

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**«МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ
ЭЛАСТОМЕРОВ С СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ
КОМПОНЕНТАМИ»**

Выполнил студент
419 группы
Макарьин Родион Алексеевич

Научный руководитель:
К. ф.-м. н., Ассистент
Макарова Людмила Александровна

Зав. кафедрой магнетизма
Д. ф.-м. н., профессор Перов Н.С.

Москва
2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. Обзор литературы.....	5
Глава 2. Методика измерений и исследуемые образцы.....	25
2.1 Измерения.....	25
2.2 Исследуемые образцы.....	26
Глава 3. Экспериментальные и численные результаты.....	28
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	44
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	45

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время композитные материалы широко используются при создании разнообразных устройств и конструкций, чем обеспечивают пристальное внимание к вопросу усовершенствования их свойств, и это делает их предметом научных изысканий. Основным достоинством композитных материалов является объединение свойств фаз, входящих в состав конечного материала, но зачастую из-за их взаимодействия появляются эффекты, ранее не доступные. Благодаря этому можно создавать материалы со свойствами, контролируемые внешними воздействиями, что является крайне важным при проектировании устройств, работающих в различных условиях.

Ярким представителем класса композитных материалов являются магнитореологические эластомеры и пены на их основе. Первые представляют систему ферро- (ферри-) магнитных частиц нано- или микро-масштаба, диспергированных в слабомагнитной упругой полимерной матрице, а вторые, в свою очередь, представляют класс пористых структур на основе магнитореологических жидкостей и/или эластомеров. Свойства данных материалов широко варьируются в зависимости от используемых материалов и методов изготовления. Данным классам материалов присущи: эффект памяти формы, магнитодеформационный, термический, магнитоэлектрический и магнитодиэлектрический эффекты.

В огромном количестве научных работ рассматривалось влияние магнитного поля, механического напряжения, температуры на свойства магнитореологических эластомеров с различными наполняющими частицами. Новый интерес для научных исследований и практического применения представляют исследования изменений свойств магнитореологических эластомеров и пен на их основе под действием электрического поля, а также обратный процесс изменения электрических свойств композита при использовании магнитного поля. Одним из способов получения таких свойств материала является добавление сегнетоэлектрических частиц в композитную

структуру. Это позволяет относить материалы такого рода к классу мультиферроиков, так как в нем соединены два вида ферроупорядочения.

Целью данной работы являлось изучение механизмов магнитоэлектрического преобразования в композитах на основе магнитореологических эластомеров и сегнетоэлектрических частиц.

Глава 1. Обзор литературы

В настоящее время исследователи уделяют огромное внимание материалам, чьи свойства зависят от внешних воздействий. Магнитное, электрическое поле, свет, изменение температуры, механические напряжения меняют их свойства, что дает возможность использовать их в случае необходимости удаленного управления в режиме реального времени. Такие материалы называются «умными» или «интеллектуальными». Они имеют широчайший спектр прикладных применений, о чем будет рассказано ниже.

Магнитореологические материалы – яркие представители класса «интеллектуальных» материалов, способных быстро и обратимо изменять свои физические свойства при приложении внешнего магнитного поля. Магнитореологические композиты состоят из диа- или парамагнитной матрицы, в которую включены ферромагнитные частицы. В зависимости от свойств несущей матрицы различают следующие типы материалов: магнитореологические жидкости, гели, эластомеры и пены на их основе. В данной работе подробно остановимся на рассмотрении последних двух типов магнитореологических материалов. Их преимущество перед остальными материалами данного типа заключается в том, что магнитореологические эластомеры и пористые структуры на их основе сохраняют свою форму и не загрязняют рабочую поверхность, в них нет оседания частиц, что, например, является огромной проблемой при использовании магнитореологических жидкостей, в которых частицы большого размера достаточно быстро скапливаются на дне емкости. Также необходимо отметить, что упругое поведение материалов из-за свойств несущей полимерной матрицы обеспечивает обратимость процессов, происходящих в них при различных внешних воздействиях.

Магнитные, или магнитореологические эластомеры (МРЭ) – материалы, состоящие из диа- (пара-) магнитной упругой матрицы с распределенными в ней ферромагнитными частицами. Магнитное поле влияет на ферромагнитные

частицы, диспергированные в полимерной матрице, и, тем самым, обратимо меняет упругие свойства магнитореологического материала. При изучении этих

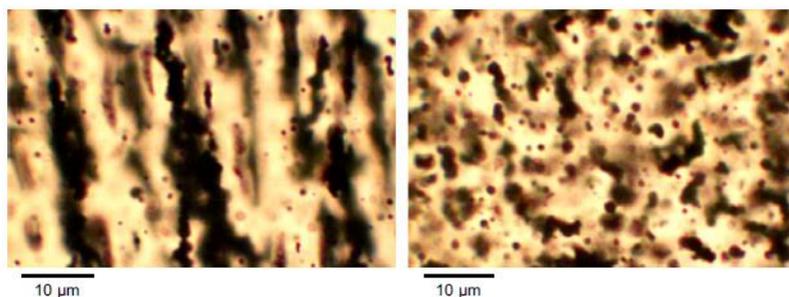


Рисунок 1. Фотографии, полученные с помощью оптического микроскопа в проходящем свете, демонстрируют смещения магнитных частиц под действием внешнего магнитного поля 0,02 Тл и без поля. [1]

свойств необходимо учитывать не только свойства несущей матрицы, но и взаимодействие магнитных частиц образца. В

магнитореологическом эластомере существует не только диполь-дипольное магнитное взаимодействие ферромагнитных частиц, но и взаимодействие внешнего магнитного поля с ними. Это диполь-дипольное взаимодействие обеспечивает перестроение частиц внутри образца, так как для магнитных частиц, обладающих собственным магнитным моментом, энергетически выгодно выстраиваться в столбчатые структуры (Рисунок 1) [1].

Для изотропных образцов, (с одинаковым распределением частиц во всех направлениях в несущей матрице), которые изготавливались в отсутствие магнитного поля, упорядочение частиц напрямую зависит от величины внешнего

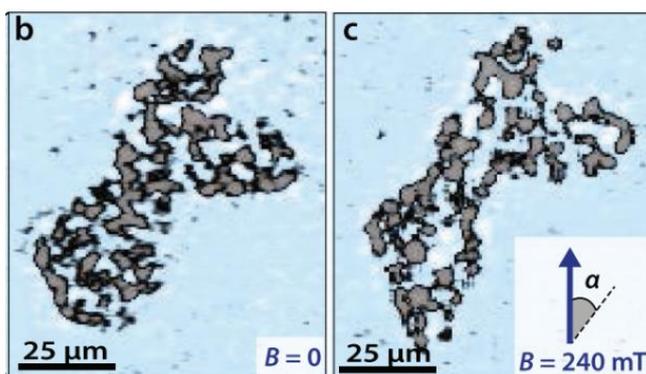


Рисунок 2. Перегруппировка частиц при приложении внешнего магнитного поля [2].

магнитного поля. В статье [2] рассматривалось влияние магнитного поля на вращение железных частиц в направлении приложенного поля. На двумерном срезе рентгенограммы видно, что поле величиной 240 мТл

вытягивает кластер частиц и поворачивает его в направлении внешнего магнитного поля (Рисунок 2).

В этой статье авторы также построили график для азимутального участка нормированной интенсивности быстрого преобразования Фурье для полной томографической картины, о которой рассказывалось выше (Рисунок 3). Отмечалось, что количество частиц, выстроенных по направлению внешнего магнитного поля ($\alpha=0$), увеличилось на 60% относительно случая, когда поле не прикладывалось (красная зона), то есть наблюдалось начало образования анизотропных цепочных структур.

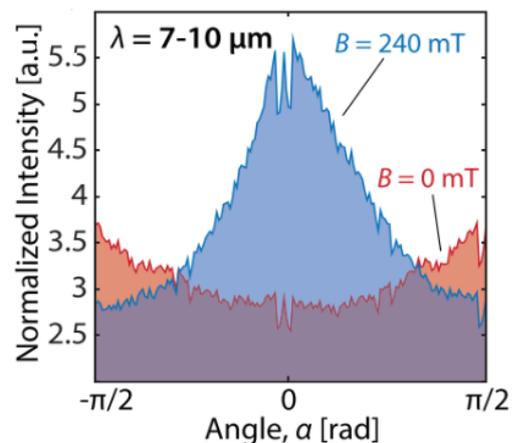


Рисунок 3. Нормированная интенсивность быстрого Фурье преобразования [2].

В то же время изменение распределения частиц в материале может достигаться путем включения магнитного поля во время полимеризации

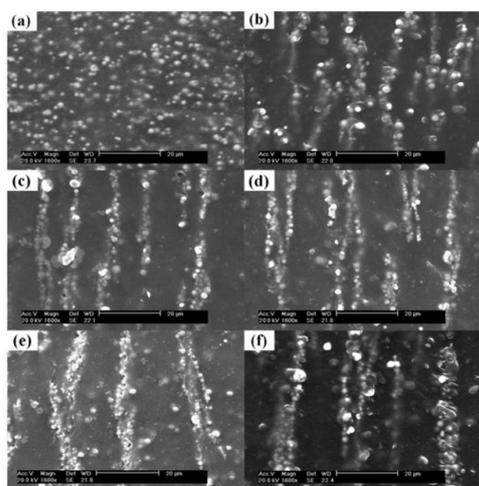


Рисунок 4. Распределение частиц наполнителя в поле 0, 200, 400, 600, 800, 1000 мТл [3].

силиконовой матрицы. Величина и однородность магнитного поля, время полимеризации, градиент температур влияют на картину диспергирования ферромагнитных частиц в конечном композитном материале. В статье [3] авторы представили влияние величины магнитного поля на распределение частиц внутри силиконовой несущей матрицы (Рисунок 4). Это изображение со сканирующего электронного микроскопа, увеличенное в 1600 раз, на котором отчетливо

можно видеть постепенное формирование цепочных структур при увеличении приложенного магнитного поля во время полимеризации.

Одним из самых важных эффектов, связанных с движением и поворотом частиц внутри эластомера, является магнитодеформационный эффект.

Он заключается в изменении линейных размеров образца под действием внешнего магнитного поля. При этом сразу стоит сказать, что зачастую при проектировании различных датчиков используется обратный магнитодеформационный эффект. Он наблюдается при приложении механического напряжения к образцу, которое вызывает в нем деформации, а следовательно, и смещение ферромагнитных частиц, обладающих собственным магнитным моментом, что в свою очередь ведет к изменению магнитных свойств. В настоящее время очень активно используют прямой и обратный магнитодеформационный эффект для создания различного рода актюаторов. К примеру, авторы статьи [4] создали на основе этого эффекта прототип сверхлегкого мембранного зеркала, контролировать форму которого можно путем включения магнитного поля. При этом авторы статьи [5] получили зависимость деформации эластомерной матрицы без наполнителя от внешнего магнитного поля, откуда был сделан вывод о том, что силиконовая фаза не вносит вклада в магнитодеформационный эффект. Также в этой статье было показано, что зависимость деформации от приложенного магнитного поля имеет не линейную зависимость, а гистерезисную (Рисунок 5). Для всех образцов видно, что при увеличении напряженности магнитного поля значение деформации увеличивается, а при уменьшении, соответственно, уменьшается, но при этом важно отметить, что ветвь обратного хода идет выше, чем прямого, это свидетельствует о том, что образцу присущ эффект памяти формы в магнитном поле. Вместе с тем, по графику видно, что в поле ~ 400 кА/м достигается относительное удлинение $(\frac{\Delta l}{l})$, равное $1.4 \cdot 10^{-4}$ для образца с 27% объемной концентрацией ферромагнитных частиц. Если принять во внимание тот факт, что относительное магнитострикционное удлинение

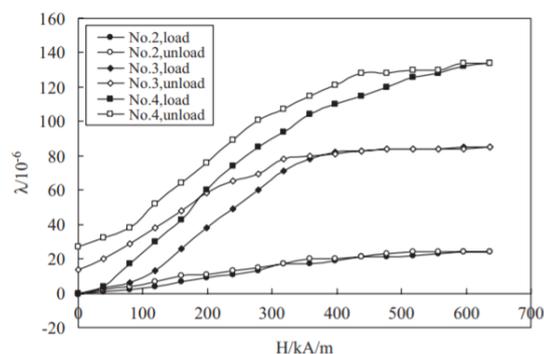


Рисунок 5. Зависимость магнитодеформации от напряженности магнитного поля композитов с различными объемными долями частиц [5].

карбонильного железа менее 10^{-5} , то очевидно, что источником деформации в этом композитном материале является взаимодействие ферромагнитных частиц с силиконовой матрицей. Из графика (Рисунок 5) следует, что с увеличением объемной концентрации растет и максимальная деформация. На приведенном графике образцы 2, 3, 4 имеют 15%, 20%, 27% объемной концентрации, соответственно. Таким образом, магнитодеформационный эффект напрямую зависит от характерной картины распределения ферромагнитных частиц в упругой эластомерной матрице. В данной статье рассматривались также анизотропные образцы, которые представляли из себя эластомеры с цепочными структурами частиц в матрице, внешнее магнитное поле прикладывалось параллельно или перпендикулярно направлению цепочек частиц. Из экспериментальных данных стало ясно, что деформационный эффект максимален для конфигурации,

в которой магнитное поле прикладывается перпендикулярно направлению упорядочения частиц в эластомере, а минимален, когда поле и ориентация частиц сонаправлены. Авторы связывают это с тем, что поворот в магнитном поле вытянутых частиц приводит к гораздо большему деформационному эффекту, чем их смещение.

Вопрос о численном моделировании магнитодеформационного эффекта поднимается достаточно давно. Часто рассматривают идеализированную ситуацию, когда все частицы разделены силиконовой прослойкой, забывая о возможности частиц формировать кластеры. Авторы статьи [6] рассмотрели эту особенность и построили модель с наличием в силиконе как свободных частиц, так и кластерных образований. Авторы ввели параметр $\varepsilon = \frac{G}{\mu_0 \chi^2 H_0^2} \cdot \frac{\Delta l}{l_0}$ – начальное значение магнитодеформационной восприимчивости, по которому можно сделать вывод о знаке и интенсивности деформации образца. Численный расчет деформации образца проводился 30 раз, и была построена первая гистограмма (Рисунок 6).

