

Мягкие магнитные эластомеры: гиганты магнитострикции

Райхер Ю.Л., Столбов О.В.

Обсуждается природа магнитострикции мягкого магнитного эластомера – удлинение/сжатие образца при намагничивании однородным магнитным полем в отсутствие механической нагрузки. Качественный анализ говорит о том, что внешнее поле оказывает на среду двоякое действие, причем один из механизмов стрикции проявляется на макроскопическом масштабе, а другой – на мезоскопическом. При этом последний, структурный, механизм стрикции определяется «архитектурой» ближнего порядка расположения магнитных частиц в эластомерной матрице. Этот вывод проиллюстрирован результатами численного моделирования деформации, которую вызывает приложение магнитного поля к двумерному упругому массиву, содержащему линейно намагничивающиеся частицы. Показано, что именно наличие/отсутствие кластеров приводит к разнице и в знаке, и в величине магнитострикции у материалов в остальном одинаковых по составу.

Природа магнитострикции магнитных эластомеров

Функциональные материалы, получаемые при наполнении полимеров высокодисперсными ферромагнетиками, хорошо известны [1]. Выбирая в качестве матрицы резину (модуль упругости $G \sim 10\text{--}100$ МПа), этим способом, в зависимости от типа ферромагнетика (магнитомягкий / высококоэрцитивный), получают как сердечники индукционных катушек или экраны, поглощающие электромагнитное излучение, так и постоянные магниты, способные, не разрушаясь, деформироваться гораздо сильнее металлов или керамик. Системы, где высокодисперсный магнитный наполнитель помещен в очень мягкий ($G \sim 10\text{--}100$ кПа) полимер, появились сравнительно недавно [2, 3] и сразу вызвали большой интерес. Эти композиты образовали новое семейство смарт-материалов и приобрели известность под названием *магнитореологических* или *мягких магнитных* эластомеров (ММЭ). Подходящими матрицами для ММЭ являются полимерные гели и слабо сшитые каучуки, а наполнителями – микро- и нанопорошки железа и ферритов (например, магнетит и маггемит) [2–7].

Главное, что отличает ММЭ от их жестких аналогов – это масштаб деформационного отклика на приложенное магнитное поле, в чем легко убедиться, сделав несколько простых оценок. Пусть в нашем распоряжении имеется однородное магнитное поле $\mathbf{H}$ напряженностью $H \sim 10^5$ А/м, или – в неоднородном случае – перепад поля $\Delta H \sim H$ на длине l см; указанные значения легко достижимы в лабораторных условиях. Примем, что намагниченность ММЭ в таком поле составляет $M \sim 10^4$ А/м (в реальности, она может быть в два-три раза выше). Вызываемая однородным полем $\mathbf{H}$ деформация $\Delta l/l$ – ее принято называть *магнитострикционным эффектом* [8] – определяется балансом магнитного и упругого вкладов в плотность энергии образца: $\mu_0 M^2 \sim G(\Delta l/l)^2$. Полагая модуль сдвиговой упругости материала $G \sim 10$ кПа, находим $\Delta l/l \sim 10\%$, что на несколько порядков величины (то есть, в тысячу и более раз) превосходит возможную магнитострикционную деформацию любой магнитной резины и, тем более, твердого ферромагнетика.

В неоднородном поле ММЭ деформируется под действием объемных магнитных сил. Приравнивая их работу по смещению элемента на расстояние Δl приращению плотности упругой энергии, находим $\Delta l/l \sim \mu_0 M \Delta H / G$; подстановка туда числовых значений снова дает $\Delta l/l \sim 10\%$. Отсюда видно, что даже умеренное поле приводит к существенному формоизменению ММЭ. Именно эта особенность и позволяет выделить эти материалы в отдельный класс отличный от традиционных магнитных эластомеров (резин).

Приведенные выше оценки исходят из представления о ММЭ как о сплошной изотропной упругой среде (континууме), любой элемент которой обладает одной и той же способностью изотропно намагничиваться. Вероятно, самый известный пример использования этой простой модели – расчет деформации сферы из ММЭ при намагничивании однородным полем [3, 9–11]. Такая континуальная теория позволяет легко ответить на вопрос о знаке деформации, см. рис. 1а. Поскольку магнитное поле внутри сферы однородно, то однородна и направлена вдоль поля и намагниченность ММЭ. В этом случае единственным следствием намагничивания является поверхностное давление пропорциональное M_n^2 – квадрату проекции намагниченности на локальную нормаль. Очевидно, что эта величина максимальна на «полюсах», то есть в точках, где вектор $\mathbf{H}$, проведенный через центр сферы, пересекает ее поверхность. Отсюда следует однозначный вывод о том, что при намагничивании сфера из ММЭ должна *вытягиваться* в направлении приложенного поля.

