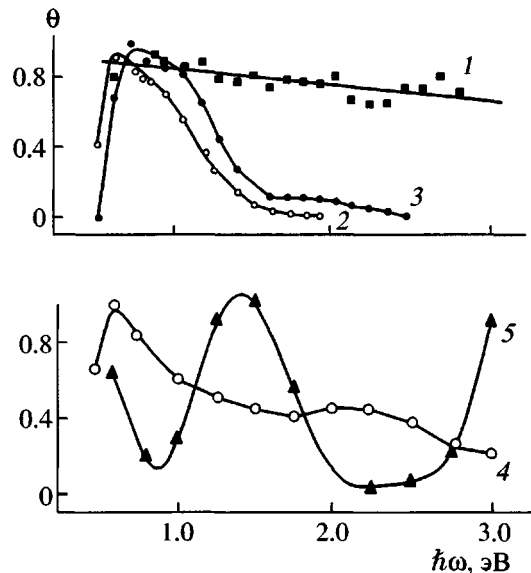


Рис. 2. Зависимость пропускания света $\theta(\hbar\omega)$ для полимерной матрицы без магнитного наполнителя (1), для “отпечатков” магнитоэластиков с железными частицами размером 110 Å (2), для “отпечатков” магнитоэластика, содержащего смесь крупных магнетитовых и мелких железных частиц (3), для тонкого слоя магнитной жидкости с частицами Fe (4) и для магнетита (5).

В УФ-области пропускание падает после 0.33 мкм, составляя при $\lambda = 0.23$ мкм лишь 20%.

Зависимости пропускания света θ для тонких слоев магнитных жидкостей с равномерно распределенными частицами железа (кривая 4) и магнетита (кривая 5) также представлены на рис. 2. Видно, что спектры пропускания полимера, железной и магнетитовой магнитных жидкостей существенно отличаются друг от друга.

При изготовлении магнитоэластиков после введения в прозрачный полимер магнитного наполнителя образцы подобно магнитным жидкостям приобретали черный цвет и теряли прозрачность. Для увеличения интенсивности пропускаемого света толщину некоторых образцов приходилось уменьшать растягиванием до нескольких десятков микрон. В ходе исследований обнаружено, что по характеру спектры пропускания пленок магнитоэластика практически не отличаются от спектра полимерной матрицы. Этот факт указывает на существование прозрачных полимерных “микроокон”, сильно обедненного магнитными частицами полимера, дающих основной вклад в спектральную зависимость пропускания света θ . Присутствие таких “микроокон” ука-

зывает на неоднородное по сравнению с магнитными жидкостями распределение магнитных частиц в полимерной матрице. Дальнейшее значительное растяжение образцов приводило к образованию в пленке неоднородной структуры, визуально наблюдаемой с помощью микроскопа на просвет.

Для изучения прочности связи магнитных частиц с полимерной матрицей нами были исследованы “отпечатки” магнитоэластиков. С этой целью образцы магнитоэластика приводили в соприкосновение с тонкими прозрачными пленками полимера, на которых оставались сероватые следы – “отпечатки”. Затем полученные таким образом “отпечатки” исследовали на просвет.

Характерные для однородных дисперсных систем железа спектральные зависимости пропускания света θ были обнаружены только на “отпечатках” магнитоэластиков с мелкими частицами порядка 100 и 300 Å. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость пропускания света θ от энергии квантов $\hbar\omega$ для “отпечатка” магнитоэластика с железными частицами размером 110 Å (кривая 2). Видно, что этот спектр по характеру подобен спектру дисперсного железа и отличается от спектра дисперсного магнетита.

Спектральные зависимости пропускания θ , полученные для “отпечатков” магнитоэластиков с более крупными частицами размером 0.2 и 2.0 мкм, были подобны зависимостям $\theta(\hbar\omega)$ для полимера без магнитных частиц, что указывает на незначительное выделение более крупных магнитных частиц из магнитоэластика в “отпечатки”.

Исследование “отпечатков” магнитоэластиков, содержащих смесь крупных магнетитовых частиц размером 0.2 мкм и мелких железных частиц размером 110 Å, показало, что более мелкие частицы железа в отличие от более крупных магнетитовых слабее связаны с полимерной матрицей и легко переходят в “отпечатки”. В качестве примера на рис. 2 (кривая 3) приведена зависимость $\theta(\hbar\omega)$ для такого “отпечатка”, в спектре которого обнаруживаются особенности, присущие только мелким железным частицам.