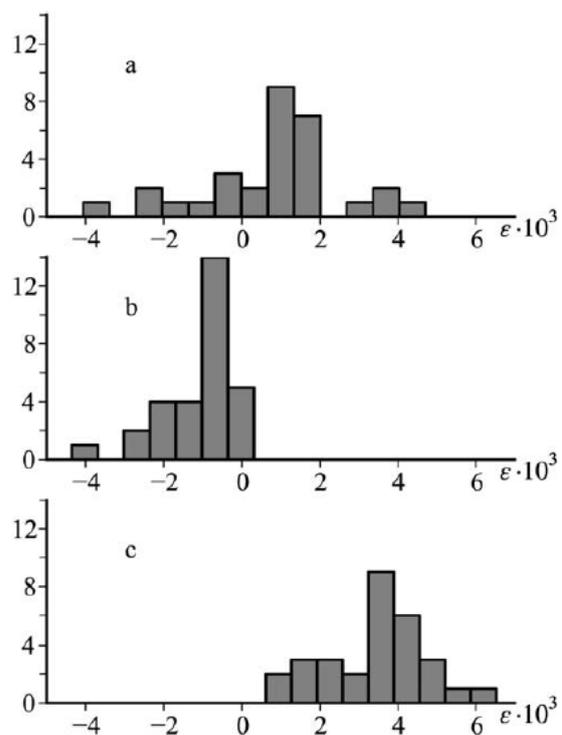


Рисунок 6. Гистограммы деформации эластомера (вертикальная ось отображает количество реализаций ϵ): a – все типы; b – только свободные; c – только кластеры [6].

По ней можно сделать вывод о том, что образец имеет небольшую положительную деформацию. Далее авторы рассмотрели отдельно вклад свободной и изолированной частей путем задания немагнитных свойств каждой из них поочередно. Из сравнения этих гистограмм видно, что свободные частицы вызывают сжатие образца (отрицательное удлинение), а кластеры – растяжение. Положительный магнитодеформационный эффект является следствием вклада кластеров. Поэтому большинство моделей, где это не учитывается, верны только в некотором приближении.

В статье [7] проводилось численное моделирование и экспериментальное исследование магнитодеформационного эффекта МРЭ с различными объемными концентрациями частиц наполнителя и сравнивались их результаты. Авторы отмечают, что существует три основных подхода в моделировании свойств магнитореологического эластомера: метод сплошных сред, феноменологический и микромасштабный подход. В механике сплошных сред предполагается, что магнитореологический эластомер представляет сплошную среду, в которой частицы железа распределены в эластомерной матрице. Макроскопическое поведение в этой модели исследуется, основываясь на принципах механики сплошных сред, гиперупругости, вязкоупругости и магнетизма. Феноменологическая, или параметрическая, модель рассматривает магнитореологический эластомер как набор пружин и амортизаторов (демпферов), которые используются для задания параметров жесткости и потерь

в материале. А микромасштабные модели учитывают распределение частиц внутри полимерной матрицы. Данный подход рассматривает магнитное взаимодействие между частицами наполнителя и их влияние на полимерную матрицу, что является основной причиной изменения механических свойств под действием магнитного поля.

Авторы рассматривали различные идеализированные распределения частиц карбонильного железа внутри изотропного магнитореологического эластомера: простая кубическая решетка (SC), объемноцентрированная кубическая решетка (BCC), кубическая решетка с дополнительными частицами в центр ребер (FCC), реброцентрированная кубическая решетка (ECC), объемноцентрированная кубическая решетка с дополнительными частицами в центр ребер (BECC), гранецентрированная кубическая решетка с дополнительными частицами в центр ребер (FECC), и объемноцентрированная кубическая решетка с дополнительными частицами в центр ребер и граней (BFECC). На Рисунке 7 построен модуль сдвига, как функция магнитного потока.

Как видно из Рисунка 7, для решеточных моделей SC, ECC, BECC, FECC и BFECC модуль сдвига увеличивается с увеличением плотности потока и почти достигает насыщения при высокой плотности магнитного потока. В тоже время, для решеток BCC и FCC модуль сдвига уменьшается с

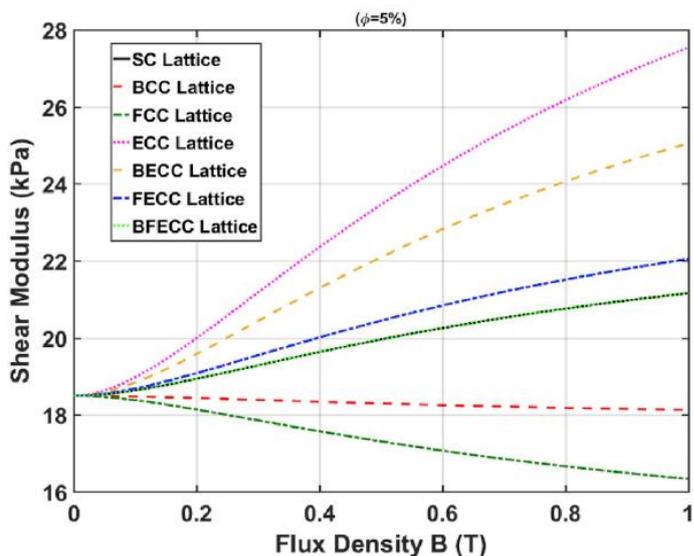


Рисунок 7. Модули сдвига для различных типов решеток [7].

что противоречит экспериментальным наблюдениям, опубликованным в литературе, а также эксперименту, проведенному авторами, поэтому модели BCC и FCC не могут представлять поведение микроструктуры магнитореологического эластомера. Для анизотропных образцов были

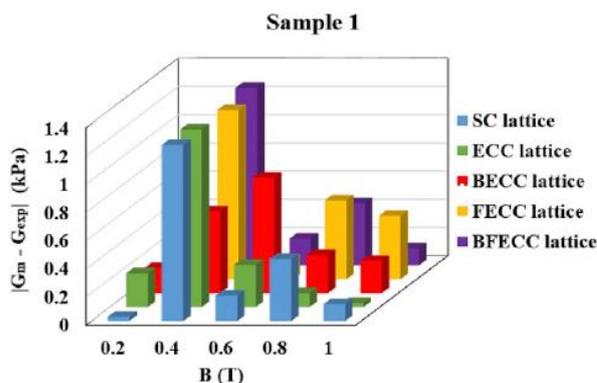


Рисунок 8. Расхождение модулей сдвига решетки теории и эксперимента для 5% содержания частиц железа [7].

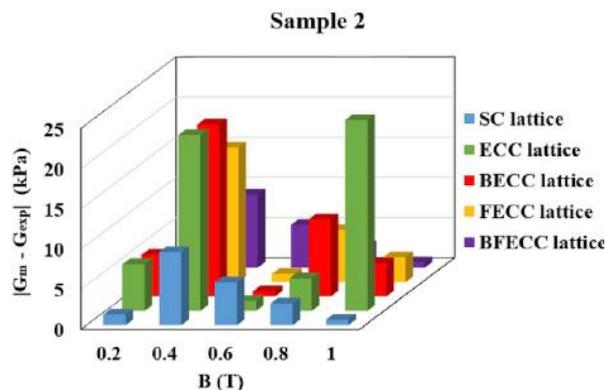


Рисунок 9. Расхождение модулей сдвига решетки теории и эксперимента для 15% содержания частиц железа [7].

проделаны такие же вычисления, и на их основе авторы сделали вывод, что изменение модуля сдвига в зависимости от приложенного поля, то есть магнитоологический эффект, больше для анизотропного распределения частиц, чем изотропного.

Далее авторы рассматривают расхождение результатов расчета теоретической модели и экспериментальных данных путем нахождения разности их модулей сдвига. Результаты представлены на Рисунках 8, 9. По ним можно сделать вывод, что для образца с 5% содержанием частиц железа, предпочтительнее BECC решетка, а для 15% более выгодна FECC решетка, и что они хорошо описывают экспериментальные данные в полях ниже 0,6 Тл.

Как было уже упомянуто выше, жесткость полимерной несущей матрицы влияет на свойства образца и на ширину петли гистерезиса в области ненасыщенных полей (Рисунок 10) [8]. Самая широкая петля

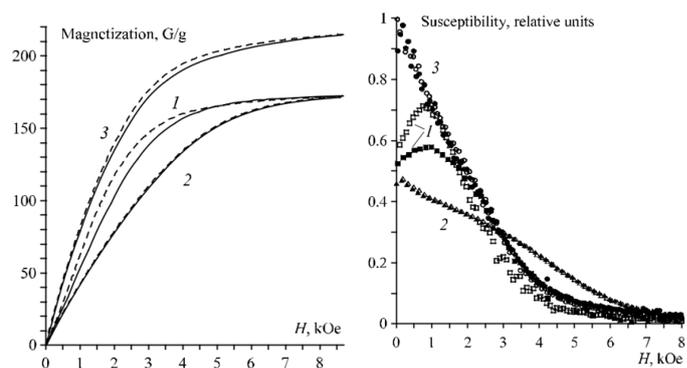


Рисунок 10. Петли гистерезиса и график зависимости магнитной восприимчивости от приложенного магнитного поля для эластомеров с разной жесткостью [8].

относится к образцу с меньшей жесткостью (60 кПа). Это также проявляется в полевых зависимостях восприимчивостей образцов различной жесткости

(Рисунок 10). В поле 1 кЭ у восприимчивости образца с меньшей жесткостью наблюдается максимум, причем важно заметить, что восприимчивости прямого и обратного хода не равны друг другу, что следует из формы петли гистерезиса. На основании этих данных авторы делают вывод о структурировании изотропных эластомеров во внешнем магнитном поле. Авторы полагают, что по мере роста поля соседние частицы сближаются, объединяясь в цепочки в направлении поля, далее этот процесс приводит к увеличению восприимчивости, которая на определенном интервале превышает обычное уменьшение из-за насыщения. Это и является причиной возникновения пика на графике магнитной восприимчивости. При обратном ходе петли цепочечная структура частиц сохраняется до меньшего значения поля, чем при котором она появилось.

Вышеупомянутый процесс сближения и перестроения частиц отлично виден на

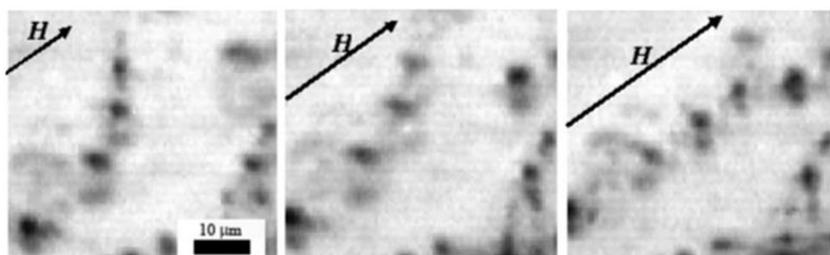


Рисунок 11. Влияние поля на структуру частиц [8].

фотографиях, полученных с металлографического микроскопа, представленных на Рисунке 11. При

увеличении поля H , величина которого пропорциональна длине стрелки и достигает максимального значения 2-3 кЭ, внедренные частицы (темные пятна) образуют цепочки вдоль направления приложенного магнитного поля. Из этих изображений авторы делали вывод о том, что в эластомере с модулем Юнга приблизительно 10 кПа в поле 2-3 кЭ происходит значительная перегруппировка частиц, и этот процесс в упругой матрице обратим.

В этой же статье авторы проводили моделирование процесса намагничивания частиц во внешнем магнитном поле (Рисунок 12). Результаты показали, что при приложении поля частицы сначала группируются в короткие

цепи (2-4 частицы), которые в дальнейшем удлиняются и, если они параллельны, отталкиваются друг от друга.

Максимальное искажение происходит на границах образца. Как и ожидалось, в такой модели в эластомере наблюдается удлинение цепей, индуцированных полем, в слабых и средних магнитных полях, что ведет к увеличению магнитной восприимчивости, а в

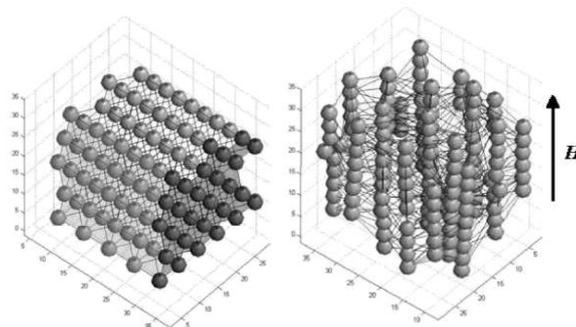


Рисунок 12. Начальная гексагональная структура и конечная равновесная [8].

сильных полях она уменьшается за счет насыщения. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, описанными выше.

Близкими по свойствам к магнитореологическим эластомерам являются магнитореологические пены. Основное их отличие в том, что ферромагнитные частицы распределены не внутри сплошной силиконовой структуры, а в пористой. Авторами статьи [9] рассматривается такая пористая структура, состоящая из пенополиуретановой основы, в которой распределены частицы железа. В этой работе рассматривались изотропные и анизотропные образцы, которые изготавливались в присутствии внешнего поля. По аналогии с эластомерами, в анизотропных образцах частицы железа выстраивались в

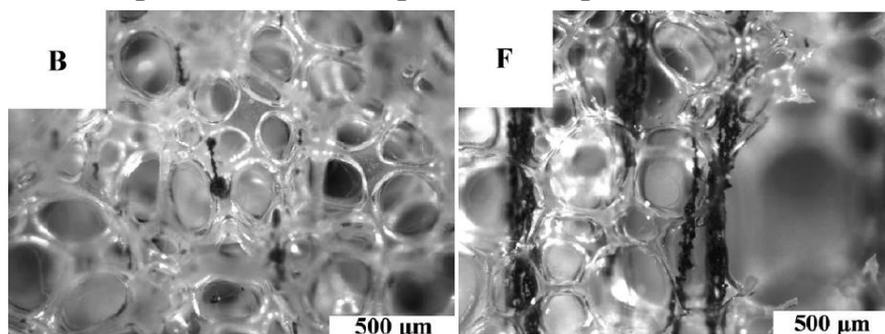


Рисунок 13. Снимки с оптического микроскопа для 5% и 25% массовой концентрации частиц железа [9].