Рассмотрим ту же задачу, уделив внимание внутренней структуре материала. К этому есть все основания, поскольку любой реальный ММЭ является гетерогенным материалом. Рис. 1б схематически показывает внутреннее строение сферы, которая изображена на рис. 1а. Она представляет собой «арбуз с семечками»: внутри весьма мягкой матрицы находится большое количество распределенных в ней мелких твердых частиц либо из металла (например, железо), либо из керамики или природного минерала (например, магнетит Fe_3O_4). В обоих случаях частицы имеют микронные размеры, то есть с точки зрения магнитного материаловедения относятся к «магнитомягким».

Важно подчеркнуть, что магнитная «мягкость» никак не связана с аналогичным механическим свойством: модуль Юнга материала частиц всегда на много порядков превышает модуль упругости полимера. Магнитная мягкость частиц означает наличие у них способность намагничиваться под действием приложенного поля и терять намагниченность при выключении последнего (безгистерезисное намагничивание).

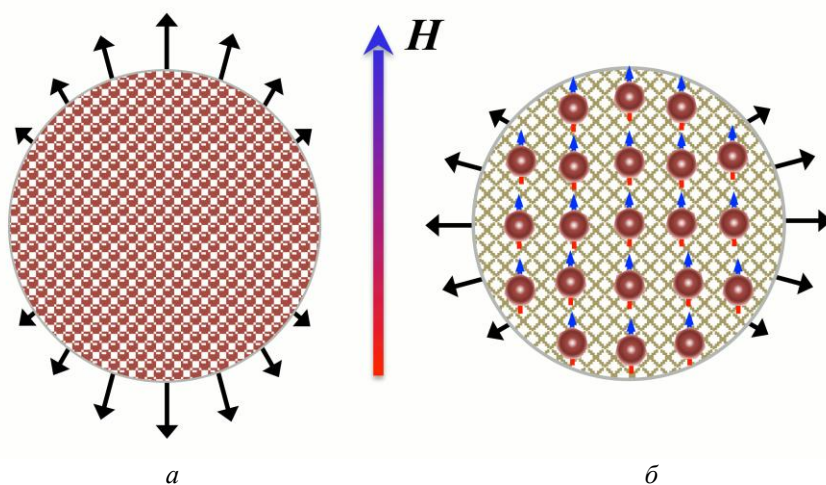


Рис. 1. К выяснению природы магнестрикционного эффекта в ММЭ:
а – континуальное представление (черные стрелки показывают распределение давления);
б – мезоскопическое представление (цветными стрелками обозначены магнитные моменты частиц)

Таким образом, магнитное поле, приложенное к образцу ММЭ, никак не влияя на матрицу, намагничивает частицы, то есть сообщает им магнитные моменты в направлении $\mathbf{H}$ (для простоты мы пренебрегаем поправками на внутреннее поле). В результате, каждая частица становится источником собственного магнитного поля и вступает в силовое электромагнитное взаимодействие со всеми остальными. Полагая намагниченность частиц однородной, можно считать, что межчастичный потенциал сводится к диполь-дипольному, анизотропия которого хорошо известна. В результате, оказывается, что каждая частица на рисунок 1б притягивается к своим ближайшим соседям по прямой вдоль $\mathbf{H}$ (конфигурация «голова-хвост») и отталкивается от соседей расположенных вдоль линии перпендикулярной $\mathbf{H}$ (конфигурация «бок-о-бок»). Легко видеть, что при достаточно прочной адгезии эти внутренние силы передаются матрице и, помогая друг другу, *сжимают* сферу в направлении поля.

Обнаруженный антагонизм между сделанными предсказаниями не означает, что какая-то одна из трактовок – континуальная либо дискретная – полностью неверна. Однако выявленное противоречие определенно указывает на чрезмерность упрощений, использованных при рассмотрении модельных задач. Как показано ниже, корректный подход должен учитывать, что намагничивание ММЭ оказывает на его деформацию двоякое действие, в то время как рисунки 1а и 1б отражают, каждый, только один из аспектов проблемы. Этот вывод справедлив для любого внешнего поля, в том числе однородного, когда объемные силы отсутствуют.

Первый механизм деформирования обусловлен возникновением в образце ММЭ макроскопической намагниченности $\mathbf{M}$. Она создает внутри и вокруг тела поле $\mathbf{H}_d$, внутри тела $\mathbf{H}_d$ называется полем размагничивания. Взаимодействие между $\mathbf{M}$ и $\mathbf{H}_d$ определяет ту часть магнитостатической энергии, которая зависит от формы тела. Стремление этого вклада к минимуму реализуется через удлинение тела в направлении поля. Для малых деформаций задача имеет точное решение [9], случаи конечных деформаций сферы и эллипсоида изучены численно [10].