Для исследования состава “отпечатков” был также привлечен магнитооптический метод исследования ультрадисперсных магнитных сред [18]. Установлено, что экваториальный эффект Кер-

ра наблюдается только на “отпечатках” магнитоэластиков (рис. 1), содержащих мелкие магнитные частицы с размерами 110 (кривая 3) и 300 Å (кривая 4), и отсутствует на “отпечатках” магнитоэластиков с более крупными частицами.

Таким образом, магнитооптическим и оптическим методами показано, что приповерхностная область магнитоэластика обеднена магнитными частицами и частицы прикрыты слоем полимера, превышающим несколько сотен ангстрем. При растяжении слой прикрывающего частицы полимера уменьшается, и лежащие под ним магнитные частицы оказываются в области формирования отраженного луча, что и наблюдалось нами для магнитоэластиков с железными частицами размером ~2 мкм. Распределение частиц в полимерной матрице имеет неоднородный характер, при этом крупные магнитные частицы сильнее связаны с полимерной матрицей, чем мелкие, часть которых, по-видимому, находится в состоянии, напоминающем магнитную жидкость, пропитывающую полимерную матрицу и сравнительно легко выходящую в “отпечатки”.

МАГНИТНЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА

При создании материала, способного существенно деформироваться во внешнем магнитном поле, проблема определения оптимального соотношения магнитных и упругих свойств является одной из главных. Основным критерий отбора образцов для дальнейших исследований – большая величина деформации во внешнем магнитном поле. Для этого нужно было получить материалы с большим объемным наполнением магнитными частицами, имеющие одновременно высокую эластичность.

Магнитные свойства используемых магнитных порошков и созданных на их основе магнитоэластиков были исследованы на ВН-метре модели 7000А (измерителе индукции B и напряженности H магнитного поля). При измерениях форму образцов поддерживали неизменной, что исключало возможность влияния деформации образца под действием магнитного поля на процессы перемангничивания.

В ходе исследований установлено, что магнитные свойства магнитоэластиков в основном определяются свойствами используемых порошков и

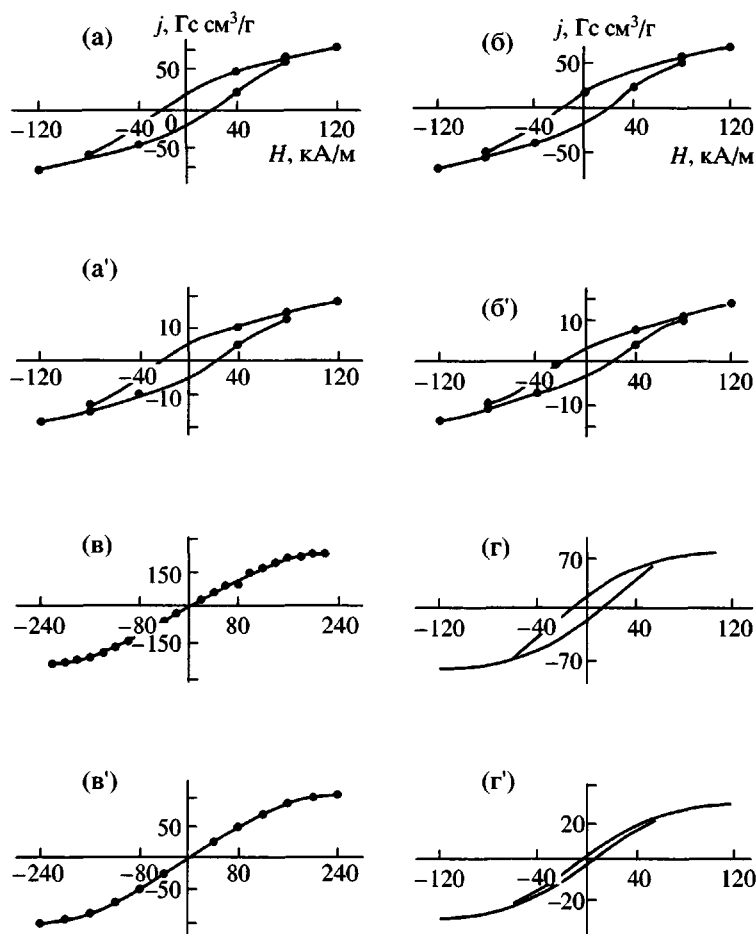


Рис. 3. Петли гистерезиса для порошков железа (а–в), магнетита (г) и для магнитоэластиков, изготовленных на их основе (а'–г').