цепочные структуры, но уже вдоль стенок пор.

По рисунку 13 видно, что концентрация частиц железа влияет на морфологию пены,

так как при увеличении концентрации Fe уменьшается количество силикона, задействованного в строительстве пор, а следовательно, размер пор и длина цепочной структуры из частиц железа возрастают, порой становясь больше

размеров поры. Это ведет к уменьшению механического отклика, то есть увеличению жесткости пористой структуры.

У изотропных образцов величина модуля Юнга не зависит от концентрации частиц железа и в два раза больше, чем для чистой пены (82 кПа) (Рисунок 14). Для анизотропных образцов модуль Юнга растет линейно до

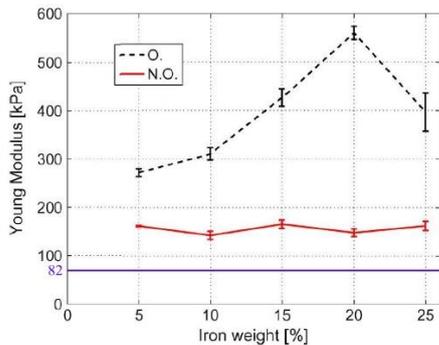


Рисунок 14. Модуль Юнга для различных концентраций ферромагнитных частиц [9].

концентрации 20%, где он примерно в семь раз больше, чем у чистой пены. При более высоком содержании наполнителя механические свойства снижаются из-за ухудшения морфологии пористой структуры. В этом случае имеет место вмешательство большого количества частиц в реакцию вулканизации полиуретана. При переключении полярности магнитного поля, происходит резкое уменьшение жесткости пористой структуры, но только на время переключения, и этот процесс обратим. Для анизотропных образцов характерна убывающая линейная зависимость напряжения от деформации, которая демонстрирует большие значения, чем для изотропных образцов. Для изотропных образцов механическое напряжение остается постоянным для деформаций в интервале от 5%-15%.

Другой тип пен был рассмотрен в статье [10] – ауксетические пены. Ауксетический материал (или материал с отрицательным коэффициентом Пуассона) расширяется во всех направлениях при его деформации только в одном направлении, что показывает обратные кинематические свойства по сравнению с другими пенами. Отрицательный коэффициент Пуассона может привести к увеличению сопротивления при сжатии, повышению жесткости при изгибах и т.д. В этой статье рассматривались образцы пен с разной жесткостью, покрытые магнитореологической жидкостью. При сравнении кривых напряжения-деформации пены с магнитореологической жидкостью (МРЖ) и без нее (Рисунок 15), авторы отметили, что значение напряжения после достижения эффекта «плато» для образца с МРЖ (21 кПа) чуть ниже, чем без нее (порядка 30

кПа). Важно также отметить, что для образца с магнитоэологической жидкостью наблюдается все же небольшое увеличение напряжение при увеличении деформации. Но в обоих случаях разрушение пены происходит гораздо позже, чем для обыкновенной пены. Авторы объясняют это тем, что в ауксетических пенах происходит разворачивание скрученных ребер пор, что приводит к значительному удлинению испытываемого образца по сравнению с обыкновенными пенами.

Помимо уникальных магнитных и механических свойств, магнитоэологические композиты обладают и электрическими свойствами. Например, в МРЭ наблюдается магнитодиэлектрический эффект, который заключается в изменении диэлектрической проницаемости

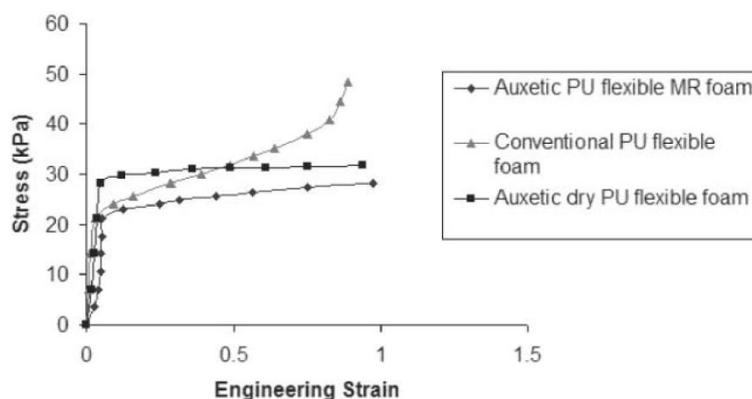


Рисунок 15. Влияние жидкостного покрытия на растяжимость эластичных пенополиуретанов [10].

магнитоэологического эластомера при приложении внешнего магнитного поля [11]. Если сильно увеличить концентрацию ферромагнитных частиц внутри композита, то возможно достичь в нем проводимости с определенным сопротивлением, величину которого можно регулировать под действием механической нагрузки или магнитного поля. Наличие таких эффектов, позволяет контролировать электрические свойства магнитоэологических эластомеров, но большие эффекты можно получить у мультиферроидных материалов, которые объединяют в себе несколько типов ферро- упорядочения (ферромагнитное, сегнетоэлектрическое и ферроупругое). Поэтому на сегодняшний день крайне актуальной является разработка такого рода композитов в связи с возможностями их широчайшего практического применения, начиная от датчиков и заканчивая запоминающими устройствами с четырьмя устойчивыми состояниями. Они получили такое признание из-за

объединения в себе лучших качеств составляющих их композитов, а также совершенно новых эффектов, возникающих из-за взаимодействия различных фаз образца.

Магнитоэлектрический эффект — это яркий пример того, как объединение компонент различного типа упорядочения дает эффект, чаще всего недоступный

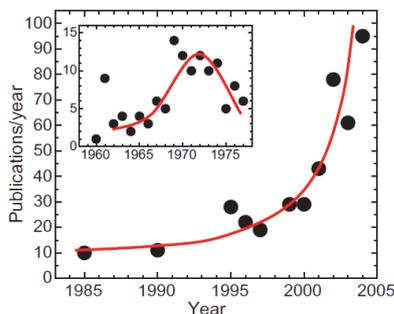


Рисунок 16. График зависимости количества публикаций от года [12].

для каждой из этих компонент по отдельности (исключением являются естественные однофазные мультиферроики, эффект в которых наблюдается в ограниченном диапазоне температур и имеет очень небольшую величину). Растущий интерес к этому эффекту связан с его огромным потенциалом применения в таких областях, как хранение информации, спинтроника, память с несколькими состояниями, датчики, исполнительные механизмы, трансформаторы, микроволновые устройства, оптические волны, диоды и другие. Это наглядно видно из Рисунка 16 [12], на котором представлена зависимость количества публикаций с ключевым словом «магнитоэлектричество», нормированная на год от года. Причина возникновения магнитоэлектрического эффекта в композитных мультиферроиках чаще всего следующая [13]: после того, как магнитное поле приложено к композиту, в магнитострикционной фазе возникает деформация, это передается на пьезоэлектрическую составляющую, которая вызывает изменение электрической поляризации. Аналогичным образом может произойти обратный эффект: когда к композиту приложено электрическое поле, в пьезоэлектрической фазе возникает напряжение, которое передается в магнитострикционную фазу, что приводит к изменению намагниченности.

Схематично это можно описать в следующем виде: $ME_H = \frac{\text{магнитный}}{\text{механический}} \times$

$$\frac{\text{механический}}{\text{электрический}} \text{ и } ME_E = \frac{\text{электрический}}{\text{механический}} \times \frac{\text{механический}}{\text{магнитный}}.$$

В статье [14] авторы рассматривали влияние объемной доля ферромагнитных частиц (f) на свойства трехфазного мультиферроидного композита ($f \cdot \text{Terfenol-D} / (0.7 - f)\text{PZT} / 0.3\text{PVDF}$). Отмечалось, что высокое процентное содержание поливинилиденфторида (несущей полимерной матрицы) приведет к слабым магнито-пьезоэлектрическим свойствам, а низкая концентрация в свою очередь повлечет за собой огромные проблемы в изготовлении образца. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства менялись слабо при $f < 0,07$. Однако, когда объемное содержание частиц терфенол-D превышает 10%, образцы больше не могут поляризоваться, из-за этого исчезает пьезоэлектрический эффект.

Причиной этого является образование перколяционных цепей частиц терфенола-D между границами композита. Они обладают достаточно малым сопротивлением, что затрудняет поляризацию композитов и вызывает утечку любых зарядов, возникающих в пьезоэлектрической фазе. Из рисунка 17 видно, что порог перколяции для этого композита $f = 0.12$.

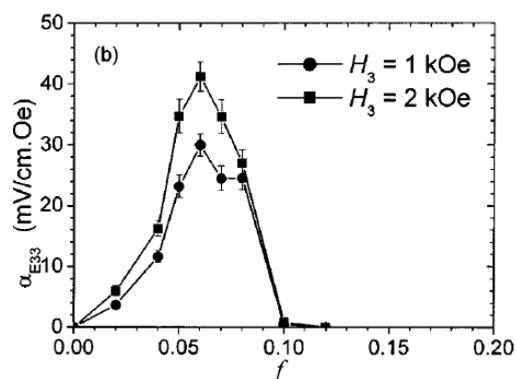


Рисунок 17. Зависимость величины магнитоэлектрического эффекта от концентрации терфенола-D [14].

Величина магнитоэлектрического эффекта (Рисунок 18 [14]) нелинейно зависит от приложенного постоянного магнитного поля, что связано с нелинейной зависимостью магнитострикции терфенола-D от магнитного поля (Рисунок 19 [15]).

При сильных полях величина магнитоэлектрического эффекта изменяется незначительно. По рисунку 18 видно, что величина магнитоэлектрического эффекта увеличивается до $f < 0,07$. Это объясняется увеличением магнитострикционной деформации композитов. Максимальное значение, достигаемое при $f = 0,06$, равно 42 мВ/(см*Э). Величина магнитоэлектрического эффекта ограничена порогом перколяции, который может быть поднят путем

увеличения однородности распределения частиц с помощью нанесения поверхностно-активного вещества.

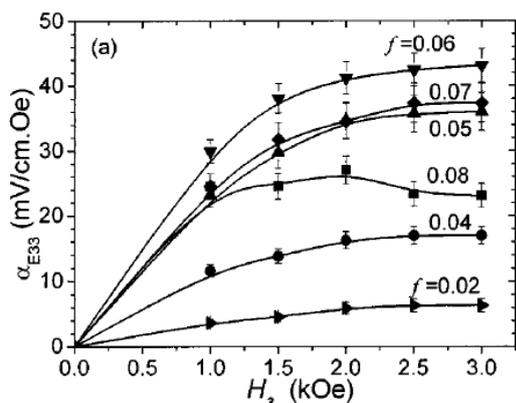


Рисунок 18. Зависимость величины магнитоэлектрического эффекта от постоянного поля для разных концентраций терфенол-D [14].

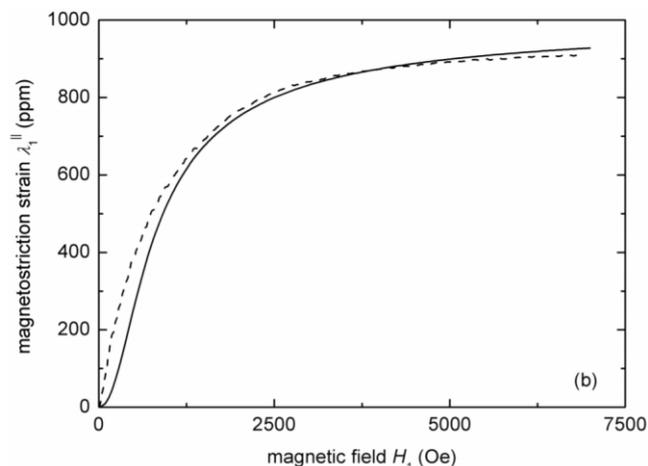


Рисунок 19. Магнитострикционная деформация для поликристалла терфенола-D, где пунктирная и сплошная линии, наблюдаемые и рассчитанные значения, соответственно [15].

Характеристики мультиферроидных материалов очень сильно зависят от выбора несущей матрицы. В статье [16] рассматривалось влияние полимера на величину магнитоэлектрического эффекта в следующих образцах: *Terfenol-D/PZT/Li⁺-PEO*, *Terfenol-D/PZT/PEO*, *Terfenol-D/PZT/PMMA*. Магнитоэлектрические отклики измерялись при приложении переменного поля разной частоты с амплитудой 5 Э и постоянным полем H_{dc} (Рисунок 20).

Максимум для *Terfenol-D/PZT/Li⁺-PEO* кривой находится в поле 1200 Э и составляет примерно 1,3 мВ/(см*Э), а для *Terfenol-D/PZT/PEO* максимум - 3,2 мВ/(см*Э), для *Terfenol-*

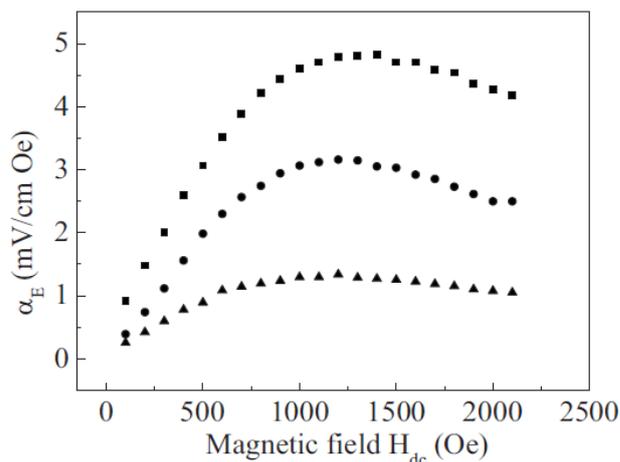


Рисунок 20. Магнитоэлектрический коэффициент для *Terfenol-D/PZT/polymer*: (■) PMMA, (●) PEO, (▲) Li⁺-PEO [16].

D/PZT/PMMA составляет 4,8 мВ/(см*Э) в поле 1600 Э. Отмечалось, что чем выше проводимость полимера, тем выше величина магнитоэлектрического

коэффициента. Это увеличение можно объяснить свободными зарядами, накопленными на границе раздела ЦТС/проводящий полимер, которые могут участвовать в проводимости для усиления тока. Поэтому для этих трехфазных композитов величина магнитоэлектрического эффекта увеличивается с увеличением проводимости несущей матрицы.

