

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

Физический факультет

Кафедра магнетизма

Магистерская диссертация

**«Исследование мультиферроидных свойств
многокомпонентных реологических сред»**

Работу выполнила:

студентка 219м группы

Алехина Юлия Александровна

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., Ассистент

Макарова Людмила Александровна

Зав. кафедрой магнетизма

Д. ф.-м. н., профессор Перов Н.С.

Москва

2018

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы	5
Глава 2. Методика измерений и исследуемые образцы.....	28
2.1 Измерения магнитных свойств.....	28
2.2 Исследуемые образцы	29
Глава 3. Экспериментальные результаты	32
3.1. Магнитные свойства магнитореологических эластомеров с сегнетоэлектрическими частицами	32
3.2. Влияние низкой температуры на магнитные свойства эластомеров	34
3.3. Влияние механической нагрузки на магнитные свойства эластомеров.....	35
3.4. Влияние электрического поля на магнитные свойства эластомеров с сегнетоэлектрическими частицами	38
Основные результаты.....	44
Список использованной литературы	45
Благодарности.....	48

Введение

Композитные материалы получили широкое распространение как в повседневной жизни, так и в качестве предмета научных исследований. Сочетание разнородных элементов в одной системе позволяет получить материал со свойствами, которые не только включают в себя характеристики его составных частей, но также имеют ряд особенностей, возникающих только при их объединении.

Магнитореологические эластомеры являются одним из ярких примеров композитных материалов. Представляя собой систему ферромагнитных частиц, распределенных в слабомагнитной упругой матрице, они не только демонстрируют свойственный ферромагнетикам отклик на магнитное поле и закономерности упругого поведения полимера, но также проявляют ряд особенных свойств, возникающих в результате взаимодействия наполняющих частиц и матрицы. Так, эластомеры способны проявлять магнитореологический эффект и эффект памяти формы, прямой и обратный магнитодеформационные эффекты и т.д. При этом, большинство этих эффектов в композитном эластомере возникает из-за изменения взаимодействия частиц наполнителя друг с другом, вызванного воздействием внешнего фактора и, как следствие, перераспределением частиц в матрице. Таким образом, свойствами эластомеров можно управлять с помощью какого-либо внешнего воздействия, за что они были отнесены к классу «умных» материалов.

Поведение магнитореологических эластомеров при приложении механического напряжения, магнитного поля или изменении температуры в зависимости от различных параметров активно исследуется и достаточно широко представлено в литературе. В то же время, большой интерес представляет возможность изменения магнитных свойств с помощью электрического поля и, наоборот, электрических свойств под действием магнитного поля. Такое взаимное влияние было бы крайне перспективно с точки зрения дальнейшего практического использования, а также позволило бы говорить о связи электричества и магнетизма в таких материалах. В настоящее время уже представлены работы, посвященные изменению электрического сопротивления или диэлектрической проницаемости при приложении магнитного поля. Тем не менее, для отнесения таких материалов к классу мультиферроиков обязательным является наличие сегнетоэлектрического упорядочения.

Существование электрореологических материалов, наделенных смежными свойствами, позволяет предположить, что такое упорядочение может быть внесено в эластомеры путем добавления сегнетоэлектрической компоненты в наполнитель. Взаимное влияние частиц двух типов в этом случае позволит получить искомую связь электрических и магнитных характеристик.

Трехкомпонентные эластомеры, содержащие магнитнотвердые частицы сплава неодим-железо-бор и сегнетоэлектрические частицы цирконата-титаната свинца уже были изучены ранее на кафедре магнетизма Физического факультета МГУ.

Изменение механизма намагничивания эластомеров при замене магнитнотвердого наполнителя на магнитномягкие частицы железа должно привести не только к различиям в магнитных свойствах, но также к изменению осуществления связи магнитных и электрических характеристик и, следовательно, к отличному от наблюдаемого ранее проявлению магнитоэлектрического эффекта.

Таким образом, цель данной работы – исследование мультиферроидных свойств магнитореологических эластомеров с магнитномягкими частицами и сегнетоэлектрической компонентой и определение основных механизмов возникновения этих свойств.

Глава 1. Обзор литературы

В последние годы огромное внимание приковано к классу «умных» или «интеллектуальных» материалов. «Умные» материалы реагируют на внешнее воздействие, такое как магнитное или электрическое поле, кислотность среды или освещенность и т.д., изменением собственных свойств. Они завоевали большой исследовательский интерес, в первую очередь благодаря широким перспективам в прикладной области. Тем не менее, «умные» материалы интересны и с точки зрения фундаментальных исследований, так как наглядно демонстрируют механизмы связи свойств различной природы между собой.

Одним из типов таких материалов являются магнитоэологические эластомеры. Они представляют собой неферромагнитную упругую матрицу с распределенными в ней ферромагнитными частицами нано- или микроразмера. Будучи твердыми аналогами феррожидкостей, они имеют ряд преимуществ: так, эластомеры позволяют преодолеть осаждение частиц и значительно упростить элементы конструкций, в которых используется этот материал. Более того, упругость матрицы позволяет сделать отклик эластомеров полностью обратимым. Благодаря этим характеристикам эластомеры постепенно вытесняют феррожидкости из области амортизирующих устройств [1,2], а также широко применяются в конструкциях различных актюаторов и сенсоров [3].

При приложении магнитного поля магнитные моменты частиц наполнителя упорядочиваются. Диполь-дипольное взаимодействие может привести к смещению частиц и образованию цепочкоподобных структур (Рисунок 1). Изменение распределения наполнителя, а также взаимодействия частиц между собой оказывает ключевое воздействие на свойства всего композитного материала. Такое смещение было экспериментально подтверждено с помощью микротомографии (Рисунок 2) [5].

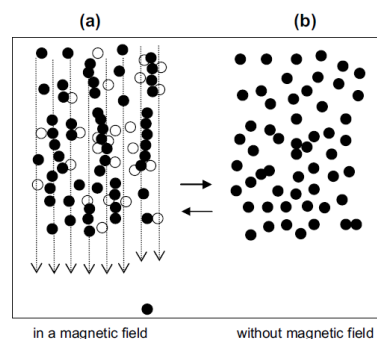


Рисунок 1. Упорядочение частиц под действием магнитного поля [4].



Рисунок 2. Смещение частиц под действием магнитного поля. Результаты микротомографии [5].

Степень упорядочения частиц зависит от приложенного магнитного поля. Так в работе [6] было показано, что в эластомерах с частицами железа в поле 10 мТ происходит небольшое смещение частиц, тогда как в поле 250 мТ наблюдаются выраженные цепочкоподобные структуры, равномерно распределенные в сечении образца. Кроме того, было также отмечено, что ориентация осей несферических частиц железа изменяется при приложении магнитного поля, что подтверждает присутствие вклада намагничивания материала за счет поворота частиц (Рисунок 3).

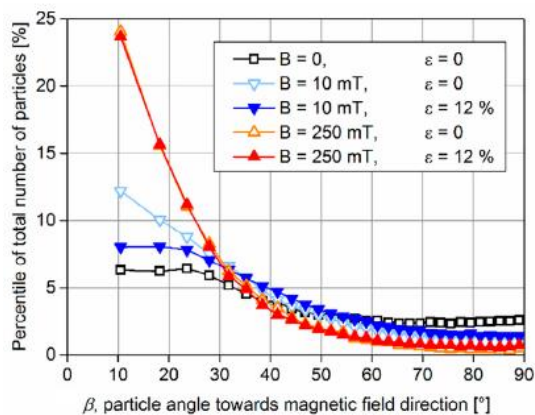


Рисунок 3. Доля частиц железа, оси которых составляют определенный угол с направлением магнитного поля, при различной величине магнитной индукции [6].

Распределение частиц в эластомере во многом определяет магнитные и механические свойства материала. Основное распределение может быть задано еще при его изготовлении. Если в процессе изготовления эластомеров было приложено магнитное поле, частицы наполнителя выстраиваются в столбчатые структуры, которые затем фиксируются матрицей при полимеризации. В зависимости от величины приложенного магнитного поля, температуры и времени полимеризации могут быть получены материалы с различной

степенью упорядочения частиц (Рисунок 4). Свойства таких эластомеров отличаются при измерении вдоль направления упорядочения и перпендикулярно ему, вследствие чего такие эластомеры называют анизотропными. В случае, если полимеризация матрицы происходила

без приложения магнитного поля, частицы в ней распределены равномерно. Такие эластомеры называют изотропными.

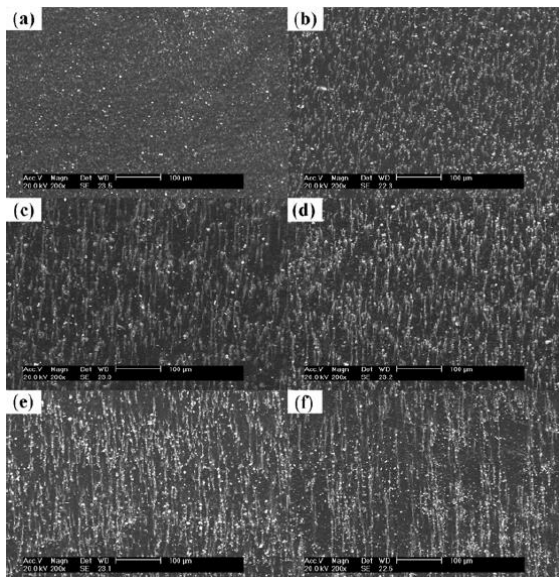


Рисунок 4. Анизотропные магнитореологические эластомеры, изготовленные в различных магнитных полях: а) 0 мТ, б) 200 мТ, с) 400 мТ, д) 600 мТ, е) 800 мТ, ф) 1000 мТ [7].

Взаимодействие частиц в матрице, а также их смещение приводит к появлению ряда эффектов, свойственных эластомерам. Одной из наиболее ярких характеристик является так называемый магнитореологический эффект. Под воздействием магнитного поля магнитные моменты частиц наполнителя упорядочиваются, что изменяет их взаимодействие между собой. Так как теперь частицы связаны более сильным взаимодействием, то сила, необходимая, чтобы развести частицы на большее расстояние, увеличивается. Следовательно, увеличивается механическое напряжение, необходимое для деформации образца, что может быть отражено в виде роста эффективного модуля упругости материала (Рисунок 5) [8]. Относительное изменение модуля упругости в магнитном поле (1) и называется магнитореологическим эффектом:

$$MRE = \frac{G_H - G_0}{G_0}, \quad (1)$$

где G_H – модуль упругости в магнитном поле, G_0 – модуль упругости в отсутствие магнитного поля.

Магнито-реологический эффект увеличивается с ростом концентрации ферромагнитных частиц в полимере. Максимальный эффект наблюдается при объемной концентрации порядка 30% - чуть менее порога перколяции. В таком состоянии частицы находятся на достаточно близком расстоянии для сильного взаимодействия дипольных моментов, в то же время имея возможность перемещения и не нарушая упругие свойства полимера [9]. При превышении этой концентрации механические свойства эластомеров значительно ухудшаются.

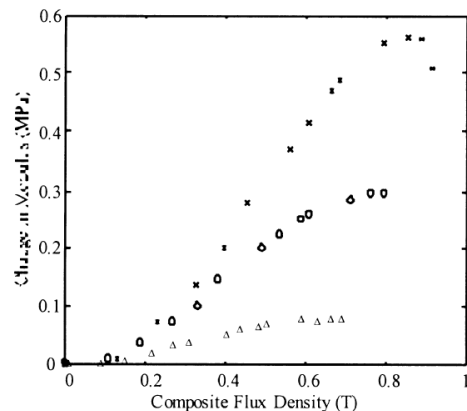


Рисунок 5. Магнито-реологический эффект для эластомеров, содержащих 10, 20 и 30 об.% частиц железа [8].

Большое влияние на магнито-реологический эффект оказывает упорядочение частиц в материале. В работе [7] были исследованы образцы анизотропных эластомеров, изготовленные в магнитном поле 0, 200, 400, 600, 800 и 1000 мТ. Рост модуля упругости оказался более значительным в случае приложения большего магнитного поля в процессе полимеризации. Так как в более сильном поле образовывались более длинные и широкие цепочки частиц, расстояние между частицами в этом случае оказывается меньше. Следовательно, возникающее в магнитном поле взаимодействие также сильнее, что и приводит к большему индуцированному модулю упругости (Рисунок 6).

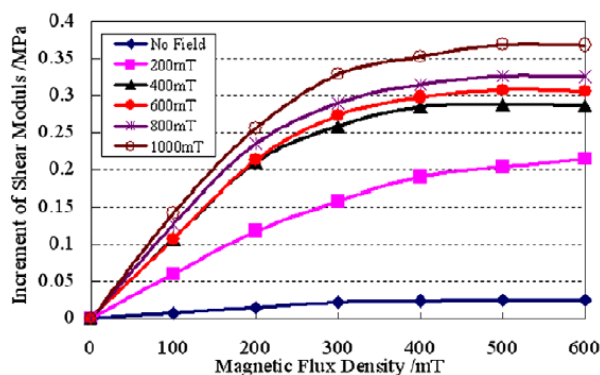


Рисунок 6. Магнито-реологический эффект в анизотропных эластомерах [7].

В отсутствие внешнего воздействия эластомеры демонстрируют упругое поведение по линейному закону. Приложение же магнитного поля приводит к отклонению

зависимости напряжения от деформации от линейной (Рисунок 7) [4]. Равновесное состояние частиц в матрице определяется балансом упругой энергии полимерной матрицы и энергии частиц в магнитном поле, которая включает как их взаимодействие с внешним магнитным полем, так и их взаимодействие между собой. Увеличение магнитного поля усиливает взаимодействие частиц, что вызывает «перевес» в сторону второй из описанных выше энергий. По этой причине происходит смещение частиц, приводящее к локальной деформации полимера, что позволяет установить новое равновесное состояние.

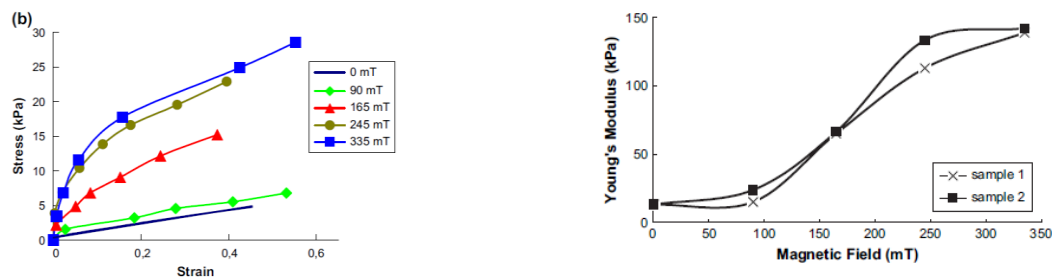


Рисунок 7. а) Зависимость напряжения от деформации при приложении магнитного поля для эластомера с частицами железа, б) зависимость модуля Юнга от магнитного поля для эластомеров с различным размерным распределением частиц [4].