их объемной концентрацией в магнитоэластике. В качестве примера на рис. 3 приведены петли гистерезиса для порошков железа с размером частиц 110, 300 Å и 2 мкм, порошка магнетита с раз-

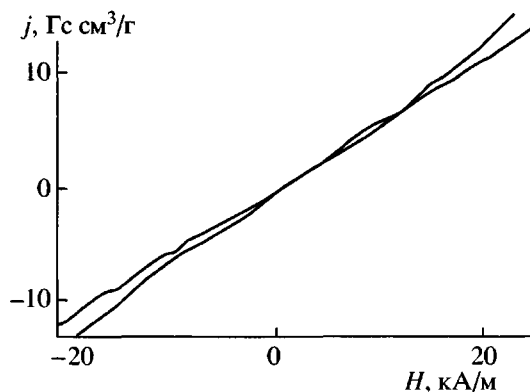


Рис. 4. Фрагмент петли гистерезиса для магнитоэластика на основе частиц железа с размерами 2 мкм.

мером частиц 0.2 мкм, а также для магнитоэластиков, изготовленных на их основе. Некоторое уменьшение коэрцитивной силы у магнитоэластика с магнетитовыми частицами может быть объяснено переходом некоторой их части из однодоменного состояния в многодоменное при уменьшении коэффициента объемного заполнения композитного материала магнитной фазой [23].

Созданные и отобранные образцы имели удельную намагниченность j , достигающую в некоторых случаях $110 \text{ Гс см}^3/\text{г}$, и коэрцитивную силу от 0.16–0.24 до 24 кА/м, что приближает их по магнитным характеристикам к магнитоэластам. Следует отметить, что на порошках с безгистерезисной петлей перемагничивания после их введения в магнитоэластик наблюдается весьма заметное “расхлопывание” петли гистерезиса (рис. 4), которое мы связываем со структурированием магнитных частиц в магнитном поле и значитель-

ными временами релаксации этих структурированных состояний.

Измерения модуля Юнга E на отобранных образцах магнитоэластиков показали, что величина E лежит в пределах 10^3 – 10^4 Н/м², что значительно ниже значения модуля Юнга для полимерной матрицы без частиц, для которой в нашем случае $E = 3.1 \times 10^5$ Н/м². Необходимое уменьшение модуля Юнга достигалось введением соответствующих пластификаторов и подбором условий полимеризации магнитоэластика. Так, ранее установлено [5], что с повышением в полимерной композиции доли пластификатора модуль Юнга магнитоэластика убывает. При этом увеличение массовой доли магнитных частиц в составе магнитоэластика приводит к росту модуля Юнга.

В работе также исследовано влияние магнитного поля на упругие свойства магнитоэластиков. С этой целью были изучены образцы на основе частиц железа со средними размерами 110, 300 Å и 2 мкм. Измеряли зависимость величины относительного удлинения $\Delta x = (l - l_0)/l_0$ цилиндрических и ленточных образцов от величины внешней растягивающей силы F , приложенной вдоль образца. Здесь l – длина цилиндрического или ленточного образца, растянутого силой F , l_0 – первоначальная длина без растягивающего напряжения. Для изучения влияния магнитного поля на упругие свойства растягиваемый образец помещали в однородное магнитное поле, направление которого было перпендикулярно направлению приложенной вдоль образца растягивающей силы F (вставка на рис. 5). Следует отметить, что в отсутствие нагрузки при помещении образца в поперечное магнитное поле его длина увеличивается от l_0 до l'_0 , меняя таким образом исходное состояние для последующего растяжения образцов под действием силы F . Приведенные на рис. 5 относительные удлинения Δx в случае воздействия магнитного поля рассчитывали для l'_0 .

Обнаружено, что магнитное поле, в котором находится образец магнитоэластика, сильно влияет на его упругие свойства, увеличивая модуль Юнга. В качестве примера на рис. 5 показаны зависимости возникающей упругой силы F от величины относительного удлинения Δx для двух магнитоэластиков, отличающихся величиной модуля Юнга и размером диспергированных в поли-

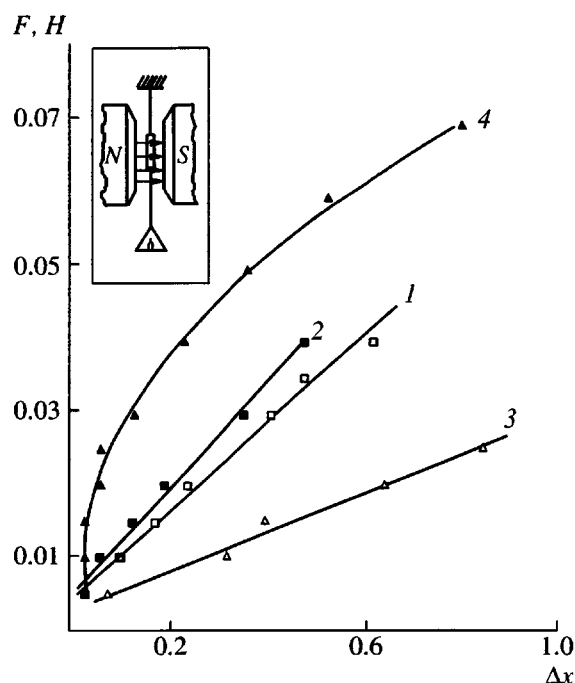


Рис. 5. Зависимость внешней растягивающей силы F от величины относительного удлинения Δx для магнитоэластиков с размерами частиц железа 110 Å (1, 2) и 2 мкм (3, 4) без магнитного поля (1, 3) и в однородном магнитном поле 136 кА/м (2, 4). На вставке – схема эксперимента. Пояснения в тексте.