Величина диэлектрической восприимчивости несущего материала сильно влияет на величину магнитоэлектрического эффекта, что было рассмотрено в статье [17]. Авторы провели численный расчет коэффициента магнитоэлектрического эффекта модели (Рисунке 21), где трехфазный композит состоял из магнестрикционных частиц феррита кобальта (зеленая) и пьезоэлектрическими частицами титаната бария (синие). Внешнее воздействие задавалось магнитным полем $\vec{B} = [0, 0, \bar{B}_3]^T$. Рассматривались следующие диэлектрические восприимчивости ($\chi^e = \{5, 10, 15\}$) несущей эпоксидной матрицы, которые

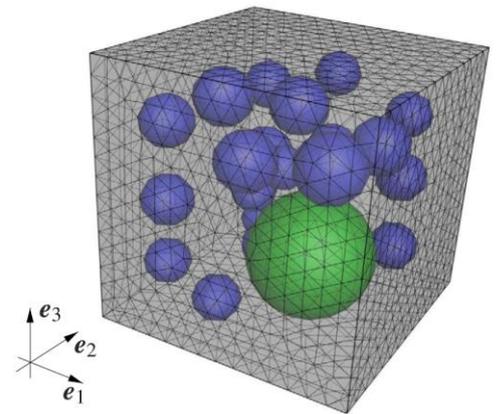


Рисунок 21. Модель трехфазного композита [17].

близки к восприимчивости силиконовых матриц ($\chi^e \approx [2.9]$). Результат их расчета представлен на Рисунке 22.

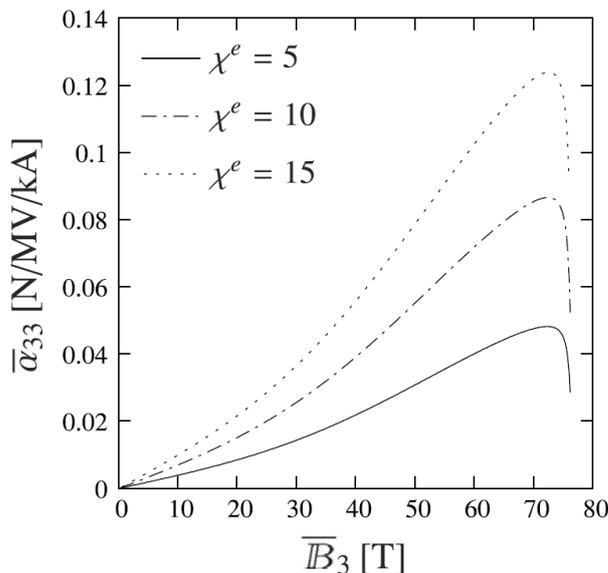


Рисунок 22. Магнитоэлектрический эффект для различных значений диэлектрической восприимчивости χ^e [17].

При увеличении значений диэлектрической восприимчивости увеличивалась и величина магнитоэлектрического эффекта. Также стоит отметить, что максимумы всех трех кривых достигаются при одинаковых магнитных полях. На втором этапе моделирования авторы рассмотрели влияние различных модулей сдвига на величину

магнитоэлектрического эффекта, результаты которого представлены на Рисунке 23. В этом случае восприимчивость эпоксидной матрицы $\chi^e = 10$, и были использованы следующие модули сдвига: $\mu_1 = 1,28 \cdot 10^{-3}$, $\mu_2 = 7,04 \cdot 10^{-4}$, $\mu_3 = 1,28 \cdot 10^{-4}$, $\mu_4 = 1,28 \cdot 10^{-5}$. Для матриц с меньшей жесткостью максимум магнитоэлектрического эффекта достигается при гораздо меньших полях, но и величина его в разы меньше, чем у других матриц.

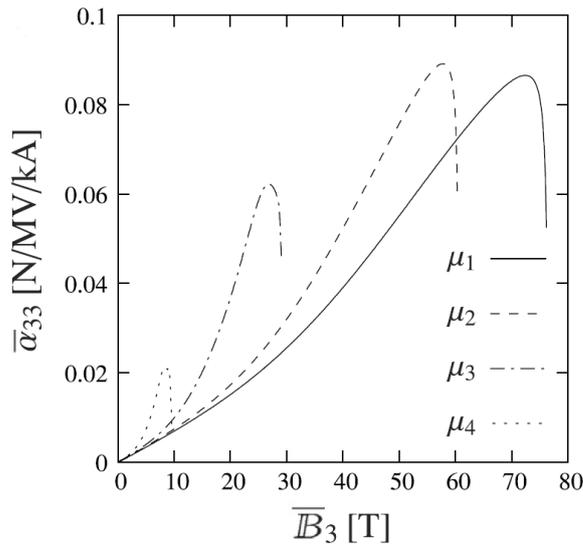
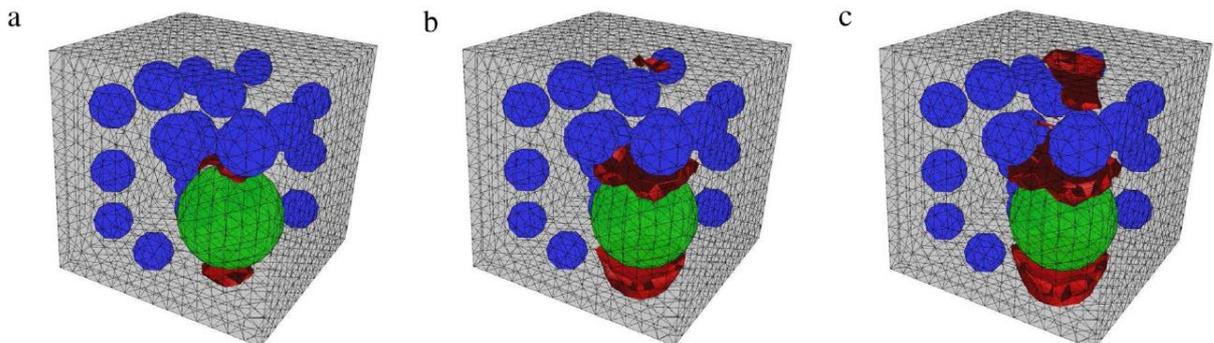


Рисунок 23. Магнитоэлектрический эффект для различных значений жесткости матрицы μ_i [17].

В этой же статье авторы также рассмотрели локальную электромагнитную и механическую неустойчивость, проверяя наличие отрицательных собственных значений матрицы диагональной жесткости блока. Элементы, в которых выполняется этот критерий, выделены красным (Рисунок 24). Увеличение внешнего магнитного поля (от a к f) ведет к увеличению магнитного поля внутри материалов, особенно

локализованного сверху и снизу ферромагнитных включений. Сначала механическая неустойчивость встречается сверху и снизу ферромагнитных частиц, где жесткость материала матрицы наиболее ослаблена. Затем критические области встречаются сверху и снизу пьезоэлектрических частиц, из-за их большей восприимчивости относительно материала матрицы, а также между соседними частицами в соответствии с направлением поля и поляризации.



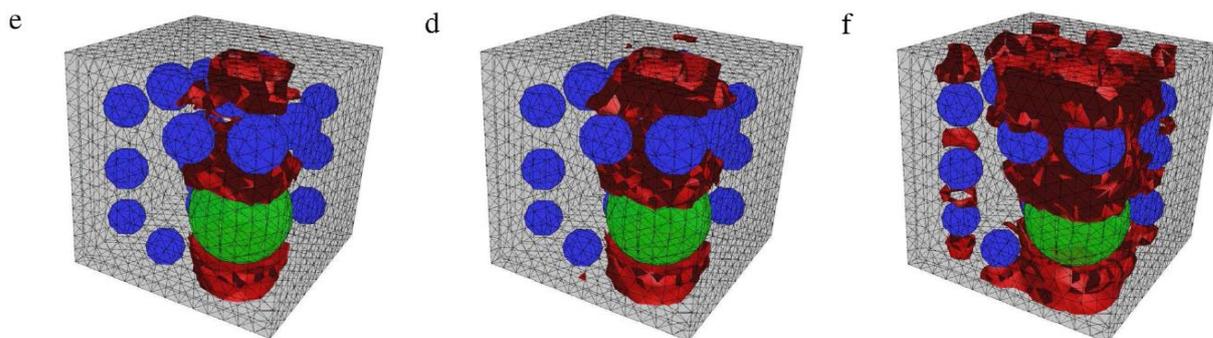


Рисунок 24. Локальные области неустойчивости [17].

В представленных выше примерах композитных мультиферроиков основной вклад в МЭЭ давали магнитоэлектрические свойства ферромагнитных частиц и сегнетоэлектрические свойства остальных компонентов. Однако, как было показано ранее, в упругой полимерной матрице ферромагнитные частицы смещаются во внешнем магнитном поле, причем величина смещения значительно превышает величину их магнитоэлектричества. Магнитоэлектрическое преобразование было получено в композитах с силиконовой полимерной матрицей, не обладающей сегнетоэлектрическими свойствами, но заполненной ферромагнитными и сегнетоэлектрическими частицами [18; 19]. Мультиферроидные материалы также могут изготавливаться на основе пористых структур. Ранее научной группой лаборатории исследования магнитных свойств (физический факультет МГУ) проводилось изучение упругие силиконовые пены с сегнетоэлектрическими частицами, часть пор которых заполнены эластомером с частицами карбонильного железа [19].

На рисунке 25 представлен график разности петель магнитного гистерезиса, где из случая, когда электрическое поле с напряжением 3 кВ включено, вычитают случай, когда электрическое поле выключено. Причем важно отметить, что приложенное электрическое поле было параллельно направлению магнитного поля. Значения разности петель принимают положительные значения при положительной напряженности

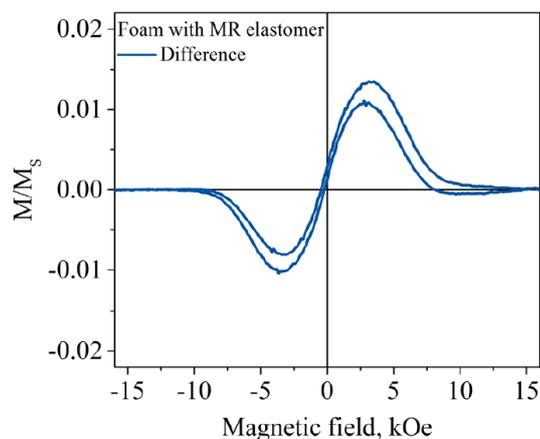


Рисунок 25. Разность петель с полем и без поля [19].

магнитного поля и отрицательные - в отрицательном поле. Из этого следует, что электрическое поле поддерживает процесс намагничивания. Этот эффект можно охарактеризовать как обратный магнитоэлектрический. В насыщающихся магнитных полях разность петель становится минимальной и стремится к нулю. Величина обратного магнитоэлектрического эффекта получилась равной $36 \text{ мкГ} \cdot \text{см/В}$. Важно заметить, что эта величина близка к значению обратного магнитоэлектрического эффекта для эластомера, в котором в одинаковой пропорции смешаны частицы карбонильного железа и частицы цирконата-титаната свинца. Во внешнем магнитном поле из-за магнитодеформационного эффекта в эластомерах пора деформируется, а следовательно, деформируется и силикон с цирконатом-титаната свинца. С другой стороны, во внешнем электрическом поле наблюдается электродеформационный эффект в электрореологических эластомерах, который также может вызывать деформации пор пены, которые деформируют магнитореологический эластомер, находящийся внутри поры. При деформации упругой среды, в которой диспергированы сегнетоэлектрические частицы или ферромагнитные частицы, возникают деформационные эффекты, которые индуцируют или поляризацию, или намагниченность, соответственно. В слабых магнитных полях менее нескольких сотен Э влияние деформации упругой матрицы на намагниченность частиц железа незначительно. В этих полях каждая многодоменная железная частица намагничивается из-за смещения доменных стенок внутри каждой частицы. Как только частицы намагничены, деформация упругой среды влияет на ориентацию и смещение частиц железа. При дальнейшем увеличении поля частицы начинают переориентироваться, что ведет к деформации, и в этом диапазоне полей значительно проявляется магнитоэлектрический эффект. При дальнейшем увеличении магнитного поля большинство частиц уже были ориентированы в направлении поля, следовательно, эффект деформации уменьшается. В насыщающем поле влияние деформации незначительно и стремится к нулю.

Анализируя вышеперечисленные статьи и исследования, можно заключить, что изучение и объяснение свойств мультиферроидных материалов крайне актуально и уже сейчас вызывает огромный интерес у разработчиков устройств на основе «умных» материалов. Магнитореологические эластомеры и композитные материалы на их основе являются одним из предметов исследования во всем мире. Композиты с мультиферроидными свойствами, в частности, сегнетоэлектрические пены, заполненные магнитореологическим эластомером на основе частиц карбонильного железа, исследуются на протяжении нескольких лет. Тем не менее, интерес представляют также композитные материалы с другими типами ферромагнитных наполнителей, а также анализ механизмов подобных эффектов в композитных структурах.

Целью данной работы является исследование механизмов магнитоэлектрического преобразования в композитах на основе магнитореологических сред и сегнетоэлектрических компонент. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- экспериментальное исследование обратного магнитоэлектрического эффекта (МЭЭ) в пенах с включением частиц цирконата-титаната свинца с наполнителем в виде эластомеров с частицами феррита бария и феррита кобальта; задача включает в себя модернизацию методики проведения эксперимента путем конструирования источника высокого напряжения, дающего на выходе постоянное напряжение;

- анализ механизмов возникновения магнитоэлектрического эффекта в исследуемых структурах и объяснение их через процессы, происходящие на микромасштабном уровне;

- моделирование эффекта МЭЭ на платформе COMSOL Multiphysics и его расчет методом конечных элементов на базе этого программного обеспечения.

Глава 2. Методика измерений и исследуемые образцы

2.1 Методика измерений

Измерения проводились на вибрационном магнитометре компании Lakeshore серии 7400 (Рисунок 26). Для измерения обратного магнитоэлектрического эффекта к образцу приматывались обкладки от источника высоко напряжения, который был самостоятельно собран.



Рисунок 26. Вибрационный магнетометр.