Как следует из приведенных рассуждений, тенденция к удлинению при намагничивании присуща только ограниченным телам, так как только в них $\mathbf{H}_d \neq 0$. С учетом этого обстоятельства рассмотренный механизм деформации ММЭ можно назвать *магнитострикцией формы*. Поскольку поле $\mathbf{H}_d$ имеет макроскопический масштаб и слабо зависит от деталей пространственного распределения частиц в матрице, то для описания магнитострикции формы вполне подходит континуальная модель. Отметим, что для однофазных (твердых) ферромагнетиков и ферритов деформация, связанная с магнитострикцией формы, ничтожно мала. Таким образом, значительная величина указанного эффекта – специфическое свойство мягких магнитных материалов.

Другой механизм магнитоиндуцированной деформации – назовем его *структурной магнитострикцией* – как было отмечено, определяется взаимодействием частиц на мезоскопическом масштабе $l \leq (N/V)^{-1/3}$, где N – число частиц в образце ММЭ, а V – его объем. По этой причине соответствующий вклад в магнитостатическую энергию практически не зависит от формы тела и не обращается в нуль в бесконечном массиве материала. С другой стороны, из-за анизотропии магнитодипольного взаимодействия эта энергия существенно зависит от того, каков ближний пространственный порядок в магнитной подсистеме, имеются ли в ней флуктуации плотности числа частиц и каковы они. Отсюда следует, что в отличие от всегда положительной магнитострикции формы структурная магнитострикция может иметь любой знак. В этом контексте рисунок 1б (правильная решетка частиц), где магнитострикция в пренебрежении эффектом формы получается отрицательной, следует рассматривать лишь как иллюстрирующий пример.

Важная роль ближних межчастичных взаимодействий в ММЭ отмечена в ряде работ [12–16], но в целом в современной литературе по магнитомеханике феррогелей

и ММЭ четкое разделение вкладов формы образца и его внутренней структуры в магнитострикцию отсутствует. Так, даже в основополагающих экспериментальных [2, 8, 17] и теоретических [18, 19] работах магнитострикцией называется любое формоизменение тела при намагничивании однородным полем. К этому есть и практические основания: в эксперимент разделение вкладов в магнитострикцию затруднено. В самом деле, легко измерить макроскопические намагниченность и деформацию реального ММЭ, но чрезвычайно сложно «запрограммировать» перед полимеризацией матрицы пространственную структуру ансамбля микрочастиц или провести достоверный морфологический анализ уже изготовленного материала.

Рассмотрим проблему магнитострикции с помощью математической модели, представляющей ММЭ как дисперсию частиц магнитомягкого ферромагнетика в изотропно упругой матрице. Числовая концентрация частиц – они предполагаются идентичными по размеру сферами – близка к той, что имеется в реальных высоконаполненных материалах, планируемых для практического использования. Из-за ограниченности вычислительных ресурсов общее количество частиц нельзя взять очень большим, поэтому в модельном образце ММЭ (квадрат) они размещены в один слой. По этой причине полученные результаты не могут претендовать на количественную точность. Однако качественные выводы о поведении ММЭ, получаемые на этой модели, вполне согласуются с данными имеющихся наблюдений.

Главные вопросы, на которые должна отвечать теория магнитодеформационного отклика ММЭ, заключаются в следующем: 1) будет ли заданный образец изменять свою геометрию при намагничивании и в какой степени это будет происходить, 2) как ориентированы главные оси возникающего удлинения/сжатия относительно направления приложенного однородного магнитного поля? Анализ показал, что ключевую роль здесь играют особенности внутренней структуры – характер ближнего порядка в расположении частиц. Иными словами, два образца ММЭ идентичной формы и размера с одним и тем же содержанием магнитной фазы могут совершенно по-разному реагировать на приложенное поле.

Фундаментальной причиной такого отличия является анизотропия магнитостатического взаимодействия. Напомним, что намагниченные частицы взаимно притягиваются вдоль направления поля и взаимно отталкиваются в перпендикулярной плоскости. Поскольку межчастичные магнитные силы достаточно быстро спадают с расстоянием, то для любой данной частицы самым важным фактором является структура ее ближнего окружения. Именно от взаимного расположения соседних частиц зависит, будут ли они собираться в цепочечные агрегаты или же удалятся друг от друга. Каждая частица при своем перемещении сдвигает и прилегающую к ней область полимера. В ММЭ с высокой степенью заполнения одновременное число таких мелкомасштабных (мезоскопических) движений очень велико. Очевидно, что, если в композите имеется или создан преобладающий тип ближнего порядка частиц, то мезоскопические процессы должны заметным образом влиять на макроскопическое поведение образца.