мере частиц. Первый приготовлен на основе частиц железа с размером 110 Å и имеет без поля модуль Юнга $E = 1.6 \times 10^4$ Н/м², второй – на основе частиц железа с размером 2 мкм, $E = 4.2 \times 10^3$ Н/м². Измерения проводили без поля и в магнитном поле $H = 136$ кА/м, направленном поперек образцов длиной 40–50 мм. Из рисунка видно, что магнитное поле влияет на величину возникающих в магнитоэластике напряжений, при этом на более мягком образце с меньшим модулем Юнга и большим размером частиц в области начальной зависимости $F(\Delta x)$ модуль Юнга возрастает в несколько раз из-за сил магнитного взаимодействия частиц во внешнем магнитном поле. Наблюдаемое в области начальных деформаций ($\Delta x < 0.1$) увеличение модуля Юнга может быть объяснено структурированием магнитного порошка в поперечном магнитном поле за счет диполь-дипольного взаимодействия выстроенных магнитным полем частиц, что требует дополнительных усилий для преодоления сил магнитного взаимодействия при растяжении образца. На образце с большей величиной модуля Юнга и более мелкими частицами

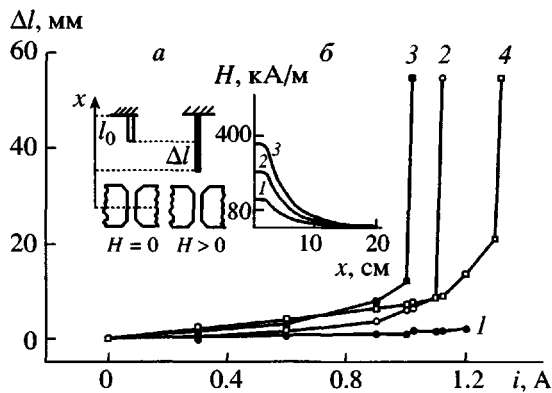


Рис. 6. Зависимость удлинения Δl магнитоэластиков от величины тока электромагнита i для частиц Fe с размером 110 (1), 300 Å (2), 2 мкм (3) и для сферических частиц магнетита с размером 0.2 мкм (4). Пояснения в тексте.

(кривая 2) влияние магнитного поля значительно меньше. Следует также отметить, что кривые 1, 2 и 3 имеют линейный характер зависимости $F(\Delta x)$, а зависимость 4 явно нелинейна. После выключения магнитного поля образцы со временем полностью восстанавливают свою форму, что свидетельствует о вязкоупругом характере наблюдаемых деформаций. Более подробный анализ влияния магнитного поля на упругие характеристики магнитоэластиков проведен в работе [5].

МАГНИТОДЕФОРМАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ. ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

Под магнитодеформационным эффектом подразумевается свойство магнитоэластика деформироваться под действием внешнего магнитного поля. Условно можно выделить два случая: первый – когда образец находится в неоднородном магнитном поле и второй – когда магнитное поле однородно.

Экспериментальное исследование в неоднородных магнитных полях показало, что образцы магнитоэластиков цилиндрической, ленточной и сферической формы растягиваются или сокращаются в направлении градиента внешнего магнитного поля в зависимости от условий их закрепления. При этом в полях H порядка 24–40 кА/м с градиентом $\nabla H = 1.6 \times 10^3$ – 2.4×10^3 кА/м² значения деформации достигают рекордно большой величины – от нескольких десятков до нескольких сотен процентов от первоначального размера.

В качестве примера на рис. 6 приведены зависимости удлинения Δl от величины тока электромагнита для ленточек из магнитоэластика размером $40 \times 5 \times 0.3$ мм³. На вставке *a* к рис. 6 изображена схема установки для измерения этих зависимостей. Исследованные магнитоэластики содержали частицы железа со средними размерами 110 (кривая 1), 300 Å (кривая 2), 2 мкм (кривая 3), а также сферические частицы магнетита со средним размером частиц 0.2 мкм (кривая 4). Как видно, все приведенные зависимости имеют нелинейный характер. На вставке *b* к рис. 6 представлены также зависимости величины магнитного поля H вдоль направления x для нескольких значений тока электромагнита.