Источник высокого напряжения собирался с использованием схемы умножителя Кокрофта-Уолтана, для получения высокого напряжения при малом значении тока, чтобы исключить возможность пробоя между обкладками конденсатора. Установка состояла из генератора низкочастотных сигналов Fg-100, трансформатора ТПП-216-127/220-50 и цепи из 6 каскадно

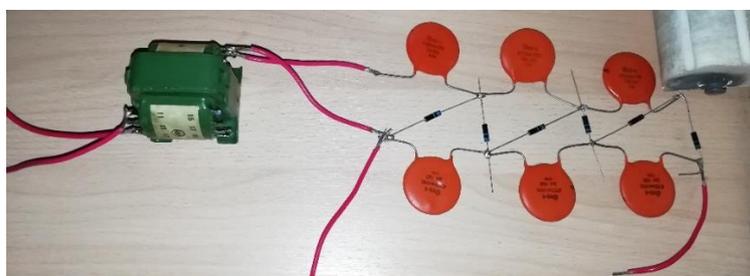


Рисунок 27. Источник высокого напряжения.

включенных полупериодных выпрямителей, состоящих из параллельно включенных конденсаторов и диодов (Рисунок 27). С генератора низкочастотных сигналов снималось напряжение порядка 4 В с частотой 2 кГц

(подобрана была так, что при ней получалось максимальное выходное напряжение), после чего подавалась на трансформатор,

подключенный в обратном

направлении (для увеличения напряжения), далее передавалось на каскад выпрямителей, где конечное напряжение достигало 360 В с возможными

колебаниями порядка 0.5В, что составляет менее 0.002% от постоянного значения и никак не может повлиять на величину эффекта. С этой же целью минимизации изменения напряжения было выбран именно генератор низкочастотных колебаний, а не использование напряжение из сети, которое позволило бы значительно увеличить конечное напряжение, но не обеспечивало бы постоянства выходных параметров.

Для измерения вырезался образец размерами 3 мм×3 мм×1.5 мм и прикреплялся к обкладкам (4.5 мм на 4.5 мм) источника высокого напряжения политетрафторэтиленовой лентой, а далее вся эта конструкция крепилась к штоку вибрационного магнитометра. Данная конфигурация позволяет контролировать электрическое поле не прерывая измерений. Были измерены 3 петли гистерезиса без электрического поля, далее 3 петли в поле 360 В, а затем еще одна без поля. Все измерения проводились в диапазоне ± 16 кЭ при комнатной температуре.

Моделирование проводилось в программном обеспечении Comsol Multiphysics 5.5, которое использует конечно-элементный расчет.

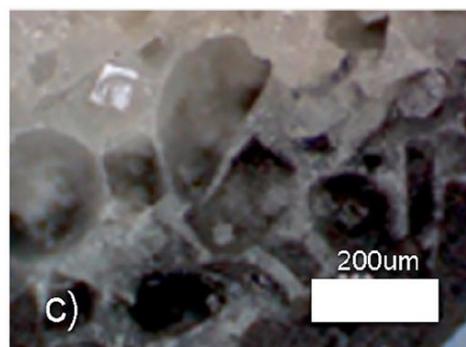


Рисунок 28. Пена с полимеризованным эластомером [19].

2.2 Исследуемые образцы

Исследуемые образцы были представлены научным руководителем Макаровой Л. А. Они были изготовлены следующим образом. Сначала изготавливалась пористая структура. Для этого частицы цикроната-титаната свинца диаметром 5 мкм от ELPA Company смешивались с жидким полидиметилсилоксаном, далее все помещалось в ультразвуковую ванну и доводилось до однородного состояния в течении 10 минут. Далее жидкую смесь выливали в чашку Петри, в которую предварительно были помещены частицы

поваренной соли. После этого происходила полимеризация при температуре 150 °С в течении 30 минут. Полимеризованную структуру помещали в воду, добиваясь полного растворения частиц соли. Вторым этапом изготавливался наполнитель для пористой структуры, а именно магнитный эластомер. Для этого смешивали (также с помощью ультразвуковой ванны) ферромагнитные частицы (список и параметры которых представлены в Таблице 1) с жидкими прекомпонентами полидиметилсилоксана. Далее жидкую смесь закачивали в поры, как в губку, а затем происходила полимеризация образца до образования магнитореологического эластомера. Фотография конечного образца представлена на Рисунке 28.

Таблица 1. Характеристика частиц наполнителя магнитореологического эластомера.

Тип частиц наполнителя	Массовая доля ЦТС	Массовая доля частиц в эластомере	Объемная доля частиц в эластомере	Размер частиц
Феррит кобальта	50%	8,1	1,7%	10 нм
Феррит бария	50%	32,2%	8,5%	5 мкм

Глава 3. Экспериментальные и численные результаты

Сегнетоэлектрическая пена с магнитоэологическим эластомерным наполнителем — это сложная композитная структура, в которой замена всего лишь одного элемента, как было показано выше, может привести к кардинальным изменениям свойств конечного образца. Поэтому в этой работе рассматривается влияние наночастиц феррита кобальта и микрочастиц феррита бария типа наполнителя на свойства пены.

С целью обнаружения и определения величины обратного магнитоэлектрического эффекта снималась серия петель гистерезиса для пен с различными наполнителями в присутствии электрического поля и в его отсутствие (Рисунок 29 и Рисунок 30). Направления электрического и магнитного полей совпадали.

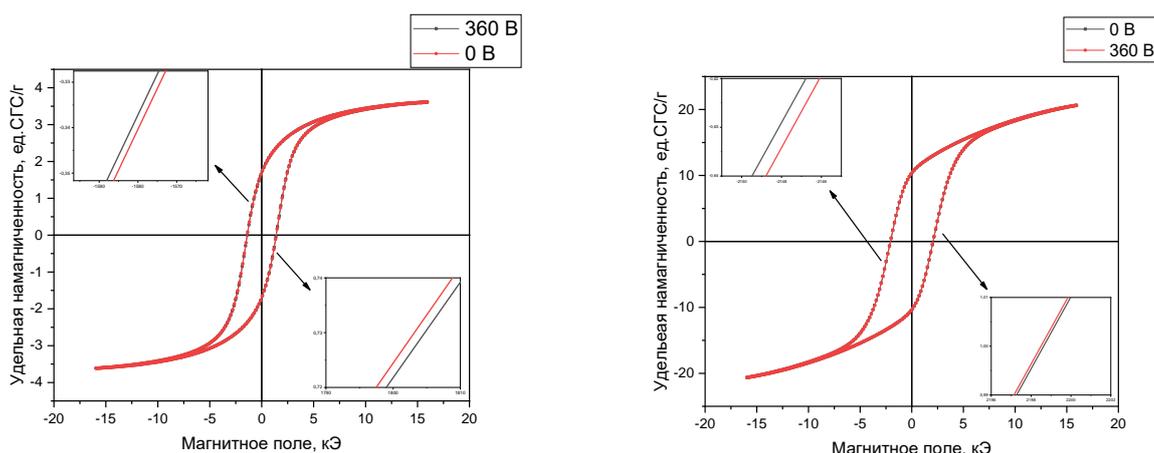


Рисунок 29. Петли гистерезиса для сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе феррита кобальта в поле 0 и 360 В. Рисунок 30. Петли гистерезиса для сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе феррита бария в поле 0 и 360 В.

Далее рассматривалась разница петель «электрическое поле включено» и «электрическое поле выключено». Причем важно заметить, что брались величины, нормированные на массу образца, чтобы учесть количество наполнителя в образце, т.к. МРЭ заполнял пену не полностью из-за способа заполнения жидкого эластомера в поры перед полимеризацией. На Рисунках 31 и 32 представлены разности петель для сегнетоэлектрической пены с

эластомерами, состоящими из наночастиц феррита кобальта и микрочастиц феррита бария, соответственно.

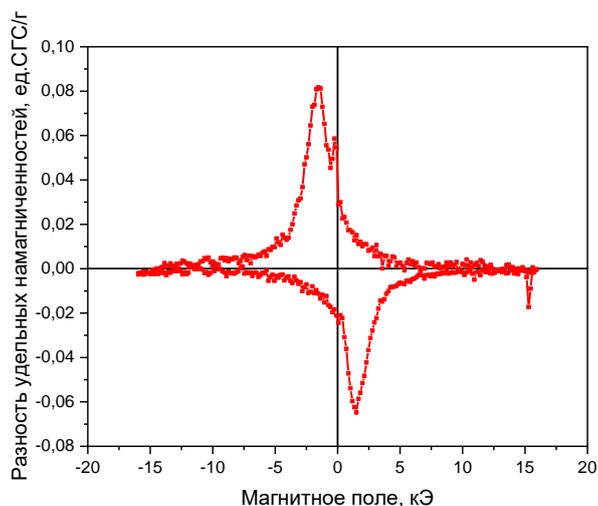


Рисунок 31. Разность петель гистерезиса сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе феррита кобальта.

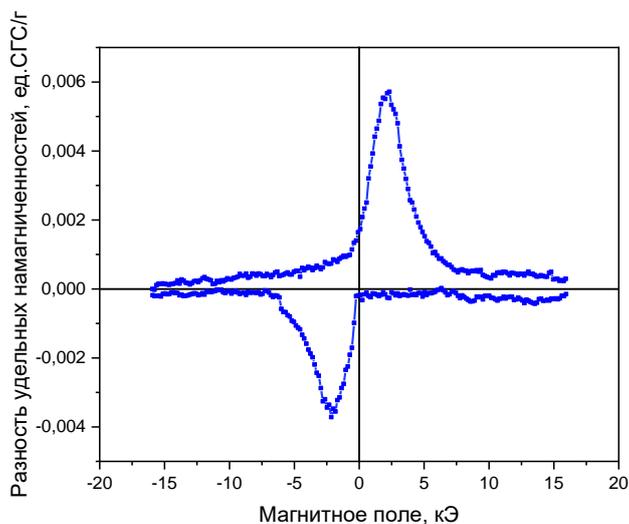


Рисунок 32. Разность петель гистерезиса сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе феррита бария.

Из общего вида графиков можно сделать вывод, что при приложении внешнего электрического поля наблюдалось изменение наклона кривой намагничивания. Разница удельных намагниченностей образца, содержащего наночастицы феррита кобальта, принимает положительные значения в отрицательном поле, а отрицательные значения в положительном поле. А для образца с микрочастицами феррита бария наблюдается обратная зависимость, которая по общему виду совпадает с зависимостью для сегнетоэлектрической пены,

наполненной эластомером с микрочастицами карбонильного железа [19]. Следовательно, электрическое поле затрудняет процесс намагничивания образцов с наночастицами феррита кобальта и облегчает - с микрочастицами феррита бария. В насыщающих магнитных полях разница между двумя петлями становится минимальной и стремится к нулю

(поля выше 5 кЭ). На рисунке 31 небольшой пик при полях порядка 16 кЭ связан с методикой проведения измерений. Так как процесс измерения петель шел

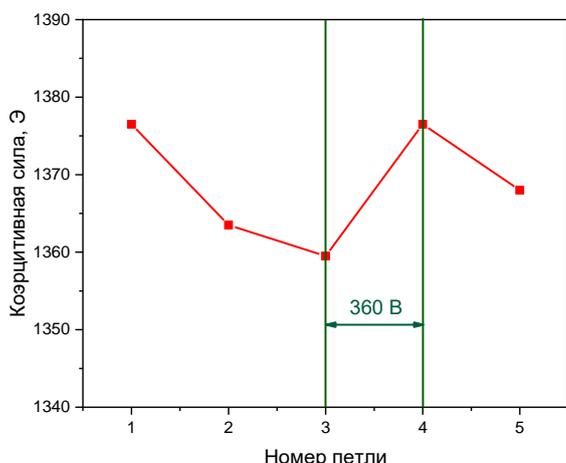


Рисунок 33. Коэрцитивность для сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе феррита кобальта.

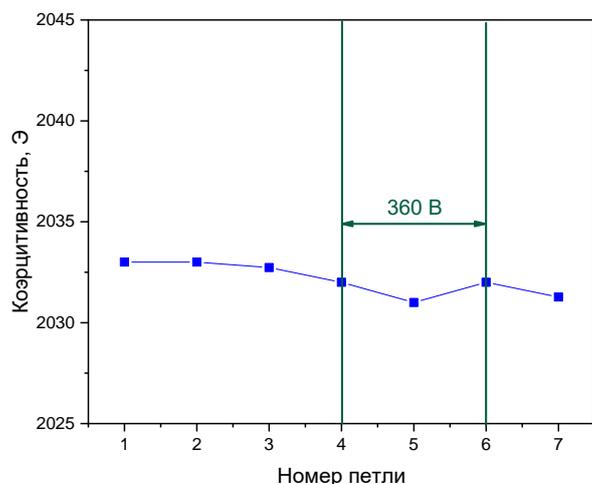


Рисунок 34. Коэрцитивность для сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе феррита бария.

непрерывно, то электрическое поле

не всегда включалась ровно при достижении 16 кЭ из-за человеческого фактора. То, что на рисунке 32 в положительных полях ветви не соединяются, объясняется тем, что момент включения поля приходился ровно на начало измерения новой петли.

Из графика видно, что обратный магнитоэлектрический эффект принимает большие значения для сегнетоэлектрической пены на основе эластомера с частицами феррита кобальта. Если рассмотреть изменение относительное изменение намагниченности, то есть разность петель разделить на намагниченность образца в

отсутствие электрического поля, то максимальное значение для пены с ферритом кобальта получится 28% и достигаться будет в поле порядка 1690 Э. Для сегнетоэлектрической пены с эластомером на основе феррита бария

максимальное значение относительного изменения намагниченности равно 3% и достигается в поле 2320 Э.

На рисунках 33 и 34 представлены зависимости коэрцитивных силы пен на основе феррита кобальта и феррита бария, соответственно. Для рисунка 33 при измерении петель 1, 2, 4, 5 электрическое поле было выключено, а при измерении петли под номером 3 включалось поле напряжением 360 В. По этому графику можно сделать вывод, что наблюдается резкое уменьшение коэрцитивной силы при включение электрического поля и резкое увеличение при его выключении. Для рисунка 34 при измерении петель 1, 2, 3, 7 электрическое поле было выключено, а при измерении петель 4, 5, 6 прикладывалось поле величиной 360 В. Из экспериментальной зависимости можно сделать вывод, что коэрцитивная сила слабо зависит от приложения электрического поля.