В отсутствие внешних деформаций частицы остаются в равновесном состоянии в матрице. При малых деформациях образовавшиеся цепочкоподобные структуры лишь изгибаются, а материал демонстрирует упругое поведение. При сильных же деформациях структуры могут разрушаться, а частицы - смещаться необратимым образом, что приводит к проявлению неупругих (необратимых) эффектов. Эти неупругие эффекты приводят, в частности, к гистерезисному поведению зависимости напряжения от деформации при циклическом приложении и снятии механической нагрузки (Рисунок 8). Вне магнитного поля эластомеры демонстрировали упругий отклик, тогда как приложение магнитного поля влекло за собой дополнительные потери, описываемые площадью под кривой зависимости напряжения от деформации [4, 10].

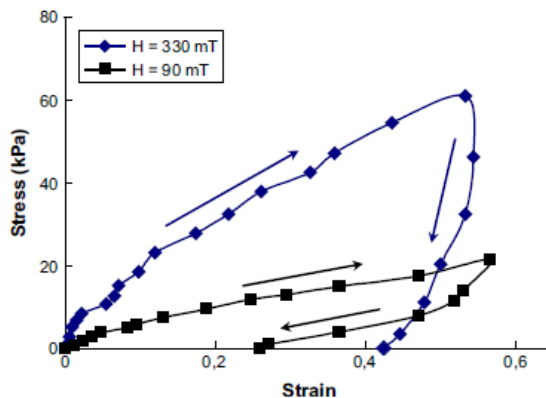


Рисунок 8. Зависимость напряжения от деформации [4]

Экспериментальные результаты также демонстрируют существование значительной остаточной деформации, которая увеличивается с ростом приложенного магнитного поля.

В работе [11] также было показано, что механические свойства материала зависят от номера цикла деформации (Рисунок 9). Так, первый цикл разрушает имеющиеся структуры и провоцирует перераспределение наполнителя, что приводит к изменению взаимодействия частиц и, как следствие, изменению упругих свойств эластомера. Более того, модуль упругости зависит и от амплитуды деформации.

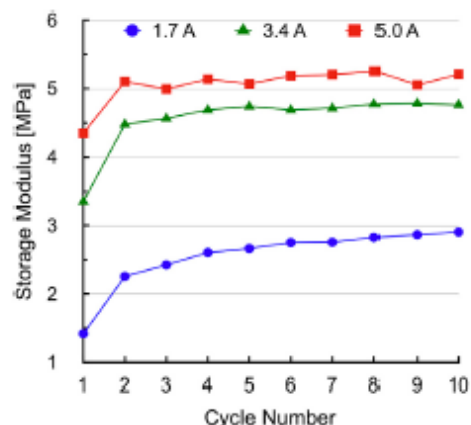


Рисунок 9. Зависимость модуля упругости магнитного эластомера от номера цикла деформации в различных магнитных полях [11].

Как композитный материал магнитоэластомеры демонстрируют эффект Пэйна. Этот эффект подразумевает существование некоторой критической амплитуды деформации, при которой происходит спад модуля упругости [12]. В эластомерах же в этот эффект вносит вклад и магнитное взаимодействие частиц между собой и с магнитным полем. В работе [13] было продемонстрировано, что при увеличении амплитуды деформации действительно наблюдается спад модуля упругости материала, а на зависимости модуля потерь появляется пик (Рисунок 10). При этом эффект значительно усиливается в магнитном поле. Возникающие дополнительные вклады, вероятно, связаны с разрывом структуризации частиц наполнителя под действием механического напряжения. Затраты энергии на преодоление взаимодействия и проявляются в виде пика модуля потерь.

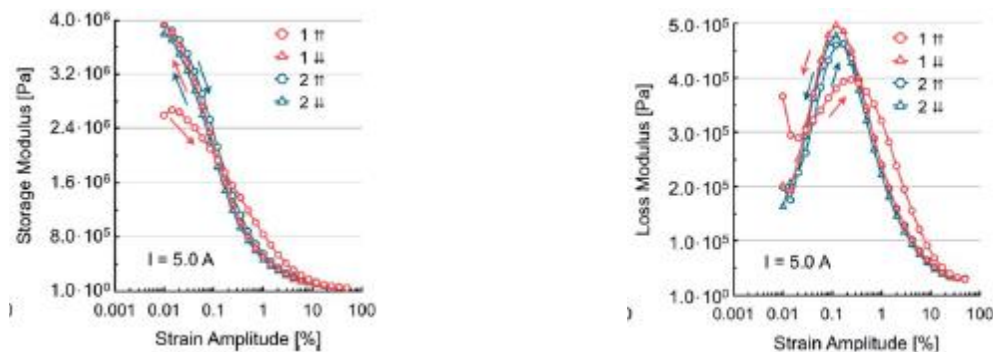


Рисунок 10. Проявление эффекта Пэйна: а) спад модуля упругости при увеличении амплитуды деформации, б) пик модуля потерь [13].

Влиянию жесткости матрицы на магнитоологический эффект также было уделено большое внимание в работе [13]. В мягкой матрице частицы имеют возможность перемещаться на большее расстояние при приложении магнитного поля. Так как изменение взаимодействия частиц в этом случае оказывается значительным, увеличение модуля упругости также более выражено. В жесткой же матрице частицы практически не смещаются, так как их движения ограничены упругостью полимера. Изменение взаимодействия в этом случае обусловлено только лишь упорядочением магнитных моментов, что объясняет более слабый эффект, чем в описанном выше случае. Экспериментальные результаты продемонстрировали величину эффекта 10⁶% [14] в случае жесткости матрицы 100-2000 Па и 10⁴% в случае жесткости матрицы 10-20 кПа [4]. Если жесткость матрицы имела большее значение, наблюдаемый эффект был значительно слабее.

Еще одной важной характеристикой эластомеров является магнитодеформационный эффект, заключающийся в изменении длины образца в магнитном поле. Перестроение частиц наполнителя приводит к возникновению упругих напряжений в полимерной матрице, которые вызывает деформацию образца как целого [15].

Эффект магнитодеформации был подробно исследован в работе [16]. При этом было получено экспериментальное подтверждение отсутствия влияния магнитного поля на резиновую матрицу. Таким образом, измеренные различия линейных размеров образца могут быть связаны только с магнитодеформационным эффектом. Длина всех исследуемых образцов увеличивалась с увеличением напряженности внешнего магнитного поля и достигала насыщения в поле порядка 400 кА/м. При обратном ходе магнитного поля длина образцов изменялась медленнее, и зависимость длины от магнитного поля приобрела гистерезисный вид. Подобное поведение наблюдалось также и в работе [15] (Рисунок 11). Кроме того, появилась и остаточная деформация.

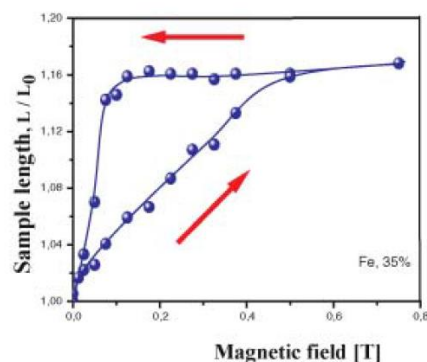


Рисунок 11. Изменение длины образца во внешнем поле. Магнитодеформационный эффект [15].

Эффект магнитодеформации также зависит и от объемной доли частиц наполнителя в полимере. При увеличении концентрации изменение длины также увеличивается (Рисунок 12). Авторы работы [16] также отмечают, что такой рост не может наблюдаться вплоть до максимальной объемной доли частиц в полимере. При определенной концентрации взаимодействие частиц с полимерной матрицей станет слишком слабым для проявления эффекта. Подобная критическая концентрация

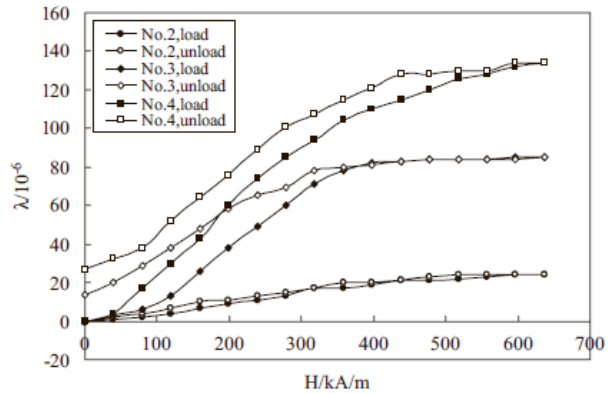


Рисунок 12. Магнитодеформационный эффект в образцах с частицами железа с концентрацией 15, 20 и 17 об.%. Магнитодеформация увеличивается с ростом концентрации [16].

уже была упомянута в зависимостях для магнито реологического эффекта, что подтверждает схожесть механизмов этих процессов в магнитных эластомерах.

Упорядочение частиц в матрице также оказывает значительное влияние и на эффект магнитодеформации. В работе [16] при измерении изменения длины образцов с одинаковой концентрацией частиц, но различным их распределением было обнаружено, что эффект имеет максимальную величину, если магнитное поле прикладывается перпендикулярно направлению упорядочения в анизотропных образцах. Если же поле приложено вдоль цепочкоподобных структур в таких образцах, то эффект имел минимальное значение. В случае изотропных образцов изменение длины принимало промежуточное между описанными выше случаями значение.

Авторы работы [16] также отмечают, что в случае, когда частицы наполнителя имеют вытянутую форму, поворот частиц в магнитном поле вносит огромный вклад в магнитодеформационный эффект (Рисунок 13). Так, если доля частиц, ориентированных в начальном состоянии перпендикулярно направлению приложения магнитного поля, увеличивается, растет и наблюдаемый эффект, что было качественно описано теоретически.

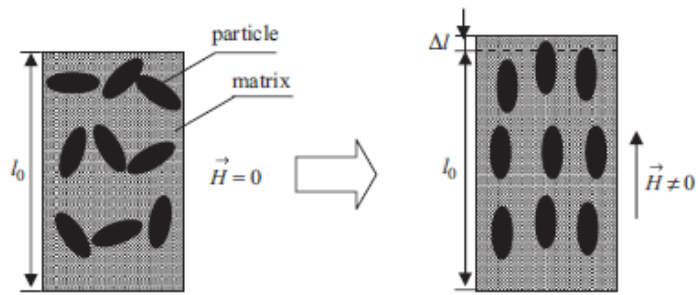


Рисунок 13. Разворот несферических частиц в магнитном поле. Вклад разворота в магнитодеформационный эффект [16].

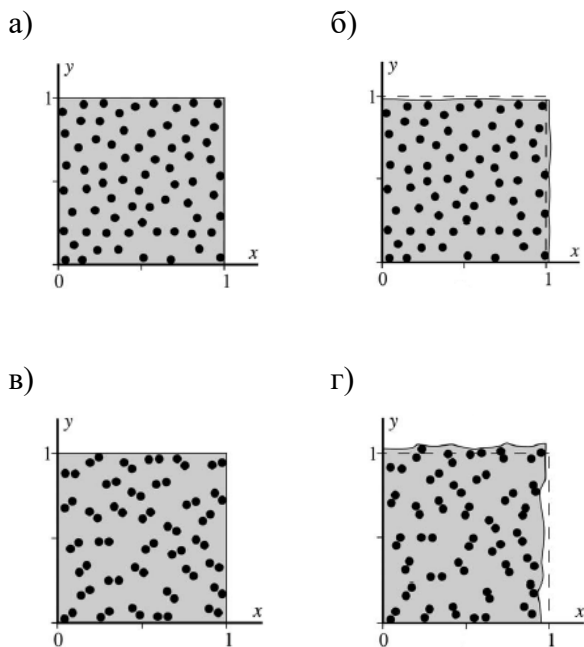


Рисунок 14. Магнитодеформационный эффект в магнитоэологических эластомерах. Магнитное поле прикладывается в вертикальном направлении. а) Равномерное распределение частиц в эластомере при $H=0$, б) сжатие образца под действием поля при равномерном распределении частиц. в) кластеры в форме гантели при $H=0$, г) удлинение образца в магнитном поле при кластерном распределении частиц [17].

Моделирование деформации в магнитном поле также было произведено в работе [17]. При этом, было отмечено, что многие теоретические модели не могут описать магнитодеформационный эффект даже на качественном уровне. Так, если образец рассматривается как набор упорядоченных в цепочки частиц, то при приложении магнитного поля эти цепочки сжимаются в продольном направлении и отталкиваются друг от друга, что приводит к сжатию образца в направлении магнитного поля и растяжению в поперечном направлении.

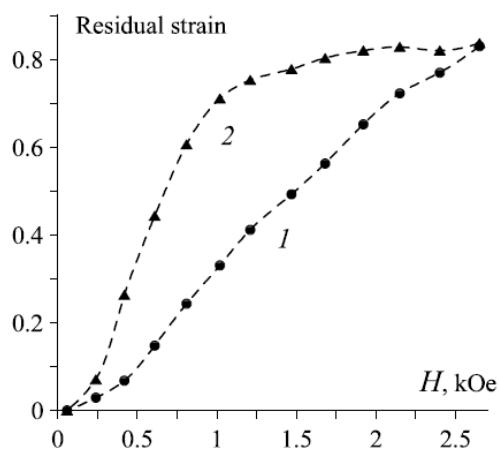
Экспериментальные же зависимости демонстрируют противоположный эффект. К результатам моделирования, соответствующим экспериментальным данным, может привести предположение, что частицы не всегда разделены между собой участками полимерной матрицы, а в ряде случаев образуют кластеры.

В работе [17] были рассмотрены случаи, когда частицы распределены в образце равномерно, а также когда они образуют кластеры в форме гантели. Количество частиц при этом остается неизменным. Первая конфигурация продемонстрировала сжатие образца, а

вторая – удлинение (Рисунок 14). Таким образом, при моделировании изотропных эластомеров для получения результатов, близких к наблюдаемым в реальности, необходимо отдельно учитывать вклад кластеризации. Эти результаты в некоторой мере соответствуют описанию эффекта магнитодеформации с несферическими частицами в работе [16].