Как следует из сказанного выше, магнитодеформационный отклик, фиксируемый в эксперименте, является совокупностью двух главных вкладов. Первый из них – эффект формы, его природа сугубо макроскопическая. Второй вклад обусловлен структурным эффектом ближнего порядка, и имеет мезоскопическое происхождение. Задание формы образца и содержания в нем ферромагнитной фазы практически однозначно определяет первый из вкладов. Проследить за вторым сложнее – для этого нужно, не изменяя объемной концентрации ММЭ, уметь варьировать ближний порядок в нем.

Вероятно, самый прямой путь к получению нужных образцов – с одинаковым содержанием ферромагнетика, но разными типами ближнего порядка – это высокоточный 3D принтинг металл-полимерных композитов. К сожалению, такой подход относится пока к области гипотез, поскольку еще не существует принтеров, позво-

ляющих в едином процессе изготавливать полимер с вкраплениями ферромагнитного металла или феррита. Однако случай ММЭ – это пример ситуации, когда отсутствие реального эксперимента не является фатальным препятствием для продвижения вперед. Благодаря удачному соотношению параметров, численный эксперимент здесь имеет высокую степень достоверности.

Поясним, на чем основан этот вывод. Интервал пространственных масштабов, который является мезоскопическим применительно к ММЭ (1–10 мкм), является в то же время сугубо макроскопическим (классическим) по отношению к атомно-молекулярным размерам (1–10 нм). Указанная разница в три порядка означает, что, во-первых, частицы ферромагнитного наполнителя ММЭ можно с высокой точностью трактовать как тела, выполненные из твердого монолитного ферромагнетика, и применять к ним хорошо разработанную для таких веществ феноменологию. Во-вторых, матрицу ММЭ заведомо допустимо рассматривать как сплошную высокоэластическую среду и, таким образом, использовать для ее описания теоретическую механику эластомеров. Таким образом, для изучения структурных процессов в ММЭ на микронных масштабах можно использовать хорошо апробированные методы.

В рамках этого подхода ММЭ рассматривается как двухфазный (частицы в окружении матрицы) материал в условиях полной адгезии. Модули упругости фаз отличаются на несколько порядков; в присутствии магнитного поля твердая фаза ведет себя как типичный многодоменный ферромагнетик. Тем самым, основные задачи мезоскопической механики ММЭ переводятся в удобный для компьютерного моделирования формализм связанных задач магнитоупругости. Понятно, что обратный переход – от мезоскопических масштабов к макроскопическим – потребует усреднения полученных решений по большим ансамблям частиц, составляющих ММЭ.

Решение двумерной многочастичной задачи

Модельным образцом ММЭ служит плоский квадрат из изотропно упругого материала, содержащий 160 идентичных магнитомягких частиц; между матрицей и частицами имеется полная адгезия. На двух смежных сторонах квадрат нормальные к границам смещения запрещены; радиус частицы a составляет $1/50$ стороны образца, см. рис. 2. Однородное поле H_0 приложено вдоль оси Oy , намагниченность частиц линейно растет с ростом поля. Магнитная (пондеромоторная) сила, действующая на любую частицу, вычисляется как сумма вкладов всех остальных частиц системы, а возникающие деформации предполагаются малыми.

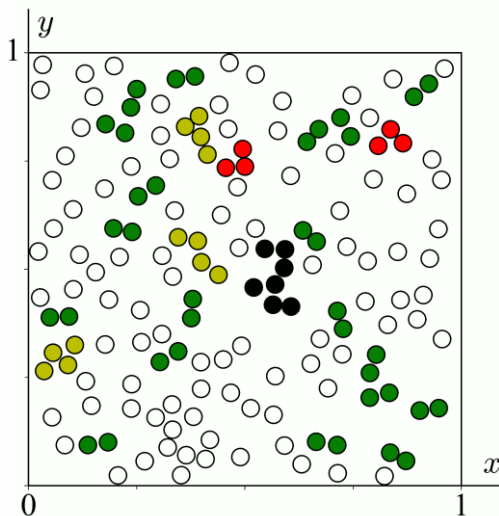


Рис. 2. Пример случайного распределения 160 частиц в образце квадратной формы; радиус каждой частицы $a = 0.02$; на смежных сторонах квадрата ($x = 1$ и $y = 0$) смещения по нормали запрещены, см. условия (5). Цветом показан результат кластерного анализа: светлые частицы – «свободные», окрашенные – входящие в состав кластеров, см. раздел 3

Поскольку надежные данные о морфологии реальных ММЭ отсутствуют, для расчета выбран образец со случайным размещением частиц. Пример реализации пространственной структуры показан на рисунке 2. Для получения статистики использован набор из 30 реплик начального состояния.