Для оценки величины обратного магнитоэлектрического эффекта

использовался коэффициент $\beta = \frac{\Delta M \cdot h}{U}$, где ΔM – абсолютное значение изменения намагниченности для ситуации при включении электрического поля, h – ширина

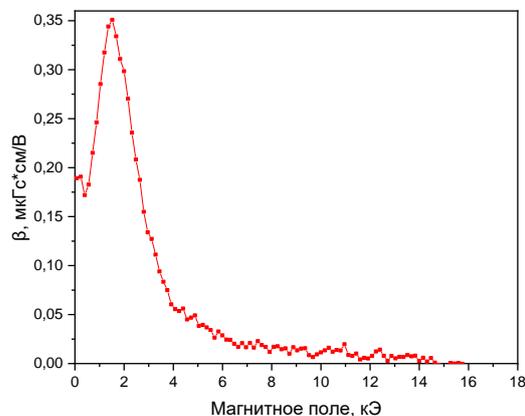


Рисунок 35. Зависимость обратного МЭ коэффициента для сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе феррита кобальта.

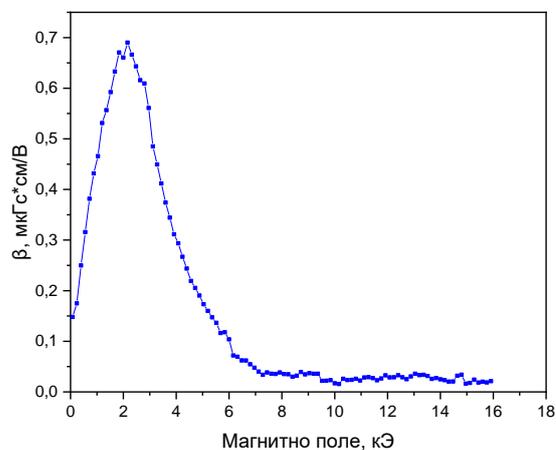


Рисунок 36. Зависимость обратного МЭ коэффициента для сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе феррита бария.

образца, U – величина прикладываемого напряжения. Графики зависимости величины β от магнитного поля представлены на рисунках 35 и 36.

Максимальное значения для коэффициента обратного магнитоэлектрического эффекта для сегнетоэлектрической пены с эластомером, изготовленным с использованием частиц феррита кобальта, равен $0.35 \text{ мкГс} \cdot \text{см/В}$ и достигается в поле 1690 Э . А для пены с эластомером на основе феррита бария эта величина составляет $0.7 \text{ мкГс} \cdot \text{см/В}$ и достигается в поле 2320 Э . Прямое сравнение этих коэффициентов является корректным только в некотором приближении, так как при производстве образцов было почти невозможно контролировать степень заполнения жидким эластомером пористой структуры. Главным результатом этих измерений стало экспериментальное подтверждение влияния электрического поля на процесс перестроения ферромагнитных частиц при намагничивании образца в небольших полях.

Характеристики петель гистерезиса и МЭЭ для образцов пен с эластомерным наполнителем с включением наночастиц феррита кобальта и микрочастиц феррита бария приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Характеристики петель гистерезиса для феррита бария и феррита кобальта.

Тип частиц наполнителя	Феррит кобальта	Феррит бария
Намагниченность насыщения M_s (ед. СГС/г)	3.087	15.489
Поле насыщения H_s (Э)	10 983	12 547
Остаточная намагниченность M_r (ед. СГС/г)	1.688	10.353
Коэффициент прямоугольности M_r/M_s	0.547	0.668
Коэрцитивность E_{off} / E_{on} (Э)	1369 / 1367.4	2032.4 / 2031.7
Обратный МЭ коэффициент β (мкГс*см/В)	0.35	0.7

Предполагается следующий механизм формирования обратного

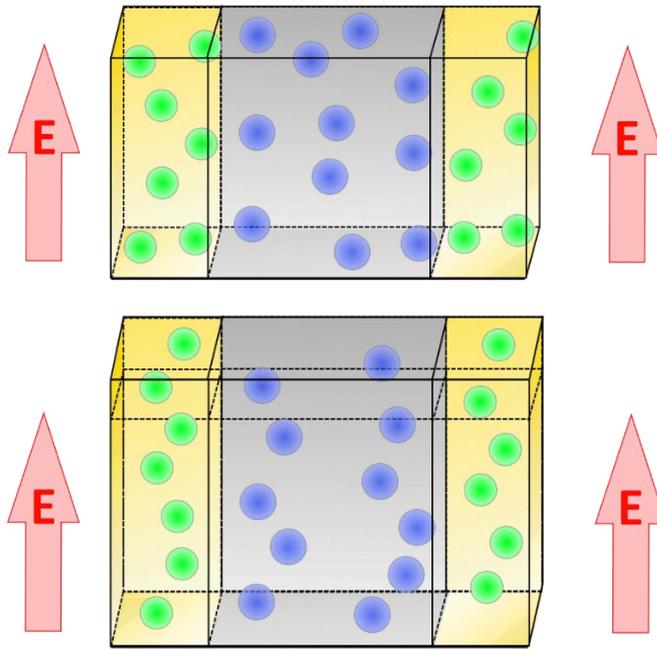


Рисунок 37. Воздействие электрического поля на пору образца.

магнитоэлектрического эффекта в сегнетоэлектрических пористых структурах, заполненных магнитореологическим эластомером. Его можно мысленно разбить на два основных этапа. Первый этап — это реализация прямого электродеформационного эффекта, а второй — это реализация обратного магнитодеформационного

эффекта. При включении внешнего электрического поля

сегнетоэлектрические частицы цирконата-титаната свинца (зеленые) поляризуются и начинают

выстраиваться в направлении поля (Рисунок 37). Их перестроение ведет к возникновению сил, деформирующих материал пористой структуры. Под действием этих же сил изменяются линейные размеры пор и эластомера, находящегося внутри (Рисунок 38). Его деформация приводит к

выстраиванию ферромагнитных частиц (синие) в направлении силы, деформирующей пористую структуру. Как было показано выше, именно из-за

перегруппировки частиц наполнителя эластомера, а не их стрикции, меняются магнитные свойства образца (Рисунок 39).

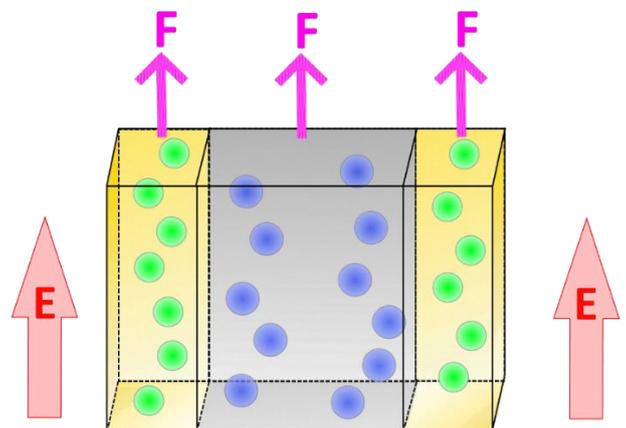
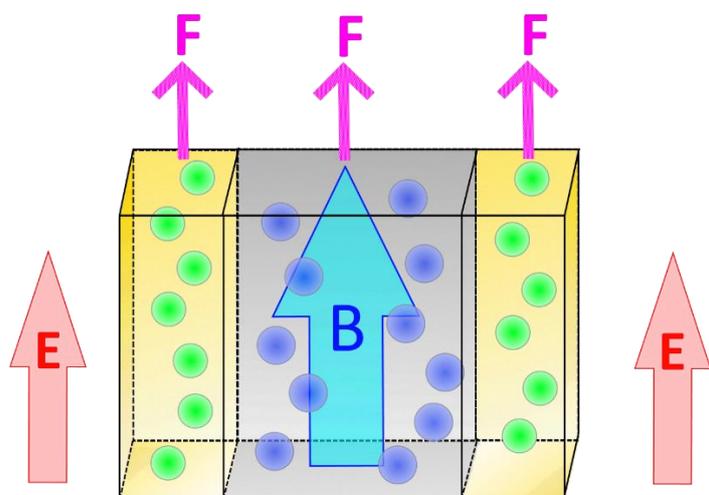


Рисунок 38. Влияние деформации стенок пористой структуры на эластомерный наполнитель поры.

Существование такого вида эффекта наглядно доказывает то, что пористую упругую сегнетоэлектрическую структуру с наполнением из



магнитореологического эластомера можно отнести к классу мультиферроиков. Важно отметить, что в магнитных полях порядка сотен эрстед деформация порами пены эластомера не влияет на намагниченность образца.

Рисунок 39. Изменение магнитных свойств эластомера внутри пористой структуры.

Далее в полях до, приблизительно, 5 кЭ ярко проявляется обратный магнитоэлектрический эффект, что видно из графиков, представленных выше. В зависимости от взаимного направления электрического и магнитного полей, а также типа используемых частиц, магнитоэлектрический эффект проявляется в изменении процесса намагничивания образца. При дальнейшем увеличении магнитного поля большинство частиц уже были ориентированы вдоль магнитного поля, а значит, электрическое поле уже не может влиять на намагничивание. Это ясно видно на графиках, где величина обратного магнитоэлектрического эффекта стремится к нулю при увеличении магнитного поля после приблизительно 5 кЭ. При изготовлении исследуемых образцах расстояния между кристаллами соли не превышало их диаметра, что привело к достаточно тесному положению пор, в которых помещен магнитореологический эластомер. Этот факт говорит о том, что в будущем можно получать достаточно большие значения эффекта.

Для проверки предположений о микропроцессах, приводящих к существованию магнитоэлектрического эффекта, была построена модель в программном обеспечении Comsol Multiphysics 5.5. Исходя из результатов, представленных авторами статьи [7], было сделан вывод о том, что корректнее всего будет использовать объёмцентрированную кубическую ячейку с

добавлением частиц в центр ребер куба (ВЕСС) для пены на основе частиц феррита кобальта, а для образца с частицами феррита бария – гранецентрированную кубическую ячейку с добавлением частиц в центр ребер куба (FECC). Авторами статьи отмечалось, что для этих ячеек расхождение с результатами невелико при небольших концентрациях частиц наполнителя (до 15% включительно) и в магнитных полях менее 0.6 Тл (6 кЭ). Эти условия полностью выполняются для рассматриваемых образцов, так концентрация частиц для CoFe - 1.7%, BaFe – 8,5%, а насыщающие магнитные поля порядка 5 кЭ.

Исходя из характеристик предоставленных образцов была рассчитан размер ячейки для эластомера на основе феррита кобальта и феррита бария. Для первого известен диаметр частицы $d_{CoFe} = 10 * 10^{-9}$ м, следовательно, можно определить объем частицы. Зная объемное процентное содержание частиц феррита кобальта в эластомере, можно найти объем одной ячейки. На одну ВЕСС ячейку приходится 5 полных частиц. Так как это кубические ячейки, то ее

сторона равна $a_{ячейки/CoFe} = \sqrt[3]{\frac{\pi * d_{CoFe}^3 * 5 * \frac{1}{n_V}}{6}}$, где n_V – это объемная концентрация

частиц наполнителя в эластомере. В итоге расчетов получились следующая величина стороны ячейки: $a_{ячейки/CoFe} = 53,6 * 10^{-9}$ м. Для частиц феррита бария с диаметром частицы $d_{BaFe} = 5 * 10^{-6}$ м, проводились такие же расчеты.

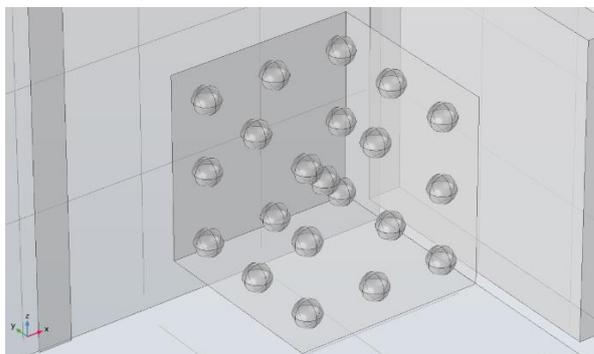


Рисунок 40. ВЕСС ячейка с наночастицами феррита кобальта

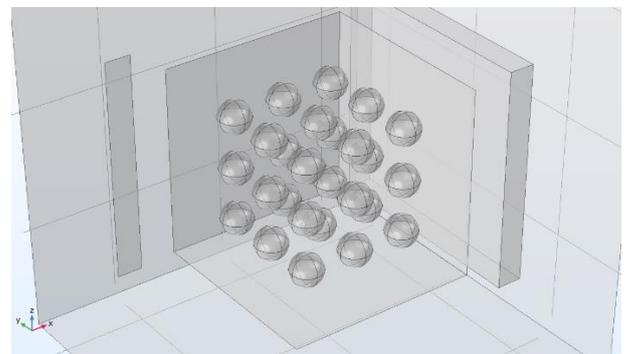


Рисунок 41. FECC ячейка с микрочастицами феррита бария.

Учитывая, что на одну FECC ячейку приходится 7 полных частиц, получаем сторону $a_{ячейки/BaFe} = 16,6 * 10^{-6}$ м. На основании этих данных были

построены геометрические модели данных систем. Они представлены на Рисунках 40 и 41.