Деформация магнитореологических эластомеров в магнитном поле была исследована и в работе [18]. Форма образцов с 30-35 об.% частиц железа под действием магнитного поля изменялась. Если же после этого в магнитном поле образец был растянут и затем отпущен, то наблюдалось дополнительная деформация образца. Более того, наблюдаемое увеличение длины зависело от напряженности приложенного магнитного поля. На рисунке 15 (а) кривая 1 соответствует остаточной деформации в магнитном поле после растяжения образца на 80%. Кривая 2 соответствует остаточной деформации после такого же механического воздействия в максимальном поле 2.6 кЭ при постепенном уменьшении напряженности магнитного поля. Обе эти кривые демонстрируют, что в поле 2.6 кЭ образец может сохранять форму при механическом воздействии. Величина остаточной деформации составляет 80%, что соответствует растяжению образца внешней силой. Если же магнитное поле выключается, то образец возвращается в исходное недеформированное состояние. Такое поведение является наглядной демонстрацией эффекта памяти формы (Рисунок 15 (б)).

а)



б)

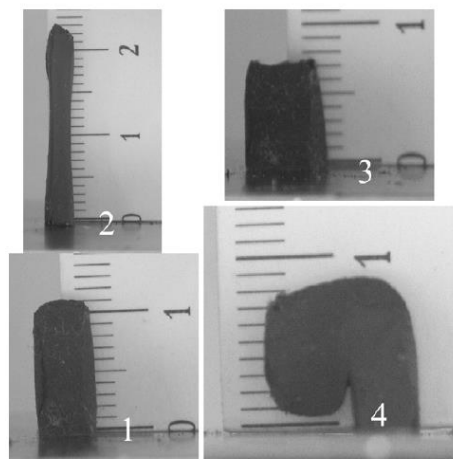


Рисунок 15. а) Остаточная деформация образца магнитореологического эластомера с частицами железа в магнитном поле. Кривая 1 – после деформации на 80% в магнитном поле, кривая 2 – при уменьшении напряженности магнитного поля после 80% деформации в поле 2.6 кЭ. б) Эффект памяти формы в эластомере. Образец (1) сохраняет деформацию растяжения (2), сжатия (3) и изгиба (4) в однородном магнитном поле [18].

Эффект памяти формы был рассмотрен и в работе [19] (Рисунок 16). Как уже отмечалось ранее, деформация в магнитном поле вызывает проявление неупругих эффектов, приводящих, в частности, к механическому гистерезису возникающего механического напряжения. Эти же неупругие эффекты приводят и к проявлению эффекта памяти формы. В отсутствие механического воздействия частицы в матрице занимают некоторое равновесное состояние. Деформация же вынуждает частицы покинуть состояние минимума потенциальной энергии и изменить положение в матрице. Так как частицы, находившиеся на близком расстоянии друг от друга, теперь разведены на большее расстояние, их взаимодействие значительно ослабевает. В то же время взаимодействие с частицами, оказавшимися рядом, усиливается, что позволяет вновь установить равновесное состояние, но уже отличное от исходного. Всякий раз, когда механическое воздействие «разрывает» цепочкоподобные структуры, образуются новые, что и позволяет образцу сохранять форму. Когда магнитное поле выключается, а диполь-дипольное взаимодействие частиц ослабевает, сила упругости матрицы возвращает образцу исходную форму.

В работе [19] также было отмечено, что, помимо магнитного поля, на остаточную деформацию в эластомерах оказывает влияние и упругость матрицы. Остаточная деформация в образцах с мягкой матрицей больше, так как возникающая сила упругости, возвращающая частицы к равновесному состоянию в таких материалах меньше, чем в образцах с жесткой матрицей (Рисунок 17).

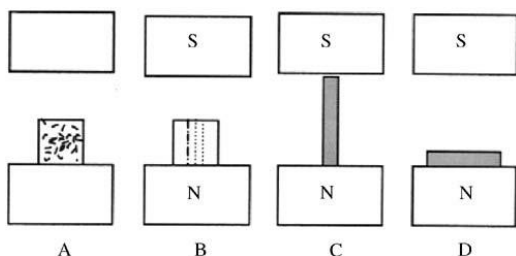


Рисунок 16. Схематическое изображение эффекта памяти формы [19].
 А – без магнитного поля
 В – в магнитном поле
 С – растянутое состояние в магнитном поле
 D – сжатое состояние в магнитном поле

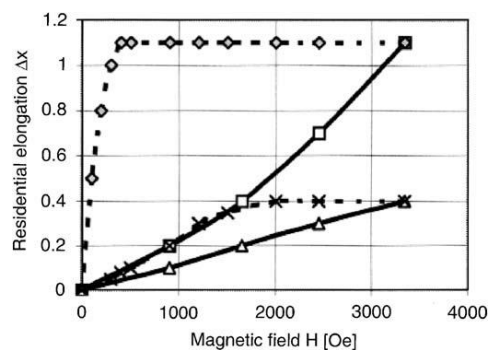


Рисунок 17. Остаточная деформация в образцах с жесткой (Δ) и мягкой (□) матрицами [19].

Как уже было упомянуто ранее, магнитодеформация является одним из эффектов, являющихся характерными для магнитореологических эластомеров. Но более того,

возможен и обратный эффект – изменение намагниченности под действием деформации. По аналогии со схожим явлением в ферромагнетиках, это изменение называют эффектом Виллари. В работе [20] были исследованы магнитореологические эластомеры с частицами магнетита и технического углерода. Суммарная концентрация частиц 30% оставалась постоянной, но соотношение между объемными долями магнетита и углерода изменялось, что позволило исследовать зависимость от концентрации ферромагнитной компоненты, при этом сохранив коэффициент заполнения матрицы постоянным.

Рассматриваемая математическая модель предполагала, что частицы представляют собой магнитные диполи, упорядоченные в параллельные ряды. Расстояния между частицами в одном ряду считалось меньшим, чем между рядами, и при растяжении эластомера как целого ряды остаются параллельными. Предположения подтверждались изображением сканирующего электронного микроскопа (Рисунок 18).

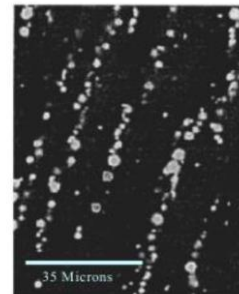


Рисунок 18. СЭМ изображение среза магнитореологического эластомера [20].

Такая математическая модель позволяет оценить изменение магнитной индукции в образце при деформации. Так, поле между частицами в одном ряду:

$$B_z = \frac{\mu_0 p_m}{2\pi z^3}, \quad (2)$$

где p_m – дипольный момент одной частицы, а z – расстояние между ближайшими частицами. При растяжении или сжатии это расстояние изменяется пропорционально величине относительной деформации ε . Таким образом,

$$B_z(\varepsilon) = \frac{\mu_0 p_m}{2\pi(1+\varepsilon)z^3}. \quad (3)$$

Суммированием по всему образцу может быть получена зависимость магнитной индукции от относительной деформации ε :

$$B_z(\varepsilon) = M_0 \frac{1}{(1+k_{vol}\varepsilon)^3}, \quad (4)$$

где M_0 – остаточная намагниченность образца, определяемая экспериментально, а k_{vol} – коэффициент заполнения полимерной матрицы. Кривые, соответствующие зависимости (4) представлены на рисунке 19.

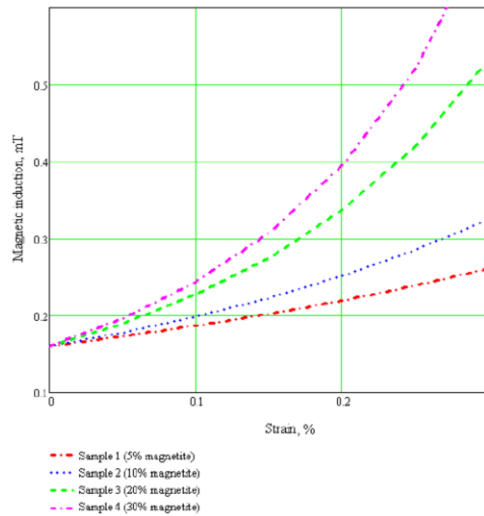


Рисунок 19. Теоретические зависимости магнитной индукции от относительной деформации магнито реологических эластомеров с частицами магнетита при различной концентрации наполнителя [20].

Экспериментальные результаты подтвердили вид теоретической зависимости. При изменении длины образца под действием растягивающей силы был обнаружен рост магнитной индукции (Рисунок 20).

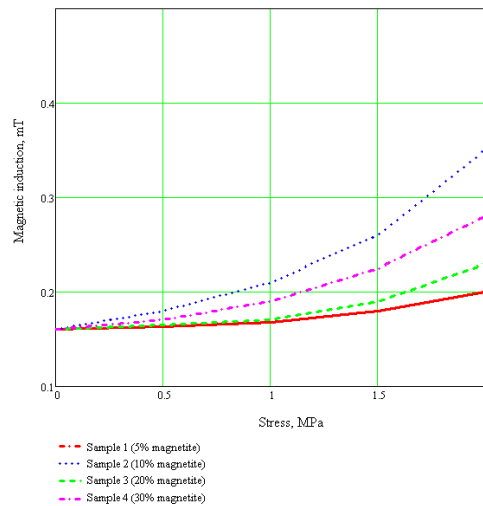


Рисунок 20. Экспериментальное подтверждение эффекта Виллари. Рост магнитной индукции при деформации магнито реологического эластомера [20].

Схожий эффект наблюдался и при деформации сдвига. В работе [21] исследовались эластомеры с 70 масс.% железных частиц. Серия образцов включала образцы с изотропным и анизотропным распределением частиц, а также с жесткой и мягкой матрицами. Экспериментальная установка (Рисунок 21) представляла собой магнитопровод с зазором для помещения двух образцов эластомера, разделенных стальной пластиной, с помощью которой и создавалась сдвиговая деформация. На магнитопроводе также располагались возбуждающая и принимающая катушки. Так как напряжение в принимающей катушке определяется изменением магнитной индукции

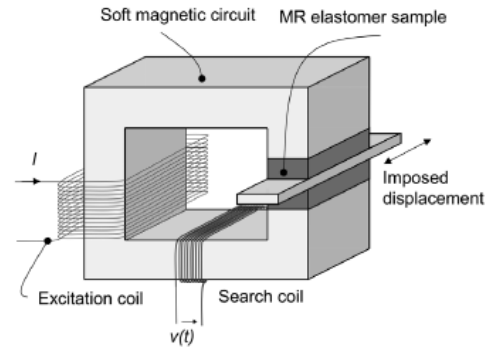


Рисунок 21. Экспериментальная установка для определения изменения магнитной индукции при деформации сдвига [21].

$$v(t) = A_c \frac{d[B_0 + \Delta B(t)]}{dt}, \quad (5)$$

оно может быть определено с помощью интегрирования напряжения по временному интервалу:

$$\Delta B(t) = \frac{1}{A_c} \int_0^t v(t') dt'. \quad (6)$$

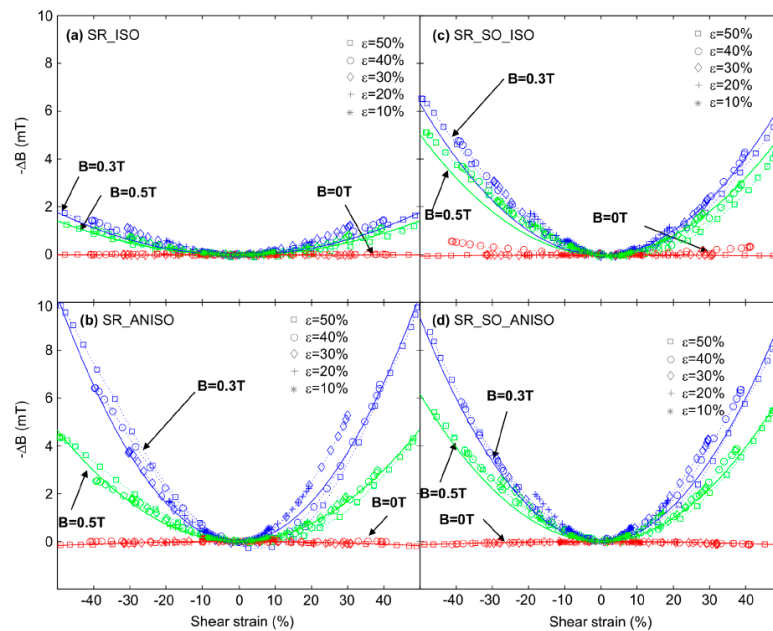


Рисунок 22. Зависимость изменения магнитной индукции от прикладываемой деформации при различных полях смещения [21].

Полученные изменения индукции продемонстрировали зависимость от деформации по квадратичному закону (Рисунок 22). Эффект также зависит от прикладываемого поля смещения, так как оно определяет начальное упорядочение частиц и, следовательно, магнитные и механические свойства материала. В сильном магнитном поле частицы упорядочиваются, несмотря на деформацию, что приводит к падению наблюдаемого эффекта. Авторы работы отмечают, что максимум обратного магнитодеформационного эффекта наблюдается в том же диапазоне магнитных полей, где наблюдается максимальное значение магнитореологического эффекта, что подтверждает схожесть механизмов этих явлений.

Так как описанные механические свойства эластомеров определяются смещением частиц в полимерной матрице и их взаимодействием, определяющую роль в них играет именно воздействие магнитного поля. Магнитные свойства эластомеров являются важнейшей характеристикой этого материала, так как именно они могут предсказать дальнейшие свойственные эластомерам эффекты, описать ключевые закономерности и механизмы. По этой причине магнитным свойствам также уделяется большое внимание в исследованиях.

Ранее было показано [18], что магнитные свойства эластомеров зависят не только от природы и свойств наполняющих частиц, но также и от их упорядочения в упругой матрице. Восприимчивость анизотропных образцов с 30-35 об.% железа при измерениях вдоль направления упорядочения и перпендикулярно ему различаются примерно в 3 раза. Для изотропного же образца восприимчивость принимает промежуточное значение (Рисунок 23).

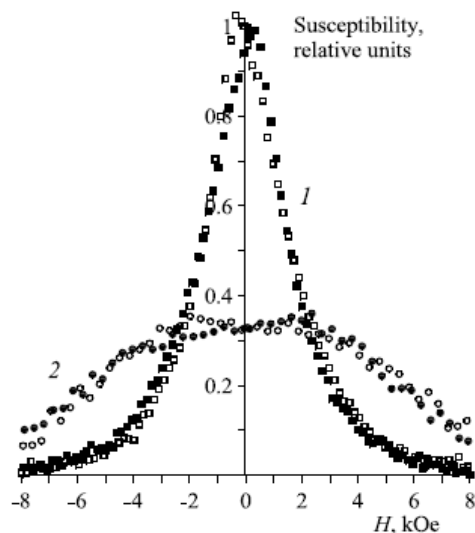


Рисунок 23. Восприимчивость магнитореологических эластомеров с частицами железа вдоль направления упорядочения (1) и перпендикулярно ему (2) [18].