Для изучения механических свойств ММЭ представляется как континуум с кусочно-постоянными свойствами, упругими и магнитными. А именно, рассматривается плоский слой полимера (матрица) с N круговыми лакунами диаметром $2a$, в каждую из которых без зазора помещен круглый диск высоты $2a$ и того же диаметра из жесткого материала (частица). Расчет изменения формы образца при намагничивании, ведется в приближении малых деформаций и в предположении, что для обоих компонентов системы справедлив закон Гука.

В принятой модели уравнение равновесия образца и условие несжимаемости материала принимают вид:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f}_{\text{mag}} = 0, \quad J_1(\mathbf{e}) = 0, \quad (1)$$

здесь $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напряжений Коши; J_1 – первый инвариант тензора малых деформаций $\mathbf{e}$; а $\mathbf{f}_{\text{mag}}$ – плотность магнитных сил.

Закон Гука для несжимаемого материала записывается в форме

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{g} + 2G\mathbf{e}, \quad (2)$$

где p – гидростатическое давление; $\mathbf{g}$ – единичный тензор; G – модуль сдвига. Как указано выше, в рассматриваемом случае G – кусочно-постоянная функция, зависящая от координат; для полимерной матрицы ее значение принимается равным единице, а для магнитных частиц (металл или феррит) – $G = 10^5$. Таким образом, вводя функцию-индикатор $I_i(\mathbf{r})$, которая равна единице, когда радиус-вектор $\mathbf{r}$ принадлежит i -й частице, и нулю в противном случае, имеем

$$G(\mathbf{r}) = \sum_i \{ 10^5 I_i(\mathbf{r}) + [I_i(\mathbf{r}) - 1] \}. \quad (3)$$

Для тензора деформации принимается стандартное кинематическое соотношение

$$\mathbf{e} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T), \quad (4)$$

выражающее его через градиенты вектора перемещений $\mathbf{u}$; индекс T означает транспонирование матрицы. На двух смежных сторонах образца ($x = 1$ и $y = 0$) предполагается неразрывный контакт ММЭ со сторонами ограничивающего квадрата:

$$u_x|_{x=1} = 0, \quad u_y|_{y=0} = 0, \quad (5)$$

но допускается свободное скольжение вдоль них; две другие смежные стороны считаются свободными для смещений в плоскости xOy :

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}|_{x=0} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}|_{y=1} = 0 \quad (6)$$

где $\mathbf{n}$ – вектор наружной нормали к границе слоя.

Магнитные силы

В приближении малых деформаций задачи о расчете упругих напряжений и магнитных сил разделяются. Сначала в предположении о том, что индуцированные магнитные моменты частиц являются точечными, находятся парные магнитодипольные силы, которые действуют между частицами в исходной конфигурации. Энергия точечного магнитного диполя имеет вид:

$$U^{(i)} = -\mathbf{m}^{(i)} \cdot \mathbf{H}^{(i)}, \quad (7)$$

здесь $\mathbf{m}^{(i)}$ – магнитный момент i -й частицы, а $\mathbf{H}^{(i)}$ – вектор локального магнитного поля, определяемый как сумма внешнего однородного поля $\mathbf{H}_0$ и полей от всех остальных диполей в точке, где находится i -я частица:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{H}_0 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left[-\frac{\mathbf{m}^{(i)}}{r_{ij}^3} + \frac{3(\mathbf{m}^{(i)} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} \right], \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j. \quad (8)$$

Далее для простоты частица предполагается сферической, что позволяет простым образом найти ее магнитный момент; он всегда направлен вдоль внешнего поля $\mathbf{H}_0$ и равен

$$\mathbf{m}^{(i)} = \frac{3\nu\mathbf{H}_0}{3\chi^{-1} + 4\pi}, \quad (9)$$

где ν – объем, а χ – объемная магнитная восприимчивость материала частицы. Для сильно намагничивающихся веществ (например, для железа, у которого $\chi \gtrsim 10^3$ формула (9) сводится к известному предельному выражению $\mathbf{m} = 3\nu\mathbf{H}_0 / 4\pi$.

Сила, приложенная к i -й частице, находится как градиент ее дипольной энергии:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= -\nabla \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U^{(j)} = \mathbf{m}^{(i)} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \nabla \left[-\frac{\mathbf{m}^{(j)}}{r_{ij}^3} + \frac{3(\mathbf{m}^{(j)} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} \right] = \\ &= \sum_{j=1, j \neq i}^N \left\{ \frac{3}{r_{ij}^5} \left[(\mathbf{m}^{(j)} \cdot \mathbf{m}^{(i)}) \mathbf{r}_{ij} + (\mathbf{m}^{(j)} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{m}^{(i)} + (\mathbf{m}^{(j)} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{m}^{(j)} \right] - \frac{15}{r_{ij}^7} (\mathbf{m}^{(j)} \cdot \mathbf{r}_{ij}) (\mathbf{m}^{(i)} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