Модель для численного исследования обратного магнитоэлектрического эффекта представлена на Рисунке 42. Определенная ячейка из магнитных частиц помещена в силикон, который находится в воздушном пространстве. Для силикона задавались следующие параметры: в качестве модели намагничивания (Magnetization model) выбиралась относительная проницаемость (Relative permeability $B = \mu_0 \mu_r H$) с относительной магнитной проницаемостью $\mu_r = 1$, электрическая восприимчивость $\sigma = 1$, и диэлектрическая проницаемость $\epsilon_r = 1$. Для воздуха выбирались такие же магнитные параметры и дополнительно задавалась магнитная изоляция на внешних гранях. Для частиц задавались следующие параметры: в качестве модели намагничивания (Magnetization model) выбиралась остаточная плотность потока (Remanent flux density $B = \mu_0 \mu_{rec} H + B_r$, $B_r = \|B_r\| \frac{e}{\|e\|}$) с относительной магнитной проницаемостью $\mu_{rec} = 30$ с остаточной плотностью потока $B_r = 0.0014$ Тл и значения вектора e для

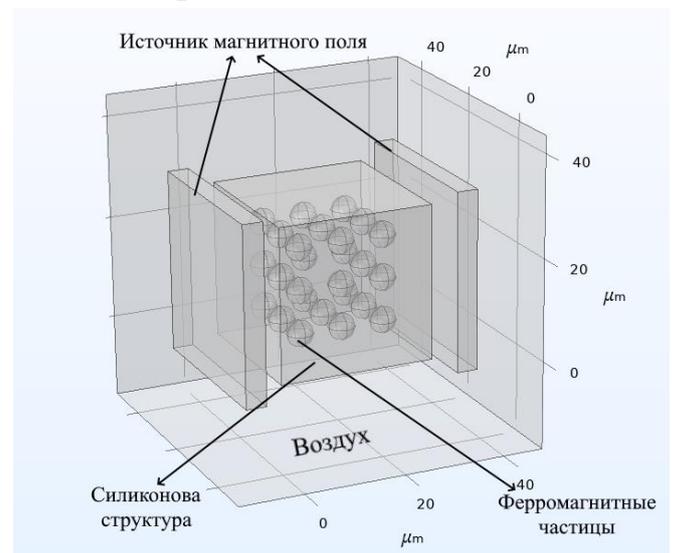


Рисунок 42. Система для моделирования поведения эластомера в поре пены.

каждой частицы выбирались произвольно, электрическая восприимчивость $\sigma = 1$, и диэлектрическая проницаемость $\epsilon_r = 1$. Также в воздушную прослойку помещаются пластины - источники однородного магнитного поля. Для них в качестве модели намагничивания (Magnetization model) выбиралось намагничивание вида $B = \mu_0(H + M)$, где намагниченность M была направлена вдоль оси x и меняла свое значение. Величины намагниченностей пластин изменялись от 250 А/м до 5000 А/м, при которых напряженность поля между пластинами равнялась 12 А/м и 239,3 А/м, соответственно.

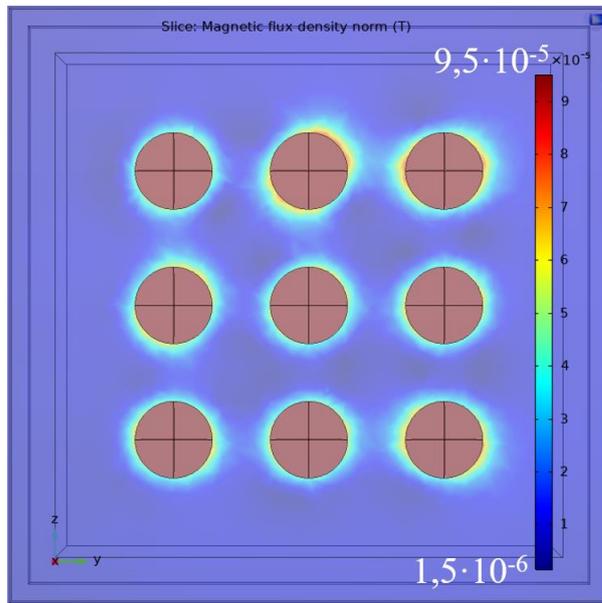


Рисунок 43. Распределение индукции для ячейки феррита бария при намагниченности пластин 250 А/м.

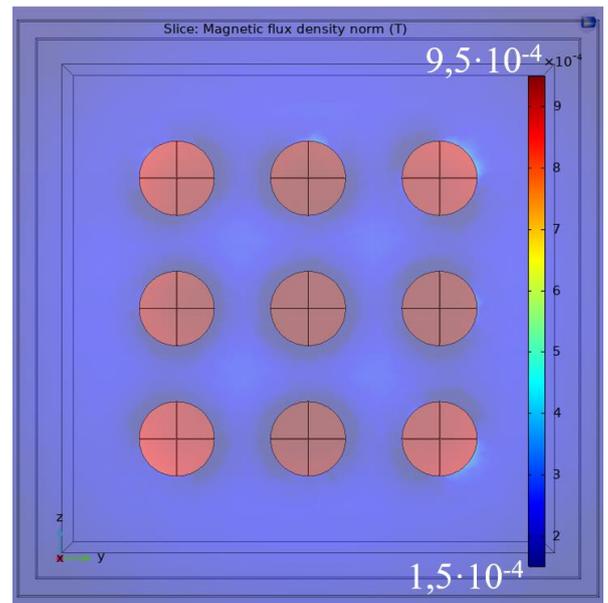


Рисунок 44. Распределение индукции для ячейки феррита бария при намагниченности пластин 5000 А/м.

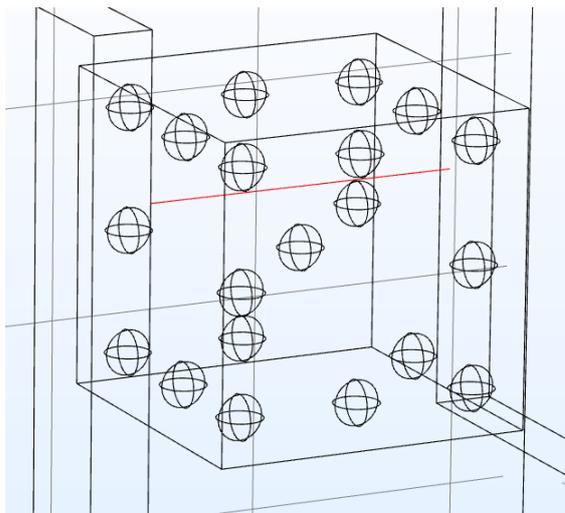


Рисунок 45. Прямая, вдоль которой рассматривалось распределение индукции магнитного поля для ячейки феррита кобальта.

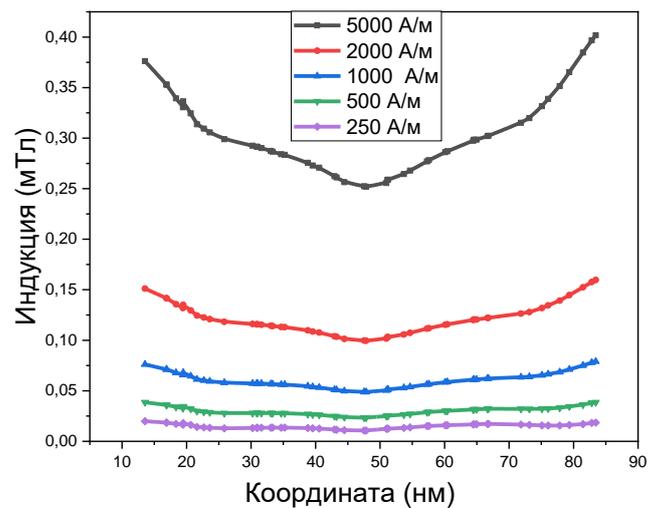


Рисунок 46. Распределение индукции внутри образца на основе ячейки феррита кобальта при различных намагниченностях источников поля.

В программном обеспечении рассчитывалось распределение магнитной индукции в различных сечениях и вдоль различных прямых. К примеру, на Рисунке 43 и Рисунке 44 представлен распределение индукции для грани ячейки образца феррита бария, в различных полях, соответствующих намагниченности пластин 250 А/м и 5000 А/м. Распределение индукции вдоль прямой,

находящейся ровно между вторым и третьим слоем частиц (Рисунок 45) для модели образца феррита кобальта, представлено на Рисунке 46.

Из приведенных выше графиков видно, что при изменении намагниченности пластин с 250 А/м до 5000 А/м происходит увеличение индукции магнитного поля внутри эластомера почти в 10 раз, но, важно отметить, что общая картина распределения не изменяется.

Для такой конфигурации частиц было построено распределение намагниченностей частиц для различных магнитных полей. На Рисунке 47 и Рисунке 48 приведены намагниченности частиц для образца феррита кобальта в различных полях, соответствующих намагниченности пластин 250 А/м и 5000 А/м. Из представленных рисунков видно, что в малых полях намагниченность не всех частиц направлена по полю, а в полях, близких к насыщению, магнитные моменты всех частиц направлены вдоль поля. Стоит отметить, что для Рисунка 48 длина стрелки намагниченности была уменьшена в 4 раза при построении для того, чтобы стрелки не перекрывали одна другую.

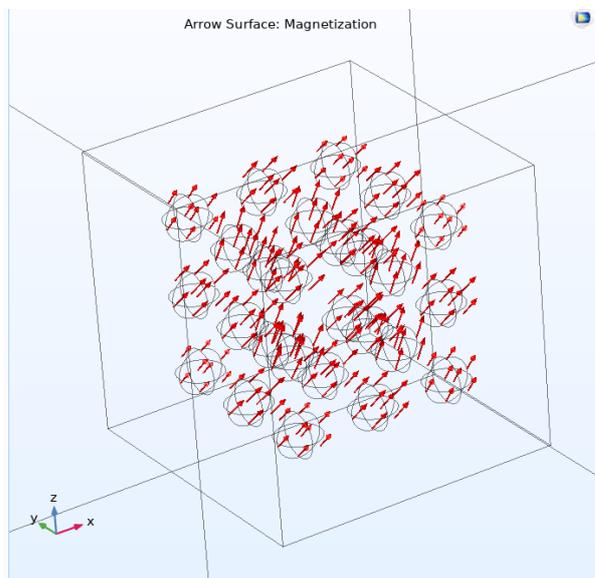


Рисунок 47. Объемное распределение намагниченностей частиц в поле, создаваемой пластинами с намагниченностью 250 А/м.

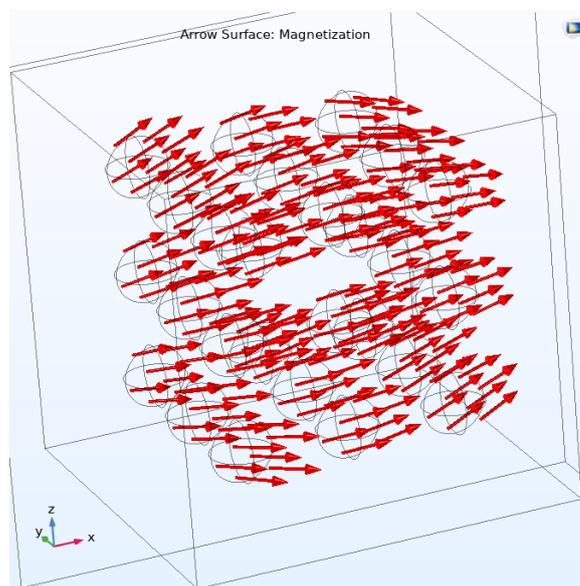


Рисунок 48. Объемное распределение намагниченностей частиц в поле, создаваемой пластинами с намагниченностью 5000 А/м.

На основе полученных выше результатах, можно сделать вывод о корректности модели в некотором начальном приближении. На следующе этапе происходила деформация образца эластомера путем изменения вручную размеров системы и положения частиц. Образец растягивался в положительном и отрицательном направлениях оси x и, следовательно, сжимался в направлении оси y и z . Если образец деформировался на величину ε , то сторона вдоль оси x становилась равной $a_x = a(1 + \varepsilon)$. Далее из равенств объема ячейки до деформации и после и при условии равенства деформации вдоль осей y и z , получаем $a_y = a_z = \frac{1}{\sqrt{1+\varepsilon}}$. На Рисунке 49 представлено распределение индукции магнитного поля вдоль прямой, показанной на Рисунке 45 для образца с частицами феррита бария, причем положение этой прямой связывалось с образцом и двигалась в пространственных координатах вместе с ним так, чтобы оставаться всегда по середине между вторым и третьим слоями частиц. Рисунок 50 соответствует образцу с частицами феррита кобальта, где прямая связывалась

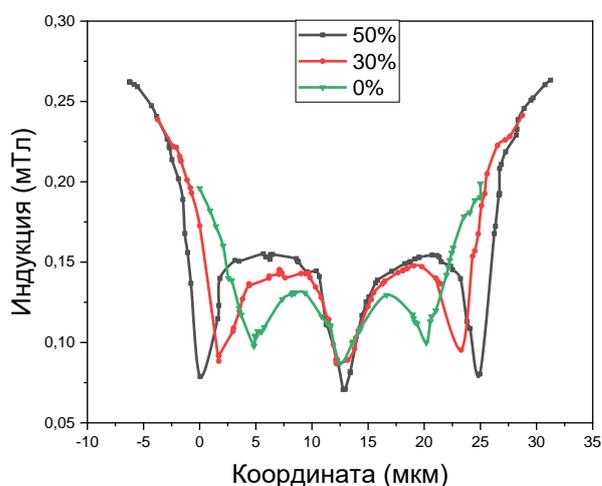


Рисунок 49. Распределение индукции образца с частицами феррита бария при его растяжении вдоль магнитного поля.

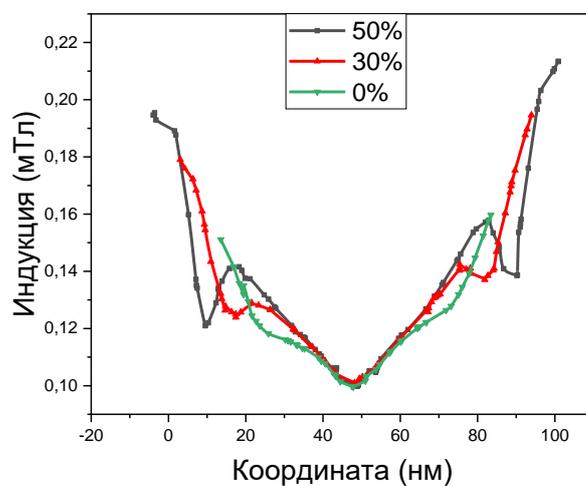


Рисунок 50. Распределение индукции образца с частицами феррита кобальта при его растяжении вдоль магнитного поля.

с пространственными координатами и не двигалась при деформации образца.