Жесткость матрицы также в значительной мере влияет на поведение магнитореологических эластомеров в магнитном поле. В работе [18] исследовались образцы

с матрицами, жесткости которых составляли 60 кПа и 400 кПа. Петли гистерезиса для этих образцов и полевые зависимости восприимчивости приведены на рисунке 24.

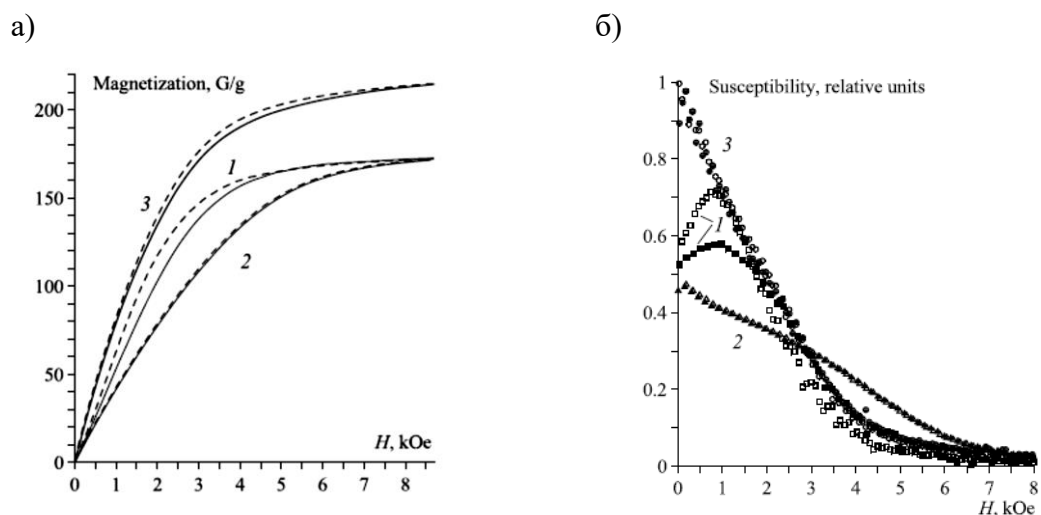


Рисунок 24. Петли гистерезиса (а) и полевые зависимости восприимчивости (б) для образцов эластомеров с частицами железа при жесткости матрицы 60 кПа (1) и 400 кПа (2), а также для исходного порошка (3) [18].

Намагниченность насыщения эластомеров имеет значение меньшее, чем намагниченность исходного порошка, что объясняется лишь различием в концентрации ферромагнитной компоненты. В области ненасыщения наблюдается различие между кривыми намагничивания для эластомеров с мягкой и жесткой матрицей.

При измерениях магнитных свойств частицы исходного порошка находятся в непосредственном контакте друг с другом, что определяет их взаимодействие. В эластомерах же в начальном состоянии частицы находятся в некотором удалении друг от друга. В мягкой матрице под действием магнитного поля частицы перестраиваются в цепочкоподобные структуры. Таким образом, расстояния между частицами сокращаются, что приближает этот случай к конфигурации порошка. Такое перестроение частиц приводит к росту восприимчивости, который и наблюдается экспериментально (Рисунок 24 (б)). После достижения максимума для эластомера с мягкой матрицей кривые восприимчивости для описанных случаев очень близки. В случае же жесткой матрицы силы упругости не позволяют частицам перестроиться, в результате чего они остаются на расстоянии друг от друга. Восприимчивость таких образцов имеет меньшее значение и монотонно спадает с полем.

Оптические наблюдения, проведенные с рассматриваемыми образцами, также продемонстрировали структуризацию частиц, которая происходила полностью обратимо (Рисунок 25).

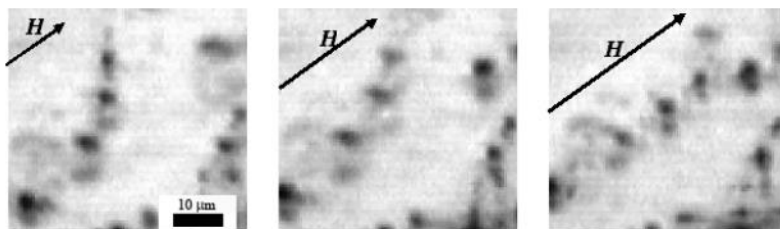
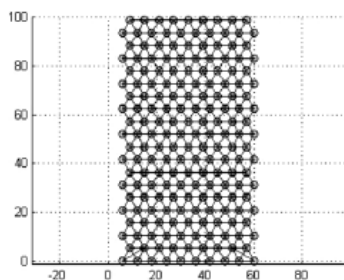


Рисунок 25. Оптические наблюдения структуризации частиц в эластомере [18].

Рост восприимчивости при перестроении частиц был подтвержден с помощью моделирования. Было показано, что в магнитном поле частицы, соединенные между собой упругими стержнями, образуют короткие цепочки, которые затем удлиняются и отталкиваются друг от друга. Распределение магнитных моментов при этом продемонстрировало рост восприимчивости, а затем ее спад, связанный с выходом на насыщение (Рисунок 26).

а)



б)

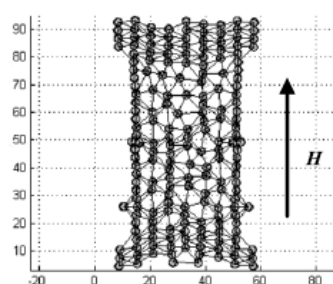


Рисунок 26. Результаты моделирования эластомеров в магнитном поле. а) исходное состояние. Сферические частицы соединены между собой упругими стержнями и равномерно распределены в объеме. б) Образование цепочек в магнитном поле [18].

Работа [22] также посвящена исследованию магнитного гистерезиса магнитореологических эластомеров. При увеличении концентрации частиц железа в образцах их намагниченность насыщения закономерно увеличивалась. При этом, при сравнении полученных петель с петлями для исходного порошка было обнаружено, что в петле появляется уширение в области средних полей. Такая особенность, наиболее вероятно, связана с различным положением частиц наполнителя при прямом и обратном ходе поля. При его увеличении частицы стремятся упорядочиться и образовать цепочкоподобные структуры. При каждом конкретном значении магнитного поля они

смещаются на определенную величину относительно своего исходного распределения. Взаимодействие частиц в более сильном поле также усиливается, что приводит к большему их смещению. При обратном же ходе при том же значении напряженности магнитного поля частицы находятся на более близком расстоянии, которое удерживается их взаимодействием. Авторы отмечают, что уменьшение размагничивания упорядоченной группы частиц по сравнению с распределенным наполнителем приводит к увеличению магнитного момента при обратном ходе магнитного поля, который и измеряется в эксперименте.

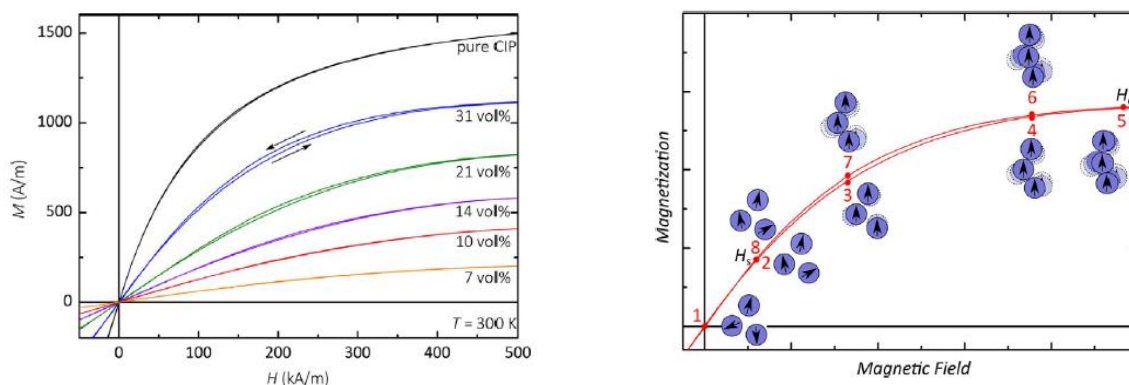


Рисунок 27. а) Петли гистерезиса эластомеров с частицами железа при различной концентрации наполнителя, б) схематическое изображение механизма уширения петли гистерезиса в области средних полей [22].

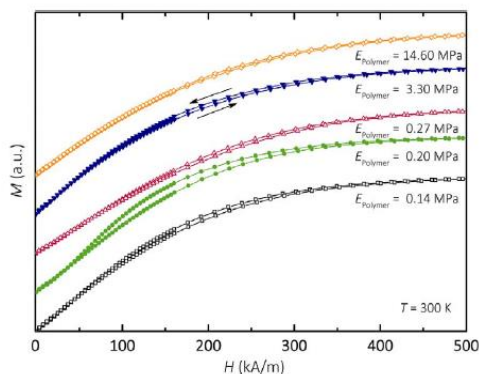


Рисунок 28. Петли гистерезиса магнито-реологических эластомеров с 30% частиц железа при различной жесткости полимерной матрицы [22]

Уширение петли гистерезиса зависит от модуля упругости матрицы (Рисунок 28). Так, в наиболее мягкой матрице взаимодействие частиц с матрицей оказывается слабым, в результате чего наблюдаемое уширение невелико. В случае же наиболее жесткой матрицы сила упругости полимера слишком велика, а потому блокирует перемещение частиц в образце. Наиболее ярко выраженное уширение петли наблюдалось в эластомере со средним из выбранных в эксперименте значением модуля Юнга – 0.2Мпа.

Стоит отметить, что в работе [18] также наблюдалось уширение петли гистерезиса в случае мягкой матрицы. Авторами работы было отмечено, что пик восприимчивости эластомера при обратном ходе магнитного поля значительно выше, чем при прямом ходе

(Рисунок 24 (б)). Так, при уменьшении магнитного поля взаимодействие частиц удерживает уже образовавшиеся цепочкоподобные структуры, и их разрушение происходит в более слабом магнитном поле, чем то, при котором они возникли. По этой причине восприимчивость эластомера с мягкой матрицей при обратном ходе близка к зависимости восприимчивости для порошка до меньшего значения напряженности магнитного поля нежели для прямого хода.

Помимо магнитных свойств, большое внимание уделяется также и электрическим свойствам магнитореологических эластомеров. Так в работе [23] было исследовано влияние внешнего механического давления и магнитного поля на сопротивление магнитных эластомеров. При концентрации, превышающей 40 об.%, эластомеры с частицами железа становятся проводящими. Более того, их удельная проводимость выше в случае анизотропного распределения частиц в матрице. Так как приложение внешнего давления или магнитного поля изменяет распределение частиц, сопротивление образцов под действием этих факторов также изменяется.

Электрическое сопротивление магнитореологических эластомеров под действием сжимающей силы и магнитного поля также было изучено в работе [24]. С целью улучшить электрические свойства материала в эластомеры были добавлены частицы графита. Экспериментальные результаты продемонстрировали, что как с приложением внешнего магнитного поля, так и с увеличением механической нагрузки сопротивление материала спадает (Рисунок 29). Полученные результаты соответствуют результатам моделирования, учитывающего изменение как тока проводимости, так и туннельного тока при перестроении частиц в матрице.

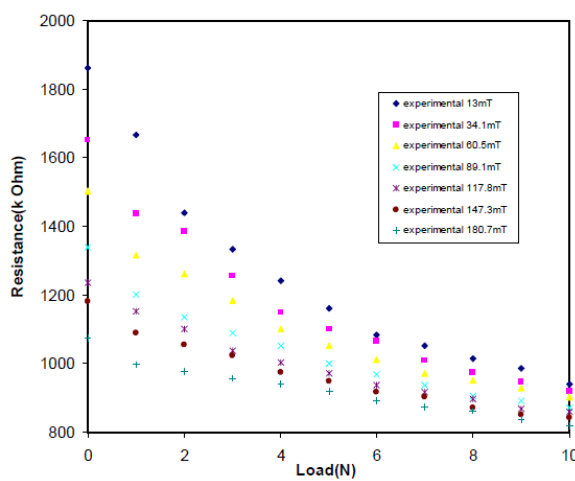


Рисунок 29. Сопротивление магнитореологического эластомера с частицами железа и графита при приложении механической нагрузки при различных внешних магнитных полях [24].

Помимо изменения электрического сопротивления в магнитном поле, эластомеры с проводящими частицами также демонстрируют изменение диэлектрической проницаемости. В работе [25] рассматривается образец магнитоологического эластомера, помещенный между обкладками плоского конденсатора. В общем виде емкость такой системы описывается формулой:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (5)$$

Так как эластомер представляет собой диэлектрическую среду с распределенными проводящими включениями, такая конфигурация может быть описана конденсатором, между обкладками которого вставлен проводящий параллелепипед (Рисунок 30). Емкость такой системы можно рассчитать по формуле:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{abc+xyz-bcx}{a(a-x)}. \quad (6)$$

Изменение распределения частиц изменяет соотношения между сторонами этого параллелепипеда, что приводит к изменению суммарной емкости (6). Учитывая тот факт, что в процессе измерений внешние обкладки остаются на фиксированном расстоянии, эффект может быть описан изменением диэлектрической проницаемости эластомера ε (Рисунок 31).

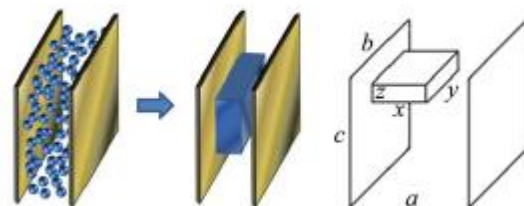


Рисунок 30. Схематическое изображение эластомера в обкладках конденсатора. Замена распределения частиц эффективным проводящим параллелепипедом [25].

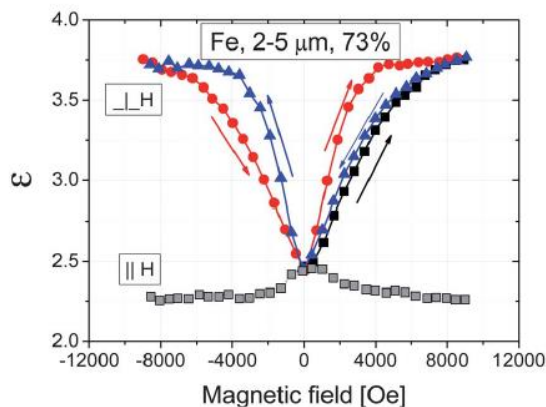


Рисунок 31. Изменение диэлектрической проницаемость магнитоологического эластомера частицами железа в магнитном поле [25]

Таким образом, такие электрические характеристики, как сопротивление и диэлектрическая проницаемость, изменяются под воздействием магнитного поля, что позволяет говорить о связи электрических и магнитных свойств в магнитореологических эластомерах. Тем не менее, одной такой связи недостаточно для отнесения этих материалов к типу мультиферроиков, объединяющих два и более типа упорядочения, например, ферромагнитное и сегнетоэлектрическое.