и равномерно «размазывается» по пространству занятому частицей, что удобно для механического расчета. Таким образом, распределению сил в образце придается форма кусочно-постоянной функции:

$$\mathbf{f}_{\text{mag}}(\mathbf{r}) = (\pi a^2)^{-1} \sum_i \mathbf{F}_i I_i(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Магнитострикционная деформация

После нахождения магнитных сил уравнения теории упругости в образце решаются методом конечных элементов с помощью программного пакета FreeFEM++ [20]. Для его использования записывается общая вариационная постановка задачи в виде:

$$\int_V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \delta \mathbf{e} + J_1(\mathbf{e}) \delta p) dV = \int_V \mathbf{f}_{\text{mag}} \cdot \delta \mathbf{u} dV; \quad (12)$$

здесь функция $\mathbf{f}_{\text{mag}}$ определяется формулой (11). Подстановкой закона Гука (2) и кинематического соотношения (4) функционал (12) преобразуется к форме:

$$\int_V \left[-p \nabla \cdot \delta \mathbf{u} + \frac{1}{2} G (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) : (\nabla \delta \mathbf{u} + \nabla \delta \mathbf{u}^T) + J_1(\mathbf{e}) \delta p \right] dV = \int_V \mathbf{f}_{\text{mag}} \cdot \delta \mathbf{u} dV; \quad (13)$$

входящие сюда модуль упругости и магнитная сила задаются кусочно-постоянными функциями (3) и (11) соответственно.

Минимизация функционала (13) производится на достаточно густой треугольной сетке, охватывающей образец вместе с частицами. В результате, по заданным магнитным силам $\mathbf{f}_{\text{mag}}$ находятся поля перемещений $\mathbf{u}$ и давления p . В качестве интегральной меры удлинения (сжатия) образца используется среднее перемещение его верхней границы (нижняя граница неподвижна):

$$\varepsilon = \int_0^1 u_y|_{y=1} dx. \quad (14)$$

В решаемой линейной задаче эта величина имеет смысл относительного удлинения. Поскольку в расчете безразмерное магнитное поле предполагается единичным ($H_0^2/G_m=1$, где G_m – модуль сдвига матрицы), то параметр ε численно совпадает с начальной «магнитострикционной восприимчивостью» $G_m(d\varepsilon/dH_0^2)_{H_0=0}$ изучаемого образца.

Результаты 2D моделирования

Как показывает качественный анализ, деформация, индуцируемая в модельном образце приложенным однородным магнитным полем, должна содержать вклады, обусловленные как эффектом формы тела, так и структурной магнитострикцией. Прямая попытка установить, какой из вкладов является определяющим в рассматриваемом квадратном образце при данной концентрации частиц ($\sim 20\%$ по занимаемой площади), терпит неудачу. Полученное распределение величины ε (по 30 реализациям) не дает определенного ответа: вероятности получить удлинение или сжатие образца оказываются близкими, что видно из рисунка 3а. Иными словами, в изученных конфигурациях частиц магнитострикционный эффект сильно флуктуирует. Главную неопределенность вносит, конечно, структурная магнитострикция, величина и знак которой зависят от мелкомасштабных неоднородностей пространственного распределения частиц.

Для анализа полученных результатов, вернемся к качественному рассмотрению структурной магнитострикции, имея в виду трехмерный случай. Если предположить, что распределение частиц ММЭ имеет высокую степень равномерности на мезоскопическом масштабе, иными словами, почти все магнитные частицы изолированы и находятся друг от друга на расстояниях близких к среднестатистическому значению $l \leq (N/V)^{-1/3}$, то структурная магнитострикция такого «квазикристалла» не должна сильно отличаться от той же характеристики решеточной системы (рис. 1б) и, согласно проведенным рассуждениям, должна быть отрицательной.

Пусть теперь магнитный наполнитель специально внедрен в матрицу в виде одномерных линейных цепочечных кластеров, каждый из которых содержит v частиц. Каждый такой магнитный « v -мер» реагирует на приложенное поле как единый объект, стремясь ориентировать свою главную ось вдоль направления $\mathbf{H}_0$. При отличном от нуля начальном угле наклона поворот цепочки должен вызывать локальное растяжение матрицы в направлении $\pm \mathbf{H}_0$, и, тем самым, создавать положительную структурную магнитострикцию. Чем длиннее цепочка, тем сильнее будет эффект при данной величине поля.

Эти выводы были проверены на тех же 30 пространственных распределениях частиц, что использовались для получения рисунка 3а. Предварительно каждая конфигурация анализировалась следующим образом. Из полной совокупности частиц выбирались те, которые можно считать объединенными в группы (кластеры). Принадлежность к кластеру определялась из требования, чтобы каждая его частица имела не менее одного соседа на расстоянии, измеряемом между центрами частиц, не превышающем $2a(1+\delta)$, где для параметра было взято значение $\delta = 0.04$. Тем самым, все частицы образца разбивались на две группы: «свободные» и входящие в кластеры.