Приведенные выше экспериментальные результаты относятся к одноосному растяжению образцов в неоднородном магнитном поле рассеяния электромагнита. В этом случае на каждую выделенную элементарную область образца действует магнитная сила $f_m = \mu_0 M \nabla H$, где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, M – намагниченность и ∇H – градиент магнитного поля. При этом сила F_m , действующая на весь образец, может быть найдена интегрированием f_m по всему объему образца:

$$F_m = \int_V M \nabla B dV,$$

где градиент индукции магнитного поля $\nabla B = \mu_0 \nabla H$.

С термодинамической точки зрения, равновесная форма магнитоэластика определяется минимумом свободной энергии. Любые отклонения от этой формы приводят к увеличению свободной энергии. При любом внешнем воздействии, в том числе и магнитном, функциональная зависимость величины свободной энергии от формы магнитоэластика изменяется, появляется новый минимум, соответствующий новой форме образца, отличающейся от первоначальной.

Авторы работы [24] подробно рассмотрели одноосную деформацию цилиндрических образцов феррогеля в неоднородном магнитном поле, записав выражение для свободной энергии в виде суммы упругой и магнитной частей. Находя минимум зависимости свободной энергии от величины одноосной деформации, они рассчитали равновесную длину образца. Однако в работе [24] не

был учтен тот факт, что намагничивание образца приводит к появлению на его поверхности магнитных полюсов, или “магнитных зарядов”, которые создают размагничивающее магнитное поле, направленное против действия внешнего поля. Ниже будет показано, что в однородном магнитном поле роль полей рассеяния в формировании магнитодеформационного эффекта не столь мала и влияние таких полей на деформацию образца в некоторых случаях может быть определяющим.

Несмотря на то, что наблюдаемые в неоднородных магнитных полях деформации больше деформаций в однородном поле, последнее также влияет на форму образцов. Так, при помещении ленточных образцов в однородное магнитное поле порядка 160–240 кА/м обнаружено, что ориентированные вдоль поля ленты увеличивали свою длину на 20–30%. При исследовании образцов сферической формы в однородных полях такого же порядка было обнаружено, что образцы также вытягиваются вдоль силовых линий. При этом размер большой оси возникающего эллипсоида вращения превышал диаметр исходного сферического образца на 20–50%. Экспериментальные зависимости размера большой b и малой a осей эллипсоида вращения от величины магнитного поля далее будут рассмотрены в рамках предложенной теоретической модели.

Для теоретического описания изменения формы сферического образца в однородном магнитном поле нами была предложена модель [2, 4], в которой высокоэластичный магнитоуправляемый материал рассматривается в виде двух неразрывно связанных друг с другом взаимопроницающих однородных структур, одна из которых обладает магнитными, а другая – упругими свойствами. При этом предполагается, что полимерная эластичная матрица практически несжимаема и магнитоотрицательной магнитных частиц можно пренебречь.

Согласно этой модели, при внесении сферического образца из магнитоэластика в однородное магнитное поле возникает топологическая нестабильность формы, приводящая к вытягиванию сферического образца вдоль силовой линии. Это происходит потому, что магнитная энергия тела при вытягивании понижается, а упругая энергия возрастает. Конкуренция магнитоэластических и упругих сил приводит к новому термоди-

намическому и топологическому состоянию магнитоэластика.

В рассматриваемой модели [2, 4] мы пренебрегаем нелинейностью в законе намагничивания и предполагаем, что связь между величиной магнитного поля и намагниченностью линейна. В этом случае объемная магнитная энергия, выраженная в H^2V , для вытянутого в направлении силовых линий эллипсоида вращения может быть записана следующим образом:

$$W_{\text{magn}} = -\frac{1}{8\pi} \frac{1}{x + N(\lambda)},$$

где H – величина магнитного поля, V – объем образца, $x = 1/(\mu - 1)$, μ – магнитная проницаемость, относительное удлинение образца в направлении приложенного магнитного поля $\lambda = b/(2R)$, R – первоначальный радиус образца, $N(\lambda)$ – размагничивающий фактор, равный, согласно работе [25],

$$N(\lambda) = \frac{1}{2\lambda^3 \left(\sqrt{1 - \frac{1}{\lambda^3}} \right)^3} \left[-2 \sqrt{1 - \frac{1}{\lambda^3}} + \ln \left(1 + \sqrt{1 - \frac{1}{\lambda^3}} \right) - \ln \left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\lambda^3}} \right) \right]$$

С учетом несжимаемости материала считаем, что выражение для упругой энергии магнитоэластика имеет общепринятый вид [26]

$$W_{el} = \tau v V \left(\frac{1}{2} \lambda^2 + \frac{1}{\lambda} - \frac{3}{2} \right)$$

Здесь v – концентрация сшивок в полимере, являющаяся подгоночным параметром, τ – температура, измеряемая в энергетических единицах.