Материалы с мультиферроидными свойствами привлекают внимание исследователей благодаря своей огромной перспективности в самых разнообразных прикладных областях. В то же время связь магнетизма и электричества или другой пары упорядочений различной природы в этих материалах представляет огромный интерес для фундаментальной науки с точки зрения механизмов осуществления этой связи. Стремление получить материалы с электрическими и магнитными свойствами не оставило без внимания и область магнитореологических эластомеров.

Для получения материалов с мультиферроидными свойствами необходимо внести в композитный материал компоненту, обладающую сегнетоэлектрическим упорядочением. Так в работе [26] при изготовлении образцов использовались частицы карбонильного железа, покрытые методом осаждения в водном растворе полиакрилонитрильной резины и фосфорной кислоты слоем толщиной 100 нм с удельной проводимостью 1 ГОм*см толщиной. В таком материале магнитное поле вызывало увеличение модуля сдвига приблизительно на 500%. При увеличении амплитуды деформации модуль сдвига уменьшался, что является проявлением эффекта Пэйна, также характерного для магнитореологических эластомеров. Аналогичные зависимости наблюдались и при приложении электрического поля. Воздействие же двух полей одновременно значительно усилило наблюдаемые ранее эффекты. Модуль сдвига в этом случае увеличился на 1200%.

В работе [27] был представлен двухслойный материал с магнитными и электрическими свойствами (Рисунок 32). Один его слой представлял собой магнитореологический эластомер с частицами железа, другой же – электрет с частицами титаната бария. Было показано, что такой материал может притягивать как ферромагнитные, так и неферромагнитные тела, при этом оставаясь полностью энергонезависимым.

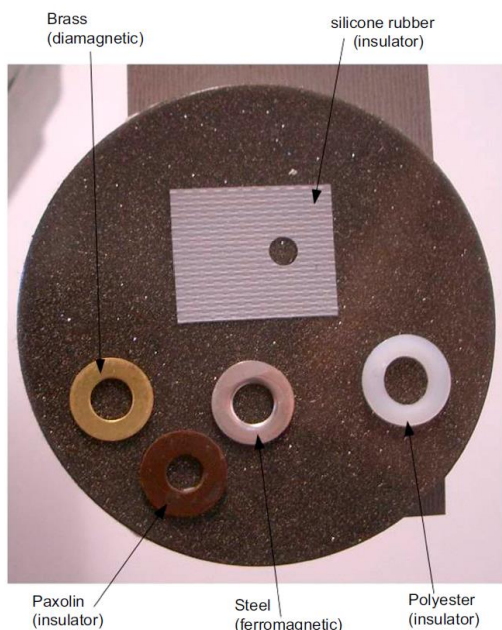


Рисунок 32. Магнитоактивный электрет [27].

Так как большинство характерных для магнитореологических эластомеров эффектов определяется взаимодействием частиц наполнителя и их смещением в полимерной матрице, связь между магнетизмом и электричеством в материале можно осуществлять с помощью механического воздействия частиц ферромагнетика на сегнетоэлектрическую компоненту. Более того, подобные им электрореологические материалы также характеризуются схожими эффектами при приложении электрического поля [28], что предполагает возможности и обратного воздействия. Ранее на кафедре магнетизма физического факультета МГУ уже исследовались трехкомпонентные эластомеры, содержащие одновременно ферромагнитные и сегнетоэлектрические частицы. В работах было показано, что при добавлении в эластомер одновременно частиц цирконата-титаната свинца и порошка сплава неодим-железо бор может быть получен материал с мультиферроидными свойствами, демонстрирующий как прямой, так и обратный магнитоэлектрический эффект. Так, приложение электрического поля приводит изменению хода кривой намагничивания и появлению пересечения в разнице между петлями гистерезиса, измеренными в электрическом поле и вне его [29]. А в работе [30] было показано, что приложение магнитного поля изменяет угол наклона и площадь петли диэлектрического гистерезиса (Рисунок 33).

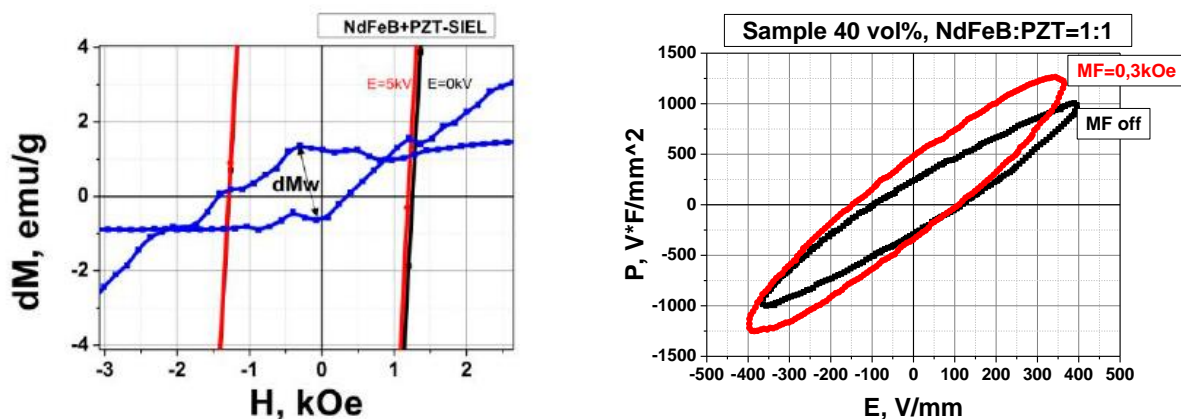


Рисунок 33. а) Пересечение в разнице между петлями гистерезиса, измеренными в электрическом поле и вне его [29], б) петли диэлектрического гистерезиса в магнитном поле и вне его [30].

В работе [31] была предложена модель упругой связи, описывающая механизм взаимного влияния электрической и магнитной компоненты через полимерную матрицу. Так, приложение магнитного поля приводит к перераспределению ферромагнитных частиц в матрице. При этом в полимере возникают упругие напряжения, оказывающие механическое воздействие на сегнетоэлектрические частицы, что изменяет поляризацию материала в целом. Аналогичное воздействие оказывает и электрическое поле.

При этом, так как в качестве ферромагнитной компоненты в данных работах использовались частицы неодим-железо-бор, основным механизмом перемагничивания эластомеров, а, следовательно, и создания внутренних напряжений в полимерной матрице, являлся поворот частицы в магнитном поле [32]. При использовании магнитномягкого типа наполнителя основной вклад в процесс перемагничивания вносит поворот магнитного момента без поворота частицы. Тем не менее, смещение магнитномягких частиц также может привести к проявлению схожих эффектов за счет упругой связи с сегнетоэлектрическим наполнителем. Само же смещение неоднократно подтверждалось описанными выше эффектами. Исследованию мультиферроидных эффектов и их основных закономерностей в трехкомпонентных эластомерах с магнитномягкими частицами и посвящена настоящая работа.

Глава 2. Методика измерений и исследуемые образцы

2.1 Измерения магнитных свойств

Магнитные свойства образцов были измерены на вибрационном магнитометре Lakeshore серии 7400. Измерительная установка была дополнена источником высокого напряжения.

а)



б)



в)

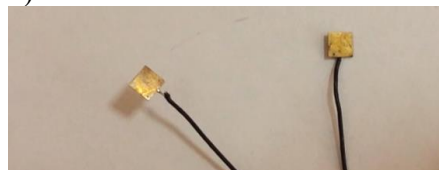


Рисунок 34. Измерительное оборудование: а) вибрационный магнитометр, б) источник высокого напряжения, в) медные пластины.

Образец в форме прямоугольного параллелепипеда с приблизительноми длиной 3 мм, шириной 3 мм и высотой 1 мм помещался между медными пластинами площадью $4.5 \times 4.5 \text{ мм}^2$ и фиксировался с помощью тефлоновой ленты. Пластины с образцом закреплялись на держателе вибрационного магнитометра также тефлоновой лентой.



Рисунок 35. Конфигурация измерений магнитных свойств в электрическом поле

Медные пластины были подключены с помощью тонких медных проводов в тефлоновой изоляции к источнику высокого напряжения. Такой тип подключения позволяет избежать электрического пробоя в процессе измерений, в то же время не препятствуя работе генератора механических колебаний магнитометра. Описанная конфигурация позволяла прикладывать электрическое поле к образцу в процессе измерения петли магнитного гистерезиса.

Для каждого образца были последовательно измерены 4 петли гистерезиса в диапазоне полей ± 16 кЭ при комнатной температуре. Затем было приложено напряжение 5 кВ и 4 петли были измерены повторно. С целью определения удельной намагниченности полученные значения магнитного момента были разделены на массу образца. Для определения влияния электрического поля были вычислены разности намагниченностей эластомеров в присутствии и в отсутствие электрического поля для каждого значения магнитного поля.

Низкотемпературные измерения также были проведены на вибрационном магнитометре с использованием криостата в соответствии с методикой [33].

2.2 Исследуемые образцы

Для исследования была изготовлена серия образцов с ферромагнитными и сегнетоэлектрическими частицами. В качестве сегнетоэлектрической компоненты были использованы коммерчески доступные частицы цирконата-титаната свинца ЦТС-26 со средним размером 5 мкм. Ферромагнитные частицы железа были предоставлены Сергеем Владимировичем Черняковым. Средний размер частиц составлял 1 мкм. Петля гистерезиса для железного порошка представлена на рисунке 36.

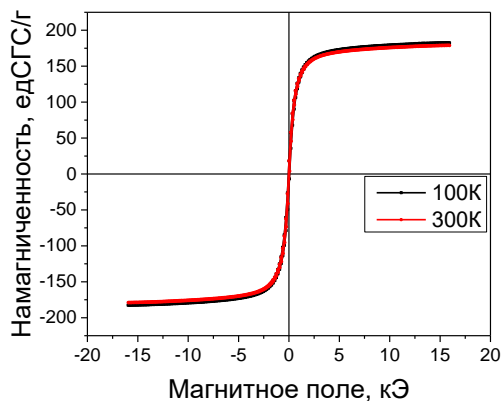


Рисунок 36. Петля гистерезиса для порошка железа.

В качестве матрицы-носителя использовалась смесь двухкомпонентных силиконовых компаундов СИЭЛ™ и Эластосил™ в соотношении 3:2. Смесь полимеров позволяла получить матрицу с наиболее удобной для использования в эластомерах жесткостью.

Массы всех компонент были отмерены с помощью механических лабораторных весов Zakłady Mechaniki Precyzyjnej Gdańsk.

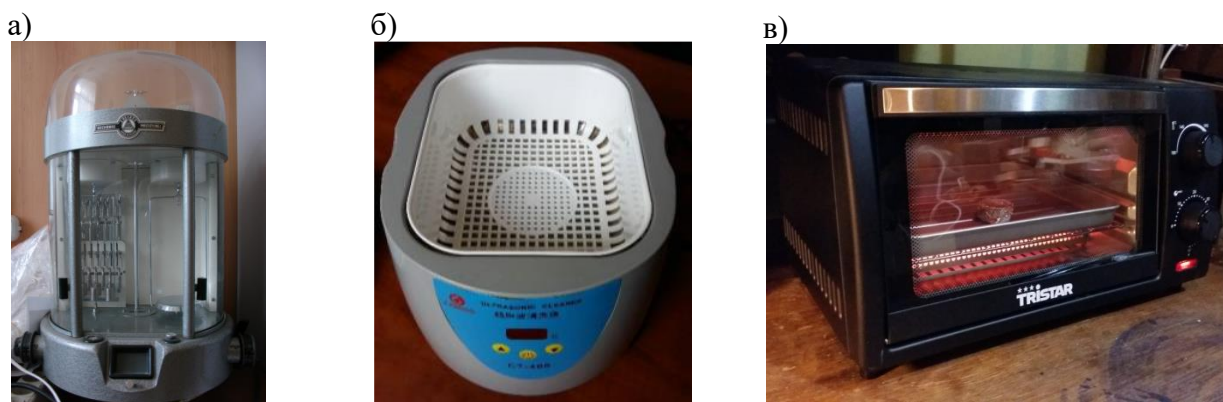


Рисунок 37. а) механические весы, б) ультразвуковая ванна, в) электрическая печь.

В процессе изготовления смешивались обе компоненты компаунда СИЭЛ™ и одна компонента компаунда Эластосил™. Затем добавлялись ферромагнитные и сегнетоэлектрические частицы. Для получения равномерного распределения наполнителя смесь выдерживалась 5 минут в ультразвуковой ванне, после чего добавлялась вторая компонента компаунда Эластосил™. Смесь тщательно перемешивалась и выливалась в форму, после чего выдерживалась при температуре 150°C в течение получаса для полимеризации.



Рисунок 38. Изготовленные образцы МРЭ с частицами железа и цирконата-титаната свинца

Описание полученных образцов представлено в таблице 1. Серия содержит образцы с различными концентрациями наполнителя и соотношением между ферромагнитной и сегнетоэлектрической компонентой. Так, для исследования влияния концентрации сегнетоэлектрических частиц на магнитные свойства были изготовлены образцы с фиксированной объемной долей ферромагнитных частиц, что позволяет сохранить распределение частиц железа и исключить воздействие других параметров эластомеров на рассматриваемый эффект. Аналогично в серии присутствуют образцы с фиксированным содержанием частиц ЦТС при различных концентрациях частиц железа. В качестве контрольных образцов также были изготовлены эластомеры с 10% и 20% сегнетоэлектрических частиц без ферромагнитного наполнителя.

Таблица 1. Образцы МРЭ с частицами железа и цирконата-титаната свинца.