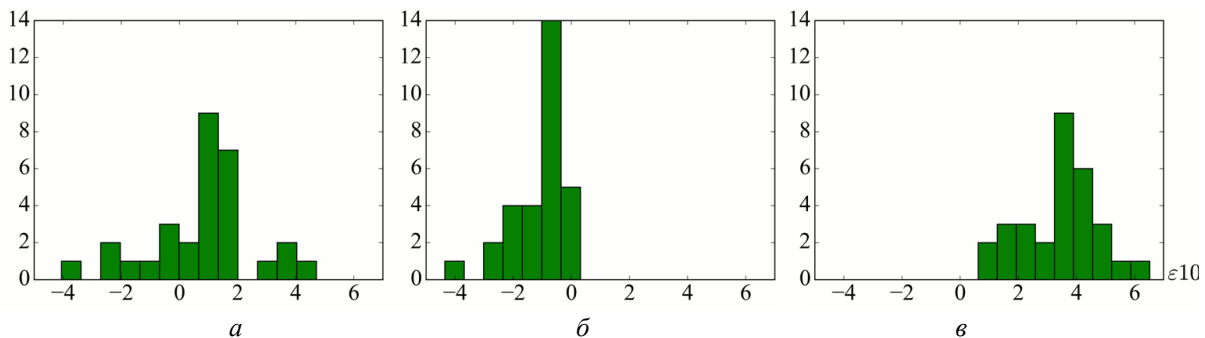


Рис. 3. Гистограмма удлинений модельного ММЭ; вертикальная ось – число реализаций:
а – все частицы имеют одинаковую магнитную восприимчивость; б – магнитными свойствами обладают только «свободные» частицы; в – магнитными свойствами обладают только частицы, объединенные в кластеры

После выполнения кластерного анализа конфигурация преобразовывалась по двум вариантам. В одном, все «свободные» частицы оставляли без изменения, а частицам, входящим в кластеры, приписывали нулевую магнитную восприимчивость. Во втором варианте способность намагничиваться сохраняли только за частицами, принадлежащими кластерам, а изолированные частицы полагали немагнитными. Очевидно, что различия между так модифицированными системами должны проявляться только при намагничивании, поскольку в нулевом поле механические свойства любого из образцов тождественны исходному.

По каждому из двух вариантов задача о магнитодеформационном отклике была решена численно на 30 репликах, и оттуда по формуле (14) были найдены получившиеся удлинения ε . Эти результаты представлены гистограммами на рисунках 3б и 3в.

Поскольку начальная геометрия образца во всех расчетах одинакова, разница между графиками 3а–3в обусловлена исключительно наличием/отсутствием удлиненных кластеров. Рассмотрим рисунок 3б, который относится к образцам, где магнитные моменты есть только у изолированных, не входящих в кластеры, частиц. Несмотря на статистический разброс удлинений по абсолютной величине, на этой гистограмме нет положительных значений. Отсюда следует, что ММЭ, не содержащий магнитных кластеров при намагничивании *сжимается*. Напротив, образцы, где все частицы, обладающие магнитным моментом, собраны в кластеры, имеют явно выраженную положительную структурную магнитострикцию – см. рисунок 3в – то есть, при намагничивании они *удлиняются*. Выявленные тенденции позволяют легко объяснить гистограмму рисунка 3а, полученную для исходного образца, в котором свободные частицы сосуществуют с кластерами. Вполне естественно, что этот образец имеет самую широкую гистограмму деформаций, а математическое ожидание ε , определенное из нее, оказывается по абсолютной величине много меньше, чем соответствующие значения, которые следуют из рисунков 3б и 3в. Хотя представленные результаты нельзя считать исчерпывающим доказательством, они, тем не менее, являются серьезным доводом в пользу сформулированного выше общего утверждения о том, что характер мезоскопической организации частиц играет очень важную роль в макроскопической магнитомеханике ММЭ.

Еще одной иллюстрацией той ключевой роли, которую играет степень агрегирования служат результаты серии численных экспериментов на модельной системе, которая представляет собой плоский квадратный слой из ММЭ, содержащий 160 частиц, распределенных по случайному закону. Соотношение между площадями проекций частиц и матрицы на плоскость слоя составляет $\sim 20\%$. Для 30 реализаций распределения частиц был рассчитан магнитодеформационный отклик такого образца по отношению к намагничиванию в плоскости слоя. Как и следовало ожидать, в случае неагрегированных частиц структурная магнитострикция отрицательна. В то же время, в системах, где имеются кластеры, эта характеристика существенно положительна.