Общая энергия системы – это сумма магнитной и упругой энергий

$$\Phi = H^2 V W_{\text{magn}} + W_{el}$$

Удлинение может быть найдено минимизацией общей энергии Φ по λ . Расчеты показали, что удлинение λ является функцией двух независимых параметров $\lambda = \lambda(x, G)$, где $G = H^2/(\tau v)$ – отношение магнитоэластической энергии к энергии упругой. Зависимость $\lambda = \lambda(x, G)$ не связана с объемом образца, в силу чего эксперименты на сферичес-

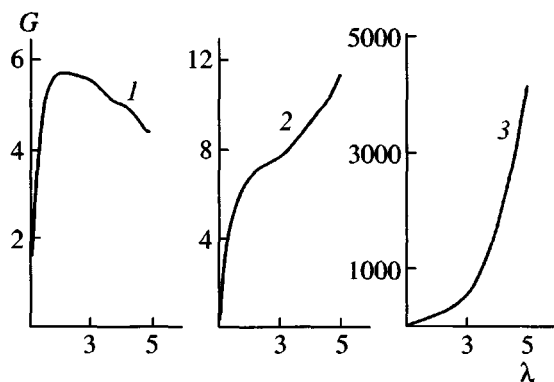


Рис. 7. Зависимость параметра $G = H^2/\tau\nu$ от λ для разных $x = 1/(\mu - 1)$: $x = 0$ (1), 0.01 (2) и 0.5 (3).

ких образцах могут быть использованы для определения присущих полимеру упругих свойств.

В частности, если удлинение мало ($\lambda \approx 1$), мы имеем аппроксимационное выражение

$$G = 8\pi(3x + 1)\left(x + \frac{1}{3}\right)(\lambda - 1) \quad (1)$$

или

$$\lambda = \frac{13G + 72\pi x^2 + 48\pi x + 8\pi}{8\pi(9x^2 + 6x + 1)}$$

В противоположном случае, когда удлинение велико,

$$G = \frac{16}{3}(\lambda^3 - 1) \frac{\lambda^2}{-3 + 2\ln 2 + 3\ln \lambda} \pi x^2$$

Полученные результаты показали, что магнитоэластики могут проявлять гистерезисное поведение при изменении своей формы, когда параметр x стремится к нулю. Сказанное поясняется на рис. 7, где даны зависимости параметра G от λ для $x = 0$ (1), 0.01 (2) и 0.5 (3).

Для проверки правильности предложенной теоретической модели был выбран магнитоэластик с практически линейной зависимостью удельной намагниченности от величины магнитного поля H (рис. 8Б) и большой величиной магнитодеформационного эффекта. Образец представлял собой шарик, изготовленный из магнитоэластика на основе крупных железных частиц со средним радиусом 2 мкм. На рис. 8А приведены экспериментально полученные зависимости размера

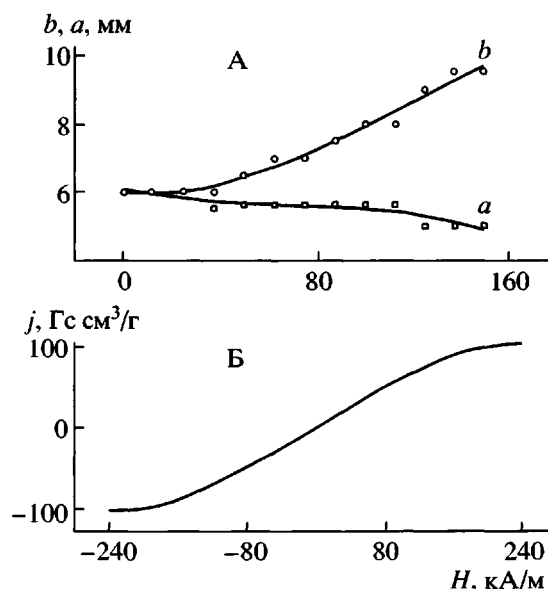


Рис. 8. Зависимости малой a и большой b осей эллипсоида вращения, а также удельной намагниченности j магнитоэластика с размером частиц железа 2 мкм от величины однородного магнитного поля H . Пояснения в тексте.

большой b и малой a осей эллипсоида вращения от величины магнитного поля H .