ЦТС:Железо	Суммарная объемная концентрация, об.%	Массовая доля ЦТС, масс.%	Массовая доля железных частиц, масс.%	Массовая доля наполнителя, масс.%
1:0	10	31.2	0.0	31.2
2:0	20	50.5	0.0	50.5
0:1	10	0.0	46.0	46.0
1:1	20	20.6	38.8	59.5
2:1	30	35.7	33.6	69.3
0:2	30	0.0	65.7	65.7
1:2	30	15.4	58.1	73.5
2:2	40	27.6	52.0	79.7

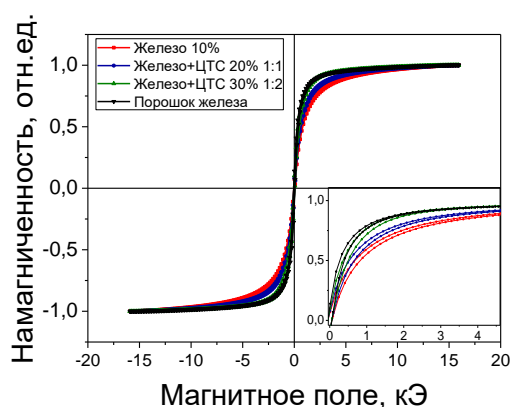
Глава 3. Экспериментальные результаты

Как композитный материал магнитоэологические эластомеры представляют собой систему множества взаимодействующих элементов. Их свойства зависят как от характеристик составляющих материала, так и от природы и характера взаимодействия этих составляющих. Исследуемые в работе мультиферроидные свойства также определяются взаимным влиянием наполнителей различных типов и упругой матрицы друг на друга. Следовательно, для описания мультиферроидного поведения и определения основных его закономерностей необходимо исследовать как свойства элементов композитного материала, так и механизмы их влияния друг на друга.

3.1. Магнитные свойства магнитоэологических эластомеров с сегнетоэлектрическими частицами

С целью определения магнитных свойств для всех образцов в исследуемой серии были измерены петли гистерезиса. На рисунке 39 представлены полученные петли для эластомеров, содержащих 10% и 20% частиц железа с различным содержанием сегнетоэлектрической компоненты, а также петли для исходного железного порошка. Так как при сохранении объемной концентрации ферромагнитных частиц добавление сегнетоэлектрической компоненты изменяет их массовую концентрацию, кривые были нормированы на максимальное значение намагниченности для объективности сравнения магнитных свойств.

а)



б)

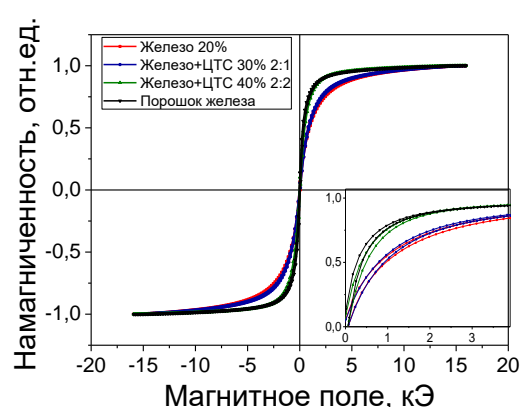


Рисунок 39. Петли гистерезиса эластомеров с частицами железа в концентрации а) 10% и б) 10% и ЦТС-26, а также железного порошка, нормированные на максимальное поле.

Сопоставление петель гистерезиса эластомеров, содержащих одинаковые доли ферромагнитных частиц, но различающихся концентрацией частиц цирконата-титаната свинца, позволяет увидеть явное различие в ходе процесса намагничивания. Так, в области ненасыщения намагниченность железного порошка имеет значение большее, чем для всех рассматриваемых эластомеров. В случае распределения частиц в полимерной матрице намагниченность в этом диапазоне магнитных полей заметно снижается. Так как расстояния между частицами в эластомере значительно больше, чем в порошке, где частицы находятся в непосредственном контакте, их взаимодействие в описанных случаях в значительной мере отличается. Ослабление связи между частицами при их распределении в полимерной матрице приводит к спаду восприимчивости, что и наблюдается в эксперименте.

При этом, важно учесть, что воздействие магнитного поля приводит к перераспределению наполнителя. Под действием магнитного поля частицы стремятся упорядочиться, что сокращает расстояния между частицами и приближает конфигурацию ферромагнитной системы к случаю порошка. Таким образом, при различной степени упорядочения частиц в эластомерах получаемые кривые намагничивания также будут различаться.

Такое поведение может быть качественно описано при рассмотрении группы отдельных частиц. При приложении магнитного поля частицы выстраиваются в цепочкоподобную структуру. Такая структура может быть условно представлена в виде одной вытянутой частицы. Размагничивающий фактор такой частицы при намагничивании вдоль ее оси значительно меньше, что и обуславливает рост восприимчивости:

$$\chi_T = \frac{\chi}{1 + \chi N} \quad (7).$$

Степень перестроения частиц в значительной мере зависит от жесткости матрицы. В более мягкой матрице возможно смещение частиц на большее расстояние и образование выраженных цепочкоподобных структур, тогда как в жесткой матрице частицы практически не смещаются и остаются в удалении друг от друга (Рисунок 40). По этой причине намагниченность эластомеров с мягкой матрицей в области средних полей имеет большее значение, чем в случае жесткой матрицы.

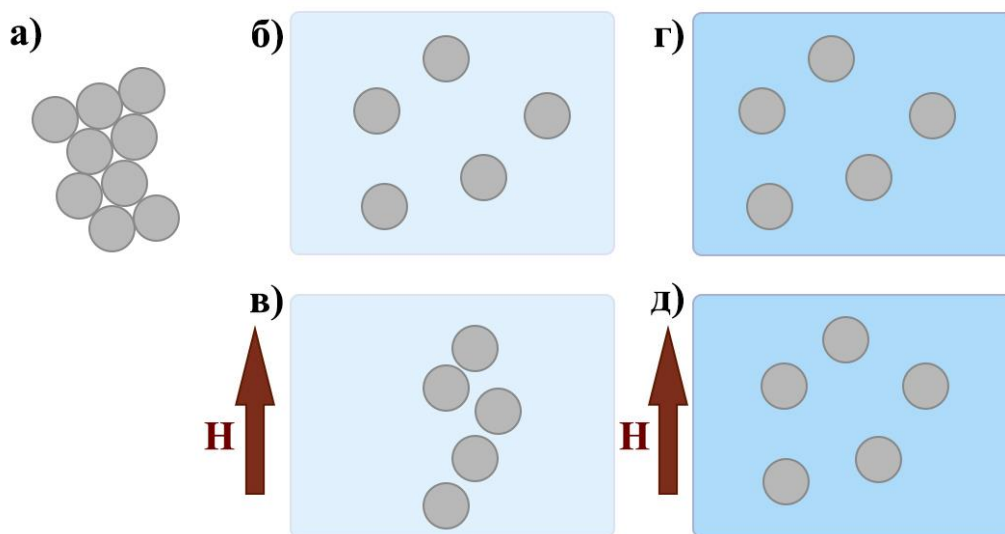


Рисунок 40. Схематическое изображение распределения частиц а) в порошке, б) в эластомере с мягкой матрицей, в) в эластомере с мягкой матрицей под действием магнитного поля, в эластомере с жесткой матрицей, в) в эластомере с жесткой матрицей под действием магнитного поля.

В исследуемых эластомерах, несмотря на единообразие процесса синтеза, жесткости матриц эластомеров с различным содержанием частиц цирконата-титаната свинца различны. Химическое взаимодействие ЦТС и полимера приводит к тому, что при увеличении концентрации сегнетоэлектрических частиц модуль упругости матрицы значительно снижается. Так, упругость матрицы с 10% частиц ЦТС меньше, чем в случае эластомера без сегнетоэлектрической компоненты, а для эластомера с 20% ЦТС модуль упругости минимален. Образец, содержащий 40% наполнителя, имеет вид слабо связанного порошка. По этой причине различие в ходе намагничивания эластомеров имеет зависимость, представленную на графиках. Намагниченность магнитореологических эластомеров с 10% и 20% железных частиц без сегнетоэлектрической компоненты, которые обладают наибольшей жесткостью, минимальна в ненасыщенной области. Последовательное увеличение концентрации ЦТС частиц снижает жесткость матрицы, в результате чего увеличивается намагниченность материалов в этом диапазоне магнитного поля.

3.2. Влияние низкой температуры на магнитные свойства эластомеров

Для подтверждения описанного механизма были также измерены петли гистерезиса для эластомеров с 10% и 20% частиц железа при температуре 100К. В таких условиях полимерная матрица заморожена, а значит, частицы не могут перемещаться под действием магнитного поля. При этом, исходное распределение частиц при измерениях в различных

температурах полностью совпадает, что исключает влияние других факторов на магнитные свойства. Сравнение полученных результатов с петлями, снятыми при комнатной температуре, позволяет также увидеть разницу в процессах намагничивания (Рисунок 41). При помещении частиц в более жесткую замороженную матрицу в области средних полей намагниченность снижается, что подтверждает вклад упорядочения частиц в магнитные свойства эластомеров.

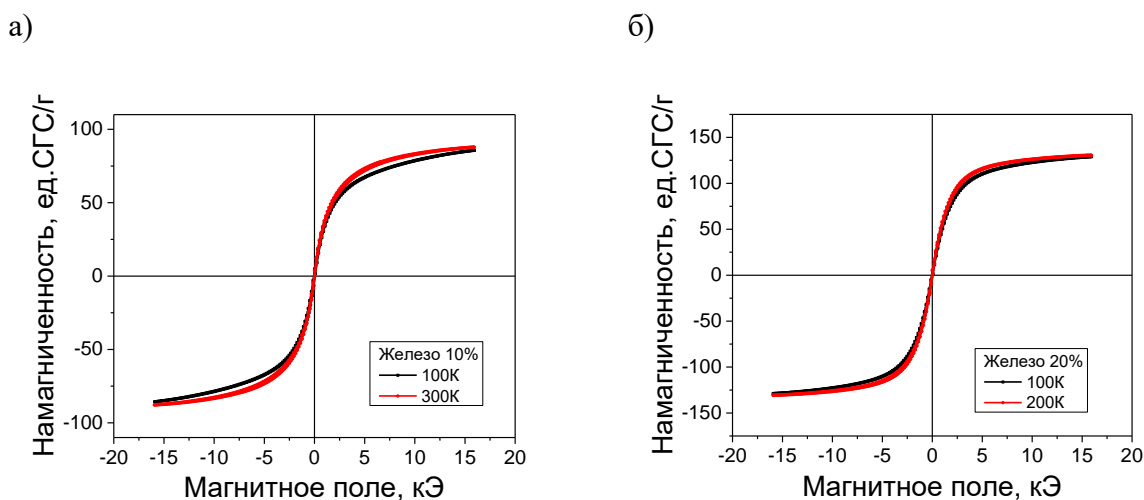


Рисунок 41. Петли гистерезиса при 100К и 300К для эластомеров с частицами железа в концентрации а) 10% и б) 20%.

При этом, различие в случае 20% ферромагнитных частиц в эластомере значительно меньше, чем в случае 10%. При распределении 20% железных частиц в матрице расстояния между частицами значительно меньше, чем во втором случае. По этой причине перераспределение частиц ведет к меньшему их относительному изменению, вследствие чего изменение восприимчивости и магнитного момента менее выражено.

3.3. Влияние механической нагрузки на магнитные свойства эластомеров

Так как «замораживание» наполнителя приводит к изменению магнитных свойств материала, его вынужденное перераспределение также должно проявляться в виде изменения хода намагничивания. Такое перераспределение можно спровоцировать путем приложения упругих напряжений к образцу в процессе измерений.

Так, для эластомеров с 10% и 20% частиц железа были измерены петли гистерезиса в несжатом состоянии, а также при максимальном сжатии образца перпендикулярно его

плоскости. Петли гистерезиса, снятые без приложения механической нагрузки, были вычтены из петель, измеренных при сжатии образца, с целью сравнения магнитных свойств. На рисунке 42 можно увидеть, что механическое напряжение приводит к появлению заметной разницы в ходе намагничивания эластомеров. Намагниченность при применении нагрузки в средних магнитных полях имеет меньшее значение, чем намагниченность свободного эластомера.

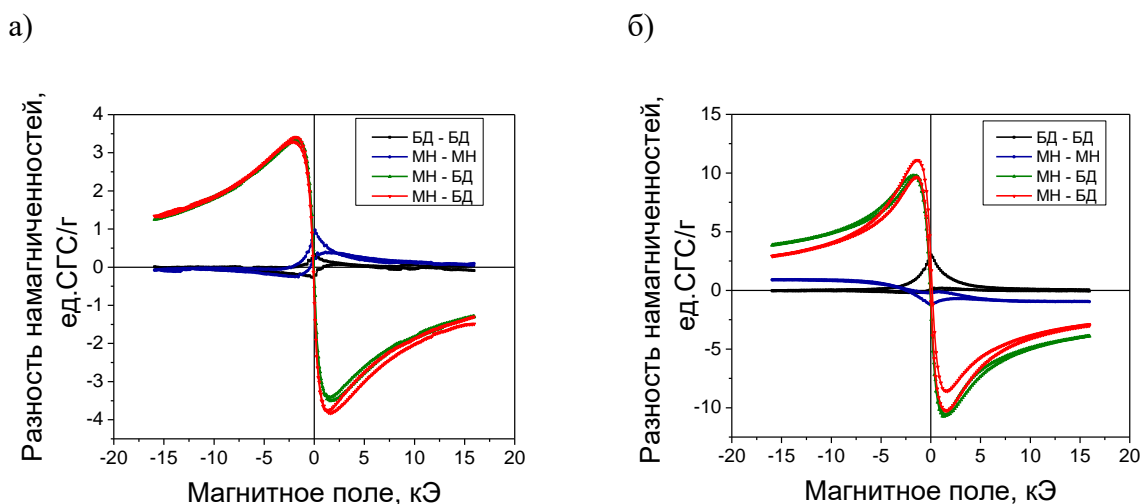


Рисунок 42. Разницы в петлях гистерезиса, снятых при применении механического напряжения (МН) и без (БД) для эластомеров с а) 10% и б) 20% частиц железа.

Для исключения влияния формы образца на полученные результаты в процессе обработки экспериментальных данных было учтено размагничивающее поле. Изменение длин осей образца, в частности, приводит к различиям в значениях намагниченности насыщения. Исходя из соотношения линейных размеров образца в нормальном состоянии и при сжатии, для каждого из рассматриваемых случаев был определен размагничивающий фактор в соответствии с табулированными в работе [34] значениями.

Таблица 2. Размагничивающий фактор образцов с 10% и 20% железных частиц в свободном состоянии и при сжатии.

Образец	Степень деформации	N_0
10% железных частиц	0%	0.4473
	37%	0.6000
20% железных частиц	0%	0.4240
	21%	0.5138

На рисунке 43 представлены зависимости намагниченности от внутреннего поля

$$H_{\text{int}} = H_{\text{ext}} - NI, \quad (8)$$

а также разности петель гистерезиса, измеренных в различных условиях.