Из приведенных кривых для феррита бария при подвижной прямой можно сделать вывод о том, что распределение индукции магнитного поля не меняет своего вида при деформации, но растягивается вдоль x и увеличивает

амплитудные значения. Что касается графика для образца с частицами феррита кобальта, то можно увидеть, что кривые для 50% деформации напоминают кривые для образца с частицами феррита бария. Это свидетельствует о приближении наночастиц Co-Fe к прямой, вдоль которой рассматривается индукция, и о такой же их пространственной конфигурации, как и для образца с микрочастицами Ba-Fe. Если рассматривать плоскость в середине образца при различных деформациях, то величина индукции магнитного поля для феррита бария в середине плоскости меняется следующим образом: 0% - $2.7 \cdot 10^{-4}$ Тл, 10% - $2.86 \cdot 10^{-4}$ Тл (6% увеличение индукции), 20% - $2.9 \cdot 10^{-4}$ Тл (7% увеличение индукции).

По вышеприведенным данным можно сделать вывод, что при деформации частиц происходят значительные изменения свойств магнитореологического эластомера. Это является подтверждением того, что именно перестроение частиц - причина обратного магнитоэлектрического эффекта, как и предполагалось выше.

Далее была рассмотрена усложненная модель, в которой помимо модуля Magnetic Fields включается еще и модуль Solid Mechanics. Геометрическое положение частиц не изменилось относительно предыдущей версии, добавились только следующие механические характеристики. Для силикона была выбрана изотропная модель с модулем Юнга $E = 27.67 \cdot 10^3$ Па, коэффициентом Пуассона $\nu = 0,45$, и плотностью 1005 кг/м^3 . В данном случае величина модуля Юнга оценивалась исходя из значений, полученных для похожих магнитореологических эластомеров, полученных на кафедре ранее. Для ферромагнитных частиц параметры были следующие: модуль Юнга $E = 2 \cdot 10^{11}$ Па, коэффициент Пуассона $\nu = 0,29$, и плотность 7800 кг/м^3 . На данном этапе деформация образца рассчитывалась в программном обеспечении, а не

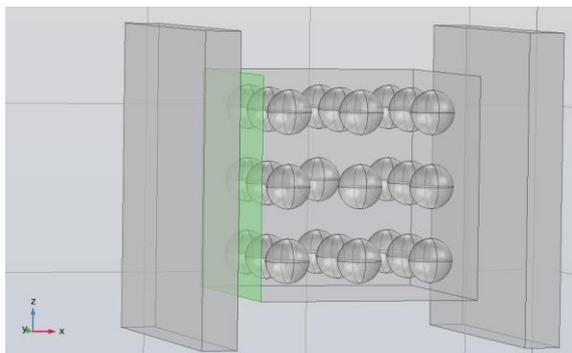


Рисунок 51. Плоскость, которая фиксировалась в начальном положении.

проводилась вручную. Для этого одна из плоскостей (Рисунок 51) фиксировалась.

Для деформации прикладывалась сила в положительном направлении оси x к противоположной грани силикона (Рисунок 52), которая изменялась для получения различных деформаций. При изготовлении исследуемых образцов

магнитореологический эластомер заполнял не все поры, поэтому внутри образца оставались пустые поры с воздухом, для деформации которых нужны гораздо меньшие напряжения, чем для смещения обкладок конденсатора. Следовательно, при увеличении деформации данная ячейка должна деформироваться внутрь образца, что в данном случае совпадает с положительным направлением оси x .

Для деформаций 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% прикладывались следующие силы $0.1 \cdot 10^{-5}$ Н, $0.21 \cdot 10^{-5}$ Н, $0.42 \cdot 10^{-5}$ Н, $0.62 \cdot 10^{-5}$ Н, $0.83 \cdot 10^{-5}$ Н, $1.03 \cdot 10^{-5}$ Н, соответственно. Также отдельно стоит подчеркнуть, что в систему не вводились механические параметры ни пластин, создающих

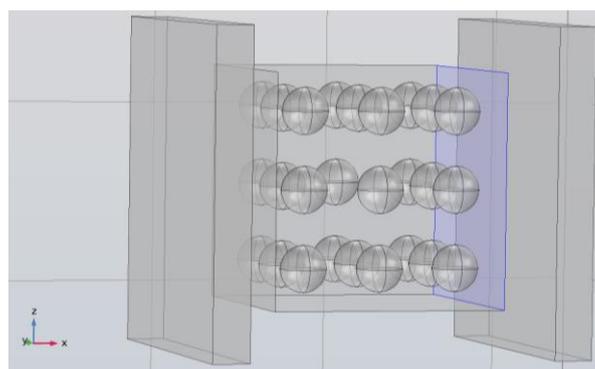


Рисунок 52. Плоскость, к которой приложена сила в положительном направлении оси x .

внешнее магнитное поле, ни для воздуха, так как они не участвовали в деформационных процессах.

Результаты численного расчета 50% деформации модели для ячейки эластомера на основе феррита бария представлена на Рисунке 53.

На представленном рисунке черные сферы указывают на положение ферромагнитных частиц до деформации образца. На поверхности материала наблюдаются небольшие выпуклости, которые свидетельствуют о том, что в это

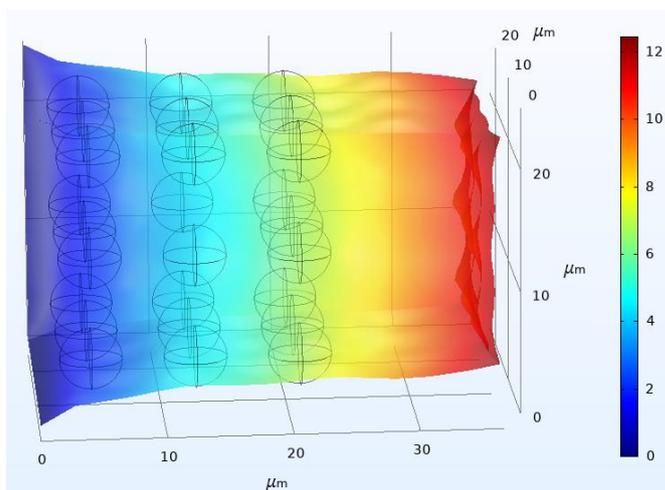


Рисунок 53. Значения полного смещения частиц при 50% деформации в поле, создаваемом пластинами, намагниченными до 2000 А/м, для ячейки с частицами феррита бария.

рисунков видно, что, как отмечалось и выше, общий вид распределения индукции остается идентичным, но происходит его изменение вдоль оси x .

Проведенное моделирование показало, что деформация образцов магнитореологического эластомера с наночастицами феррита кобальта и микрочастицами феррита бария приводит к изменению распределения частиц, следовательно, к изменению распределения магнитной индукции внутри образца. Таким образом, микромасштабная модель с

месте будет располагаться частица после деформации, так на данном этапе материал деформируется уже с учетом вышеперечисленных механических свойств.

На Рисунке 54 представлено распределение индукции внутри ячейки магнитореологического эластомера с частицами феррита бария для недеформированного случая и при деформации 50%. Из

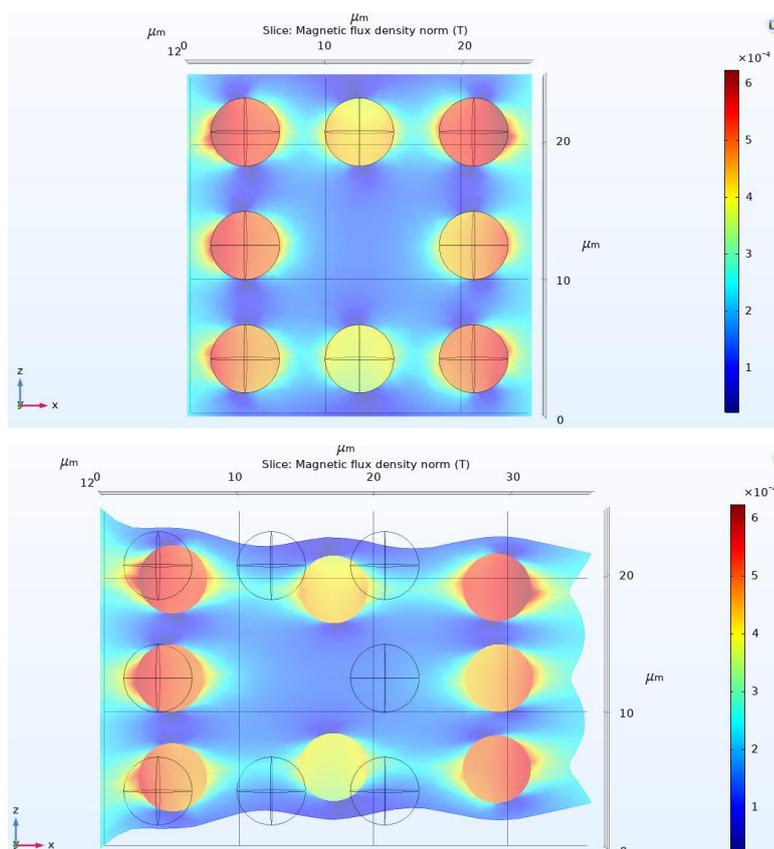


Рисунок 54. Плотность магнитного потока внутри образца феррита бария в среднем сечении образца, перпендикулярном оси y .

представлением МРЭ в виде ячейки с определенным расположением магнитных частиц, помещенных в упругую среду, демонстрирует качественное соответствие результатов с полученными экспериментальными данными.

Однако этого недостаточно для получения количественной численной зависимости обратного магнитоэлектрического эффекта по следующим причинам:

- рассмотрение не целого образца, а лишь одной ячейки из ферромагнитных частиц (менее 0,0001% объема реального образца);
- не учитывалась возможность кластеризации частиц, наличие которой вносит достаточно сильно вклад, как отмечалось ранее [6];
- не учитывалось размерное распределение частиц, а также возможность присутствия несферических частиц в образце;
- не учитывалась возможность вращения частиц во внешнем магнитном поле, которое будет вносить вклад в деформацию образца в небольших магнитных полях;
- и др.

Для уточнения модели необходимо отдельное измерение модуля упругости и коэффициента Пуассона для силиконовой матрицы магнитореологического эластомера, и особое внимание обратить на значения этих коэффициентов для сегнетоэлектрической пористой структуры, где есть и поры как с воздухом, так и с эластомером, так именно это будет кардинальным образом влиять на свойства и распределения прикладываемых напряжений. Для объяснения разницы экспериментальных данных для феррита бария и феррита потребовалось бы в модель вносить различные магнитные и механические параметры для этих частиц, которые необходимо экспериментально определять.

Подводя итог вышесказанному, надо отметить, что устранение части вышеупомянутых допущений приведет к значительному уточнению модели и покажет уже более точное описание обратного магнитоэлектрического эффекта на микромасштабном уровне.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Показано, что композитная структура на основе сегнетоэлектрической пены с магнитореологическим эластомером внутри нее демонстрирует мультиферроидное преобразование. Этот материал прост в приготовлении и является гибким. Это может быть перспективным для создания магнитоэлектрических преобразователей.

Установлено, что обратный магнитоэлектрический эффект может достигать достаточно больших значений, в частности, 28% для сегнетоэлектрической пены с эластомерным наполнителем на основе наночастиц феррита кобальта.

Предложено объяснение зависимости величины обратного магнитоэлектрического эффекта от приложенного магнитного поля.

Проведено численное моделирование изменения распределения магнитной индукции в ячейке магнитного эластомера при изменении внешнего магнитного поля и при деформации образца, которое качественно согласуется с экспериментальными данными.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] 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.
- [2] Magnetically Addressable Shape-Memory and Stiffening in a Composite Elastomer/ P. Testa, R.W. Style, J. Cui// *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 31, 19 - 1900561
- [3] 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.
- [4] Membrane Reflector Shape Control using a Bio-Inspired MRF-Foam Actuator/ C. Jenkins, J. LaRocque, K. Woo, E. Meehan, C. Wentling// *Collection of Technical Papers - AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*. – 2010
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Experimental characterization and microscale modeling of isotropic and anisotropic magnetorheological elastomers/ M.A. Khanouki, R. Sedaghati, M. Hemmatian// *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol. 176
- [8] 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.
- [9] Polymeric Composite Foams With Properties Controlled by the Magnetic Field / D. Davino, P. Mei, L. Sorrentino and C. Visone// *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2012. – Vol. 48

- [10] Passive and MR Fluid-coated Auxetic PU Foam – Mechanical, Acoustic, and Electromagnetic Properties / Scarpa, F., & Smith// Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 2004. – Vol 15. – p.973–979.
- [11] Magnetodielectric Response of Soft Magnetoactive Elastomers: Effects of Filler Concentration and Measurement Frequency/ S. Kostrov, M. Shamonin, G. Stepanov, E. Kramarenko//International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – vol-20
- [12] Revival of the magnetoelectric effect/ M. Fiebig// Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – Vol. 38.
- [13] Polymer-Based Magnetoelectric Materials/ P. Martins, S. Lanceros-Méndez// Advanced Functional Materials. – 2013. – Vol. 23. – p.3371-3385.
- [14] A three-phase magnetoelectric composite of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys, and polymer/ C.-W. Nan, L. Liu, N. Cai, J. Zhai, Y. Ye // Journal of Applied Physics. – 2002. – Lett. 81
- [15] Modeling of the magnetoelectric effect of three-phase multiferroic particulate composites/ C. H. Tsang, K. H. Chau, C. K. Wong, Y.W. Wong & f. g. shin // Integrated Ferroelectrics: An International Journal. – 2010. – p.177-197
- [16] Magnetoelectric effect of polymer electrolyte composites with Terfenol-D and lead zirconate titanate inclusions/ K. H. Chau, Y. W. Wong, F. G. Shin// Journal of Applied Physics. – 2009. – Lett. 94
- [17] Homogenization and multiscale stability analysis in finite magneto-electro-elasticity. Application to soft matter EE, ME and MEE composites / C. Miehe, Daniel Vallicotti, S. Teichtmeister// Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. – 2016. – Vol. 300. – p.294–346
- [18] New Multiferroic Composite Materials Consisting of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Polymer Components/ L. A. Makarova, V. V. Rodionova, Y. A. Alekhina, T. S. Rusakova, A. S. Omelyanchik and N. S. Perov// IEEE Transactions on Magnetics. – 2017. – Vol. 53. – pp. 1-7
- [19] Magnetorheological foams for multiferroic applications/ L.A.Makarova, Yu.A.Alekhina, A.S.Omelyanchik, D.Peddis, V.V.Spiridonov, V.V.Rodionova,

N.S.Perov// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 485. –
p.413-418