Теоретический расчет модуля Юнга на основе уравнения (1) и экспериментально полученных зависимостей b и j от H , взятых из рис. 8, дал величину модуля Юнга $E = 4.9 \times 10^3$ Н/м². Модуль Юнга этого материала был также определен традиционным методом – путем приложения к цилиндрическому образцу растягивающих напряжений и при этом его величина составила 4.2×10^3 Н/м². Неплохое совпадение величин E , определенных двумя независимыми методами, свидетельствует в пользу хорошей применимости модели изменения формы сферического образца, основанной на рассмотрении изменения магнитной и упругой энергий.

Позднее аналогичная модель была предложена авторами работы [27] для сферических суперпарамагнитных монодисперсных частиц, магнитное состояние которых описывается законом Ланжевена. Заметим, что в модели [2, 4] нет требования однодоменности, что позволяет рассматривать как мелкие, так и более крупные частицы микронных размеров.

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

Наряду с изучением деформаций по растяжению и сжатию образцов в работе были рассмотрены и более сложные деформации, для которых теоретические расчеты с учетом эффектов структурирования и образования поверхностных магнитных зарядов весьма трудоемки. Здесь на первое место выходят экспериментальные методы исследования локальных деформаций поверхности, что особенно важно для создания устройств, основанных на управлении поверхностным профилем с помощью внешнего магнитного поля. В связи с этим мы опробовали следующий оптический метод измерения локальных деформаций.

Как правило, магнитоэластики имеют поверхность, диффузно отражающую свет. В нашем эксперименте световой луч, распространяющийся под углом φ к поверхности образца, фокусировался на поверхности магнитоэластика. Распределение интенсивности отраженного в некотором телесном угле света определяли с помощью фотоприемника.

После этого к образцу прикладывали переменное магнитное поле H . Вызываемая полем переменная деформация, имеющая место на двойной частоте перемагничивания, сдвигает первоначальное распределение интенсивности вдоль оси, направленной перпендикулярно отраженному лучу. В геометрии нашего эксперимента между величиной деформации образца h и величиной качания луча d выполняется соотношение

$$h = \frac{d}{2 \sin \varphi}$$

(φ – угол падения света на образец).

В качестве иллюстрации на рис. 9 приведены результаты исследования деформации приклеенного к держателю прямоугольного образца магнитоэластика размером $10 \times 15 \times 0.3$ мм³ в однородном магнитном поле, направленном вдоль поверхности образца (вставка на рис. 9). Магнитное поле растягивало верхнюю грань образца, в то время как нижняя приклеенная грань оставалась неподвижной. На рис. 9 представлена зависимость изменения интенсивности света $\Delta I(H)$ ($\Delta I = I_H - I_0$, где I_H и I_0 – интенсивность света, отраженного от деформированного магнитным

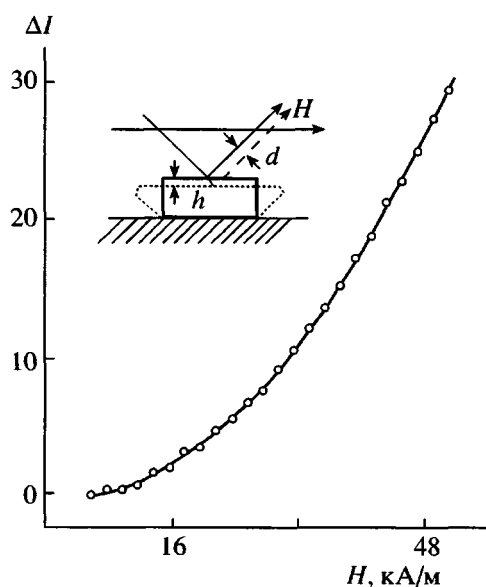


Рис. 9. Зависимость изменения интенсивности ΔI от величины переменного магнитного поля H . На вставке – схема эксперимента. Пояснения в тексте.

полем и недеформированного образцов), измеряемая как напряжение на фотоприемнике в микровольтах. Величина ΔI пропорциональна изменению толщины h приклеенного образца под действием переменного магнитного поля от величины этого поля H . Образец перемагничивался с частотой 78 Гц. Интенсивность света измеряли на удвоенной частоте перемагничивания, поскольку деформация является четной функцией намагниченности. Из рисунка видно, что оптические способы измерений в условиях периодического перемагничивания образца весьма результативны для определения малых локальных деформаций, имеющих в нашем случае место на пленке толщиной 0.3 мм при неподвижном закреплении одной из граней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнитные свойства магнитоэластиков в основном определяются свойствами используемых магнитных порошков и их объемной концентрацией. Модули Юнга образцов с гигантским магнитодеформационным эффектом должны лежать в интервале $10^3 - 10^4$ Н/м², при этом в области малых деформаций значение модуля Юнга в магнитном поле может вырасти в несколько раз.