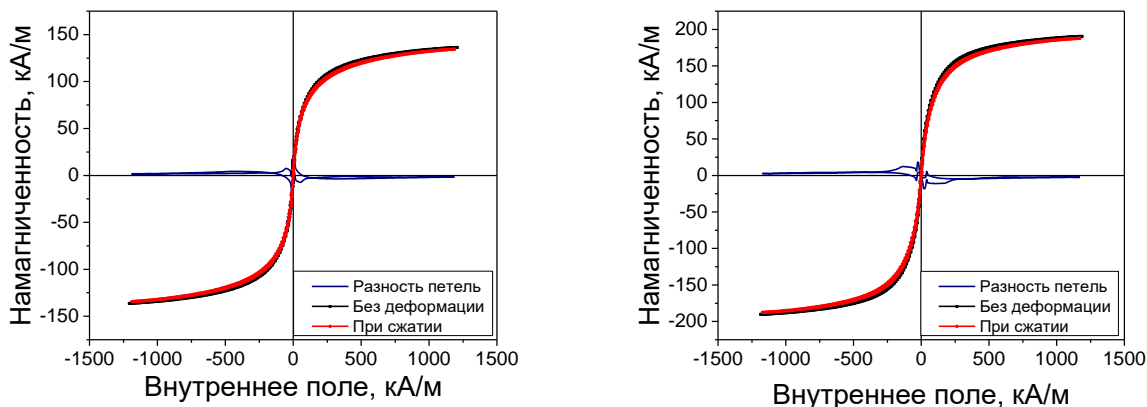


Рисунок 43. Зависимости намагниченности образцов от внутреннего магнитного поля, а также разности петель гистерезиса при деформации и в ее отсутствие для эластомеров с а) 10% частиц железа и б) 20% частиц железа.

Результат вычитания полученных петель друг из друга также имеет пики в ненасыщенной области и меняет знак при прохождении через нулевое значение магнитного поля.

Приложение механического напряжения к образцу в процессе измерений приводит к перераспределению частиц в эластомере. Но кроме того, внутренние напряжения, возникшие в матрице, препятствуют смещению частиц под действием магнитного поля, так как возникающие силы упругости в этом случае значительно превосходят силы притяжения магнитных моментов между собой и крутящие моменты со стороны магнитного поля. Таким образом, такая сжатая матрица в некоторой степени играет роль жесткой или замороженной матрицы, блокирующей структурирование наполнителя. Полученные при сжатии результаты схожи с результатами для замороженной матрицы с учетом того, что при механическом напряжении матрица не становится твердой, а потому смещения частиц на небольшие расстояния все же возможны. По этой причине разница в петлях гистерезиса в этом случае оказывается меньше.

3.4. Влияние электрического поля на магнитные свойства эластомеров с сегнетоэлектрическими частицами

Рассмотренные внутренние напряжения могут быть созданы не только посредством приложения внешней силы. Существование электрореологических материалов и схожесть их поведения с эффектами в магнитореологических материалах при соответствующей замене магнитных воздействий на электрические позволяет предположить, что возможно создание напряжений в матрице и внутренним воздействием. С этой целью были созданы образцы эластомеров, содержащие одновременно ферромагнитные и сегнетоэлектрические частицы. В этом случае приложение электрического поля приводит к поляризации сегнетоэлектрических частиц, упорядочению их осей поляризации и структуризации частиц. Их смещение приводит к возникновению упругих напряжений в полимерной матрице. Эти внутренние напряжения изменяют распределение ферромагнитных частиц и препятствуют их дальнейшему перестроению под действием магнитного поля, в результате чего изменяется ход намагничивания (Рисунок 44).

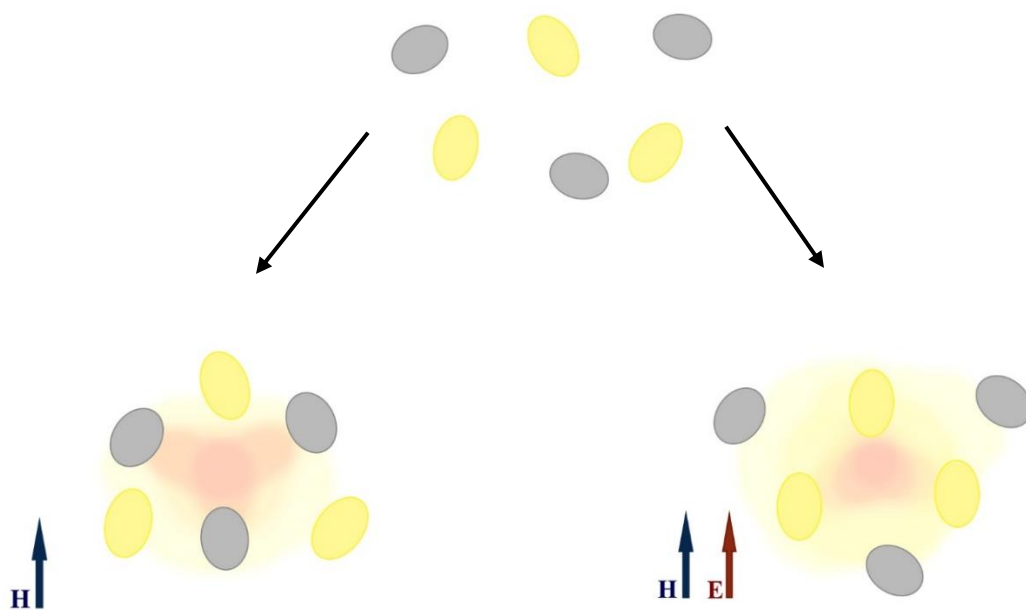


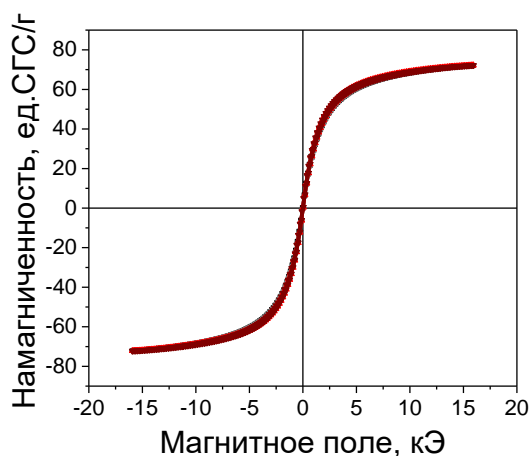
Рисунок 44. Схематическое изображение воздействия сегнетоэлектрической компоненты на распределение ферромагнитных частиц при приложении электрического поля.

Результаты, полученные для образца, содержащего частицы железа и цирконата-титаната свинца в соотношении 1:1 продемонстрировали различие в кривых

намагничивания в области ненасыщения (Рисунок 45). При вычитании петли гистерезиса, измеренной в отсутствие электрического поля, из петли, снятой при приложении напряжения 5кВ была получена разность, имеющая пики в области ненасыщения петель. Более того, эта кривая меняет знак при изменении направления магнитного поля (Рисунок 46). Подобные результаты были получены при приложении внешних механических нагрузок к эластомерам без сегнетоэлектрических частиц.

Стоит отметить, что разность петель гистерезиса, измеренных в одинаковых условиях (обе в электрическом поле или обе без приложения напряжения) имеет максимум в нулевом магнитном поле и не меняет знак при прохождении магнитного поля через нулевое значение. Такой максимум может быть вызван механическим гистерезисом частиц в полимере. При приложении максимального магнитного поля частицы наполнителя смещаются на определенное расстояние, а при последующем выключении поля силы упругости матрицы и взаимодействия частиц между собой может быть недостаточно для возвращения распределения частиц к исходному. Присутствие этих остаточных эффектов может привести к появлению разницы в магнитных моментах последовательных петель гистерезиса. Этот же эффект, вероятно, наблюдается и на кривой, соответствующей разности петель, измеренных в различных условиях. Так, эти кривые демонстрируют некоторое запаздывание смены знака при перемене направления магнитного поля и существование остаточного различия. Тем не менее, эффект, вызываемый влиянием сегнетоэлектрической компоненты под действием электрического поля значительно выражен и имеет характерные особенности в другом диапазоне магнитных полей. Для подтверждения воспроизводимости полученного результата измерения были многократно повторены. Получаемые результаты подтверждали присутствие влияния сегнетоэлектрической компоненты эластомеров на ферромагнитную и демонстрировали проявление обратного магнитоэлектрического эффекта.

а)



б)

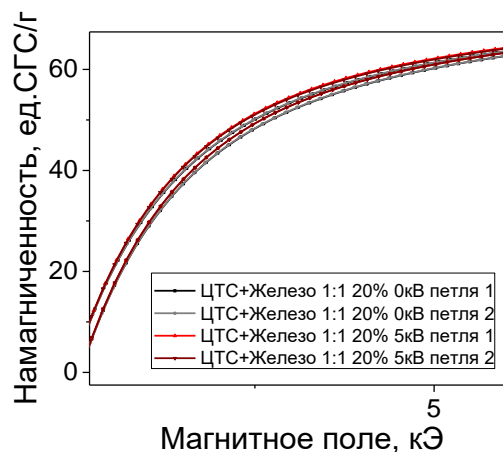


Рисунок 45. Петли гистерезиса (а) и кривые намагничивания (б) для эластомера, содержащего 20% в пропорции 1:1

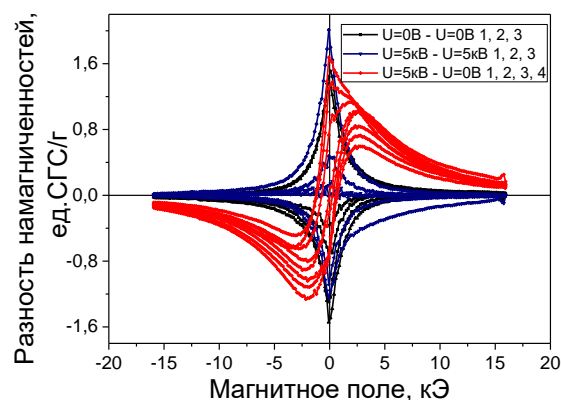
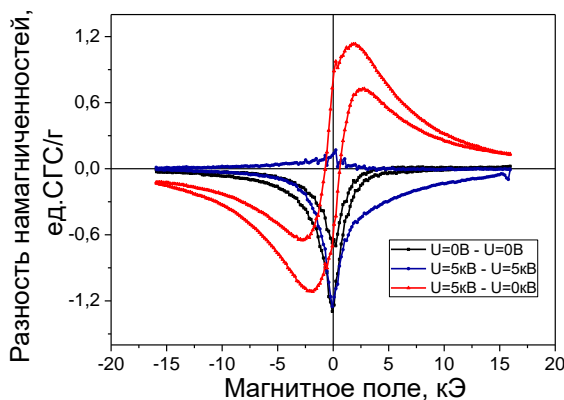


Рисунок 46. Разности петель гистерезиса образца, содержащего 20% частиц в соотношении ферромагнитной и сегнетоэлектрической компонент 1:1, измеренных в присутствии и в отсутствие электрического поля.

Для эластомера, содержащего вдвое большее количество ЦТС частиц, наблюдаемый эффект оказался намного слабее. Как уже было отмечено, химическое взаимодействие ЦТС частиц с полимером приводит к значительному снижению модуля упругости. По этой причине упругие напряжения, возникающие в матрице при смещении сегнетоэлектрических частиц, также оказываются невелики. Так как в этом случае на ферромагнитную компоненту оказывается очень слабое воздействие, разница в петлях гистерезиса не столь выражена и даже в области максимума слабо превосходит разницы в последовательных петлях для одинаковых условий.

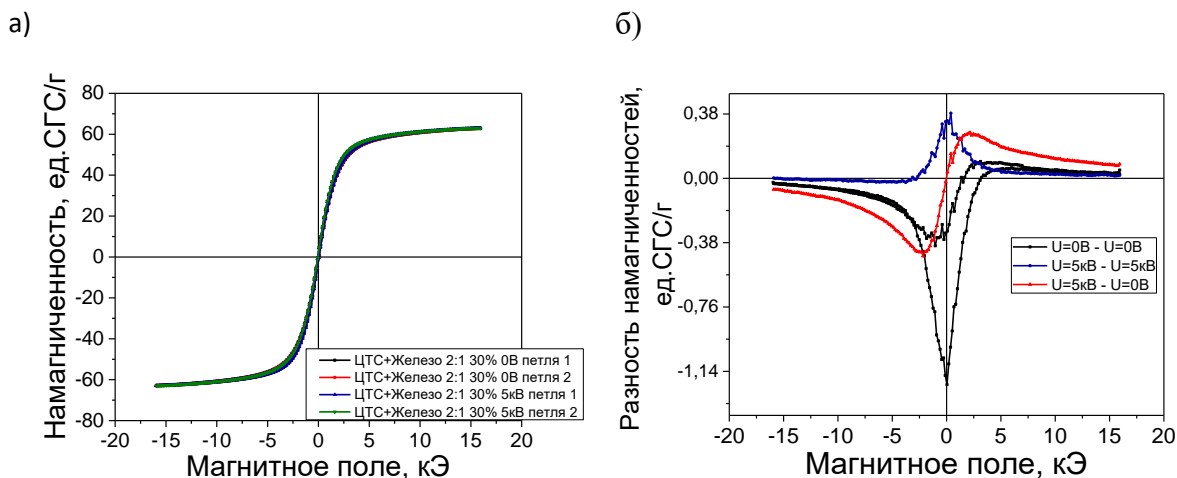


Рисунок 47. Петли гистерезиса (а), измеренные при приложении электрического поля и в его отсутствие, и их разности (б) для эластомера с содержанием ферромагнитной и сегнетоэлектрической компоненты в соотношении 1:2

Что касается эластомеров, содержащих в 2 раза большее количество железных частиц, эффект в них не был обнаружен. Полученные зависимости имеют пик в нулевом магнитном поле, возникновение которого уже было описано для разности последовательных петель гистерезиса, измеренных в одинаковых условиях.