Измерение гигантского магнитодеформационного эффекта в неоднородных и однородных магнитных полях показало, что вызванное неоднородным магнитным полем удлинение образцов может достигать 200–300%, а однородным – 20–50% от первоначальной длины. Развитая модель для описания изменения формы сферического образца в однородном магнитном поле дает значения модуля Юнга, хорошо согласующиеся с определенными традиционным методом растяжения цилиндрического образца. Для сферических образцов с высокой магнитной проницаемостью характерен гистерезисный характер изменения относительного удлинения λ в однородном магнитном поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин Л.В., Левина Е.Ф., Степанов Г.В., Миронова Л.С. // Тез. докл. XVI Междунар. школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники". М.: Изд-во УРСС, 1998. С. 389.
2. Никитин Л.В., Корнев К.Г., Миронова Л.С. // Науч. тр. 8 Междунар. Плесской конф. по магнитным жидкостям. М.: МГУ, 1998. С. 95.
3. Nikitin L.V., Kornev K.G., Mironova L.S. // Abstrs Int. Conf. on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics. Moscow, 1998. P. 264.
4. Nikitin L.V., Mironova L.S., Kornev K.G., Stepanov G.V., Samus A.N. // Proc. Moscow Int. Symp. on Magnetism. Moscow, 1999. Pt II. P. 231.
5. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В., Самусь А.Н. Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 698.
6. Левина Е.Ф., Миронова Л.С., Никитин Л.В., Степанов Г.В. Пат. 2157013 Россия. 2000.
7. Шульман З.П., Кордонский В.И. Магнитореологический эффект. Минск: Наука и техника, 1982.
8. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Магнитные эластомеры. М.: Химия, 1987.
9. Zrinyi M., Barsi L., Duki A. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 21. P. 8750.
10. Zrinyi M., Barsi L., Szabo D. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 13. P. 5685.
11. Zrinyi M., Szabo D., Kilian H.-G. // Polym. Gels and Networks. 1998. V. 6. P. 441.
12. Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C., Bullions T.A. // J. Intell. Mater. Sys. Struct. 1996. V. 7. P. 6.
13. Ginder J.M., Nichols M.E., Clark S.M., Schlotter. // Abstrs 8 Int. Conf. on Electrorheological (ER) and Magneto-rheological (MR) Suspensions. Nice, France, 2001. Session C-2.
14. Bossis G., Abbo C., Cutillas S., Lacis S., Metayer C. // Int. Mod. Phys. B. 2001. V. 15. P. 564.
15. Dumas J., Bacri J.-C. // J. Phys. Lett. 1980. V. 41. P. 279.
16. Никитин Л.В., Николаев А.Л., Миронова Л.С., Чичерин Д.С. // Тез. докл. 11 Междунар. зимней школы по механике сплошных сред. Пермь: Изд-во Пермского гос. техн. ун-та, 1997. С. 222.
17. Raphael E., de Gennes P.-G. // C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. Iib. 1997. V. 325. P. 537.
18. Кринчик Г.С., Зубов В.Е., Никитин Л.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. Т. 1. С. 22.
19. Nikitin L.V., Tulinov A.A. // IEEE Transactions on Magnetism. 1989. V. 52. P. 3863.
20. Nikitin L.V., Tulinov A.A. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 85. P. 89.
21. Nikitin L.V., Kalandadze L.G., Akhmedov M.Z., Nepiyko S.A., Ostranitsa A.P. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 148. P. 279.
22. Милс Р.Н., Льюис Ф.М. Силиконы. М.: Химия, 1964. С. 35.
23. Кондорский Е.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1952. Т. 16. № 4. С. 398.
24. Szabo D., Szeghy G., Zrinyi M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6541.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992.
26. Treloar L. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford: Oxford Univ. Press, 1949.
27. Райхер Ю.Л., Столбов О.В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 4. С. 47.

The Magnetic, Elastic, Structural, and Magnetodeformational Properties of Magnetoelastics

L. V. Nikitin*, L. S. Mironova*, K. G. Kornev*, and G. V. Stepanov**

**Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory 1 (bldg. 2), Moscow, 119992 Russia*

***State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia*

Abstract—New, magnetically controllable composite materials (magnetoelastics); their structure; and their magnetic, elastic, and magnetic-deformation properties were considered. Particular attention was given to the investigation of the giant magnetodeformation effect observed in these materials and the influence of magnetic field on their elastic properties. The field-induced elongation of samples in nonuniform magnetic fields was shown to be as large as 200-300% of their initial length. It was found that the Young modulus could be increased a few times by a magnetic field.