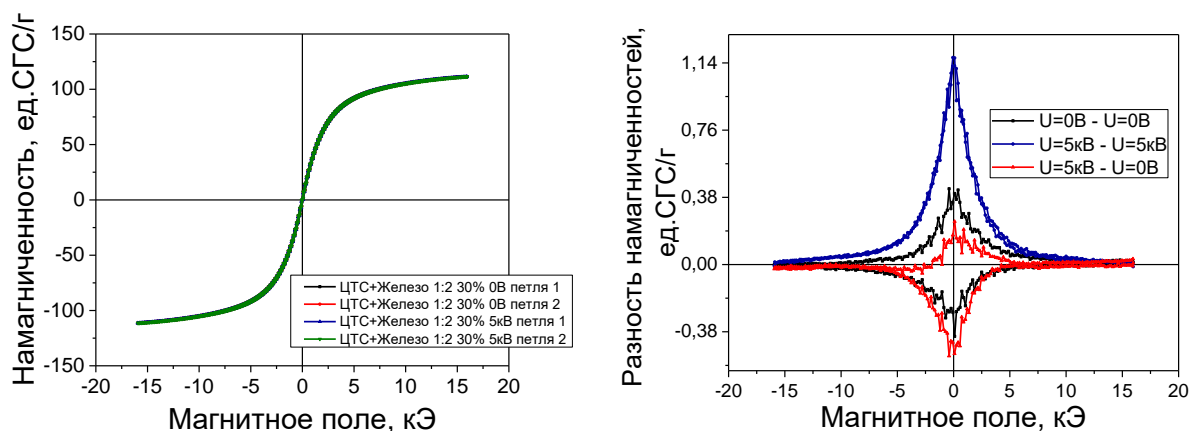


Рисунок 48. Петли гистерезиса (а), измеренные при приложении электрического поля и в его отсутствие, и их разности (б) для эластомера с содержанием ферромагнитной и сегнетоэлектрической компоненты в соотношении 2:1

Для объяснения наблюдаемого явления на качественном уровне может быть проведена оценка энергии взаимодействия сегнетоэлектрических и ферромагнитных частиц. Необходимо отметить, что рассматриваемая оценка не претендует на

математическую точность и позволяет лишь предложить возможное объяснение наблюдаемого эффекта.

Учитывая случайное распределение частиц обоих типов, множитель, зависящий от углов между дипольными моментами частиц и радиус-векторами, соединяющими их центры, будем считать постоянным и равным для обоих случаев. Так, энергия диполь-дипольного взаимодействия может быть оценена в соответствии с формулами (9) и (10) для магнитных и электрических диполей, соответственно.

$$W_m \sim \frac{\mu_0}{4\pi} p_{m1} p_{m2} \frac{1}{r^3} \quad (9)$$

$$W_e \sim \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} p_{e1} p_{e2} \frac{1}{r^3} = \frac{\mu_0 c^2}{4\pi\epsilon} p_{e1} p_{e2} \frac{1}{r^3} \quad (10)$$

Дипольные моменты ферромагнитных и сегнетоэлектрических частиц в используемых в эксперименте полях 5кЭ и 5кВ/м, соответственно, могут быть оценены с помощью выражений:

$$P_m = V * \chi * H \approx 5 * 10^5 * V_m * \chi \quad (11)$$

$$P_{el} = V * \alpha * \epsilon_0 * E \approx 5 * 10^{-5} V_m * \alpha \quad (12)$$

Тогда, учитывая, что магнитная восприимчивость железных частиц и диэлектрическая восприимчивость частиц ЦТС имеют один порядок величины, и подставляя (11) и (12) в (9) и (10), получим:

$$W_m \sim 25 * 10^{10} V_m^2 \frac{1}{r^3}, \quad (13)$$

$$W_e \sim 25 * 10^{-10} V_e^2 \frac{9 * 10^{16}}{3} \frac{1}{r^3}, \quad (14)$$

где учтено значение диэлектрической проницаемости полимера, приблизительно равное 3. Опустив равные постоянные в этих выражениях, получим:

$$W_m \sim 10^{10} V_m^2 \frac{1}{r^3} \quad (15)$$

$$W_e \sim 10^6 V_e^2 \frac{1}{r^3} \quad (16)$$

Для грубой оценки энергий достаточно использовать средние диаметры используемых частиц. Так, средний диаметр частиц ЦТС приблизительно равен 5 мкм, а

средний диаметр частиц железа – 1 мкм. Таким образом, соответствующие объемы различаются на 2 порядка. Так как в формулах (15) и (16) описана квадратичная зависимость от объема частиц, то такая разница объемов уравнивает порядок величин энергии магнитного и электрического диполь-дипольного взаимодействия. В то же время, учитывая вдвое большее содержание ферромагнитных частиц в рассмотренном образце, следует внести поправки в расстояния между взаимодействующими дипольными моментами, а также провести суммирование по большему числу пар диполей. Так как число пар возрастает пропорционально квадрату числа частиц, то энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия увеличивается на несколько порядков и в значительной мере преобладает над электрическим дипольным взаимодействием. Так, количества ферромагнитных частиц и их взаимодействия между собой и с внешним магнитным полем достаточно, чтобы преодолеть воздействие электрического поля на магнитные свойства.

Полученные результаты обосновывают также и возможность проявления эффекта в случае равной объемной доли частиц железа и цирконата-титаната свинца, что позволяет использовать такой расчет в качестве факта, поддерживающего предложенное объяснение.

Основные результаты

- Установлено, что ход кривой намагничивания для магнитоологических эластомеров с частицами цирконата-титаната свинца зависит от содержания сегнетоэлектрической компоненты вследствие изменения эффективной жесткости матрицы.
- Показано, что замораживание полимерной матрицы также приводит к изменению намагниченности эластомеров в магнитных полях меньше поля насыщения, что подтверждает механизм изменения магнитных свойств за счет реструктурирования наполнителя.
- Подтверждено, что воздействие внешних механических деформаций вызывает перестроение частиц в полимерной матрице и изменение ее эффективной жесткости, что приводит к возникновению различия в петлях гистерезиса для деформированного и недеформированного образца.
- Для трехкомпонентных магнитоологических эластомеров было обнаружено проявление обратного магнитоэлектрического эффекта в случае содержания частиц железа и цирконата-титаната свинца в пропорции 1:1. На основе оценки энергий электрического и магнитного диполь-дипольных взаимодействий показана возможность наблюдения эффекта при равных концентрациях сегнетоэлектрических и ферромагнитных частиц.
- При содержании вдвое большего количества частиц цирконата-титаната свинца в эластомере наблюдаемый обратный магнитоэлектрический эффект значительно менее выражен вследствие меньшей жесткости матрицы.
- При содержании вдвое большего количества железных частиц в трехкомпонентном эластомере магнитоэлектрический эффект не был обнаружен. Приведенные оценки энергий взаимодействия позволяют качественно объяснить ненаблюдение эффекта.

Список литературы

- [1] A novel magnetorheological elastomer isolator with negative changing stiffness for vibration reduction / J. Yang, S.S. Sun, H. Du et al. // *Smart materials and structures*. – 2014. – Vol. 23, №10. - 105023 (11pp).
- [2] An adaptive tuned vibration absorber based on multilayered MR elastomers / Sh. Sun, H. Deng, J. Yang et al. // *Smart materials and structures*. – 2015. – Vol. 24, №4. - 045045 (13pp).
- [3] Y. Li. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices / J. Li, W. Li, H. Du // *Smart Materials and Structures*. – 2014. – Vol. 23, №12. - 123001 (24pp).
- [4] Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers / G.V. Stepanov, S.S. Abramchuk, D.A. Grishin et al. // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48, №2. – p.488-495.
- [5] Th. Gundermann. Investigation of the motion of particles in magnetorheological elastomers by X- μ CT / Th. Gundermann, S. Odenbach // *Smart Materials and Structures*. – 2014. – Vol.23, №10. - 105013 (7pp).
- [6] M. Schümann. In-situ observation of the particle microstructure of magnetorheological elastomers in presence of mechanical strain and magnetic fields / M. Schümann, S. Odenbach // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 441. – p.88–92.
- [7] L. Chen. Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers / L. Chen, X.L. Gong, W.H. Li // *Smart Materials and Structures*. – 2007. – Vol. 16, №6. – P.2645–2650.
- [8] J.D. Carlson. MR fluid, foam and elastomer devices / J.D. Carlson, M.R. Jolly // *Mechatronics*. – 2000. – Vol. 10, №4-5. – p.555-569.
- [9] Recent Progress on Magnetorheological Solids: Materials, Fabrication, testing, and Applications / B. Ubaidillah, J.Sutrisno, A. Purwanto, S.A. Mazlan // *Advanced engineering materials*. – 2014. – Vol.17, №5. – p.563-597.
- [10] Experimental investigations of MREs behavior under cyclic load / G. Slawinski, D. Miedzinska, T. Niezgoda, A. Boszkowska // *Solid state phenomena*. – 2012. – Vol.183. – p.163-168.
- [11] Hysteresis of the viscoelastic properties and the normal force in magnetically and mechanically soft magnetoactive elastomers: Effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field / V.V. Sorokin, G.V. Stepanov, M. Shamonin et al. // *Polymer*. – 2015. – Vol.76. - p.191-202.
- [12] A.R. Payne. The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I / A.R. Payne // *Journal of applied polymer science*. – 1962. – Vol. 6, №19. – p.57-63.
- [13] Experimental study of the magnetic field enhanced Payne effect in magnetorheological elastomers / V.V. Sorokin, E. Ecker, G.V. Stepanov et al. // *Soft Matter*. – 2014. – Vol. 10, №43 – p.8765-8776.
- [14] Evaluation of highly compliant magneto-active elastomers with colossal magnetorheological response / A. Stoll, M. Mayer, G. J. Monkman, M. Shamonin // *Journal of applied polymer science*. – 2014. – Vol. 131, №2. - 39793 (7pp).

- [15] Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: Part I. Preparation and characterization of the elastic materials / S. Abramchuk, E. Kramarenko, G. Stepanov et al. // *Polymers for advanced technology*. – 2007. – Vol. 18, №11. - p.883–890.
- [16] X. Guan. Magnetostrictive effect of magnetorheological elastomer / X. Guan, X. Dong, J. Ou // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – Vol. 320, №3-4 – p.158–163.
- [17] O.V. Stolbov. Modelling of magnetodipolar striction in soft magnetic elastomers / O.V. Stolbov, Y.L. Raikher, M. Balasoiu // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7, №18. – p.8484–8487.
- [18] Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers / G.V. Stepanov, D.Yu. Borin, Yu.L. Raikher et. al. // *Journal of physics: condensed matter*. – 2008. – Vol. 20, №20. - 204121 (6pp).
- [19] Magnetodeformational effect and effect of shape memory in magnetoelastics / L.V. Nikitin, G.V. Stepanov, L.S. Mironova, A.I. Gorbunov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. - Vol. 272–276. – p.2072–2073.
- [20] G.S. Russkikh. Computational experimental studies on magnetoelastic effects in a metal filled elastomer / G.S. Russkikh // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 152. – p.620 – 626.
- [21] Energy conversion in magneto-rheological elastomers / G. Sebal, M. Nakano, M. Lallart et al. // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 18, №1. – p.766-778.
- [22] Hysteretic behavior of soft magnetic elastomer composites / M. Krautz, D. Werner, M. Schrödner et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. -2017. - Vol. 426. – p.60–63.
- [23] I. Bica. The influence of hydrostatic pressure and transverse magnetic field on the electric conductivity of the magnetorheological elastomers / I. Bica // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2012. – Vol. 18, №1. – p.483–486.
- [24] T.F. Tian. Study of magnetorheology and sensing capabilities of MR elastomers / T.F. Tian, W.H. Li, G. Alici // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. - Vol. 412. - 012037 (10pp).
- [25] Strong magnetodielectric effects in magnetorheological elastomers / A.S. Semisalova, N.S. Perov, G.V. Stepanov et al. // *Soft Matter*. – 2013. – Vol. 9, №47. – p.11318-11324.
- [26] D.Yu. Borin. Elastomer with magneto- and electrorheological properties / D.Yu. Borin, G.V. Stepanov // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 2015. - Vol. 26, №14. – p.1893–1898.
- [27] The magnetoactive electret / G.J. Monkman, D. Sindersonberger, A. Diermeier, N. Prem // *Smart Materials and structures*. – 2017. – Vol. 26, №7. - 075010 (8pp).
- [28] Dynamic viscoelasticity and phenomenological model of electrorheological elastomers / N. Ma, Z. Zhang, X. Dong et al. // *Journal of applied polymer science*. – 2017. – Vol.134, №41, - 45407 (8pp).
- [29] New multiferroic composite materials consisting of ferromagnetic, ferroelectric and polymer components / L.A. Makarova, V.V. Rodionova, Y.A. Alekhina et al. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2017. - Vol. 53, №11. - MAGCON–17–03–0349 (7pp).
- [30] Composite multiferroic materials consisting of NdFeB and PZT particles embedded in elastic matrix: the appearance of electrical polarization in a constant magnetic field / L. Makarova, Yu. Alekhina, E. Kramarenko et al. // *EPG Web of conferences*. - Принята в печать.

- [31] Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new multiferroic materials based on polymer, ndfeb and pzt particles / L.A. Makarova, Y.A. Alekhina, A.S. Omelyanchik et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. - Vol.10, №1016.
- [32] Magnetic and viscoelastic response of elastomers with hard magnetic filler”. Smart Materials and structures // E.Yu. Kramarenko, A.V. Chertovich, G.V. Stepanov et al.// Smart Materials and structures. – 2015. – Vol. 24, №3. - 035002 (11pp).
- [33] Перов Н.С., Родионова В.В., Прудникова М.В., Грановский А.Б., Прудников В.Н.: “Вибрационный магнитометр”. — М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 44 с. ISBN 978-5-8279-0086-3.
- [34] D.-X. Chen. Demagnetizing Factors of Rectangular Prisms and Ellipsoids / D.-X. Chen, E. Pardo, A. Sanchez // IEEE Transactions on magnetics. – 2002. – Vol. 38, №4, - 1742-1752.

Благодарности

Выражаю огромную благодарность Сергею Владимировичу Чернякову за предоставление материалов для изготовления образцов.

Особую благодарность хотелось бы выразить моему научному руководителю Людмиле Александровне Макаровой за огромную помощь в выборе темы и дальнейшей ее реализации, а также за всю совместную работу, в которой мне посчастливилось участвовать.

Огромную благодарность выражаю заведующему кафедрой магнетизма Физического факультета МГУ профессору Перову Николаю Сергеевичу за огромную помощь в работе, ценные советы и возможность участия в научной жизни лаборатории.

Глубокую признательность выражаю рецензенту этой работы, профессору кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ Елене Юльевне Крамаренко за время и внимание, уделенные работе, а также за ценные замечания.

Хотелось бы выразить невероятную благодарность всем сотрудникам и преподавателям кафедры магнетизма за неоценимый опыт учебной и научной работы и за прекрасный пример, к которому хочется стремиться. Хотелось бы также особо поблагодарить Анну Сергеевну Семисалову за огромную поддержку и помощь в течение всего времени обучения на кафедре.

Автор работы является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».