Конечно, результаты выполненных численных экспериментов нельзя соотносить с реальными ММЭ количественно. Однако они позволяют сделать важный качественный вывод о том, что структурная магнитострикция ММЭ должна быть тем сильнее, чем больше длина цепочечных кластеров, содержащихся в образце. Говоря шире – главную роль в формировании структурного магнитного отклика ММЭ играют анизотропные межчастичные корреляции высокого порядка [22]. Отсюда следует, что для адекватного описания таких материалов необходимо опираться на численное моделирование, поскольку теории типа среднего поля, такие как, например, модель, предложенная в работе [21]), здесь, скорее всего, бесперспективны.

Изложенные выше результаты получили прямое экспериментальное подтверждение в работе [23], где были выполнены измерения магнитодеформационного эф-

фекта в изотропном ММЭ на основе силиконового каучука, наполненного микрочастицами карбонильного железа со средним диаметром ~ 6 мкм; объемная доля ферромагнетика в композите составляла около 15%, распределение частиц было случайным. Один торец цилиндра диаметром 20 мм и высотой 10 мм был закреплен на подложке, другой торец был свободен; однородное магнитное поле напряженностью около 500 Э было направлено вдоль оси цилиндра. Нормальные к плоскости смещения поверхности свободного торца образца фиксировались с помощью оптической интерферометрии. Измерения были проделаны на более чем десятке образцов и все результаты были аналогичны. Типичные картины, полученные на одинаковых участках торцевой поверхности четырех различных образцов приведены на рисунке 4, взятом из работы [23]. Как показывает сопоставление со шкалой цвета, рельеф поверхности неоднороден и всегда представляет собой комбинацию положительных (осевое растяжение цилиндра) и отрицательных (сжатие) смещений.

Для интерпретации полученных изображений напомним, что наблюдение всегда дает суммарный результат действия магнитострикции формы и структурной магнитострикции. Рассматриваемый образец представляет собой сплюснутый цилиндр (диаметр больше высоты), так что влияние магнитострикции формы, которая требует осевого удлинения образца в нем относительно невелико, и это делает структурный магнитострикционный эффект более заметным. Напомним, что последний провоцирует сжатие в областях, где частицы преимущественно изолированы, и стремится вызвать растяжение в тех областях, где имеются анизометричные кластеры.

В макроскопически изотропном ММЭ есть области обоих типов и их распределение случайно. В условиях только структурной магнитострикции (то есть, без учета магнитострикции формы) распределение обозначающих цветов было бы приблизительно равным: красная гамма – растяжение, синяя гамма – сжатие. Добавление же внешнего эффекта, который всегда провоцирует растяжение, обеспечивает сдвиг цветовой картины в «красную» сторону. Именно такой тип окраски имеют все интерферограммы рисунка 4.

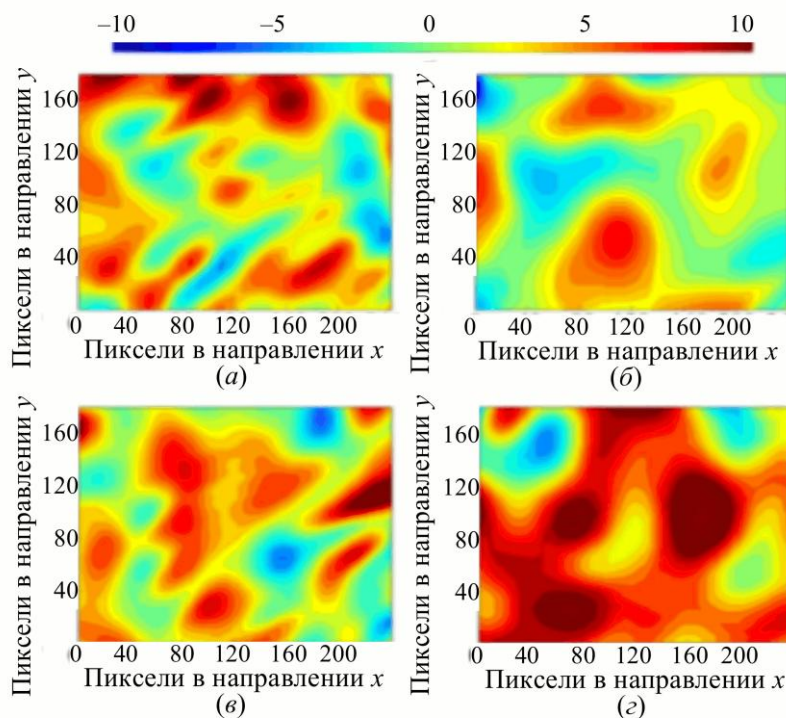


Рис. 4. Интерферограммы участков торцевой поверхности цилиндров из ММЭ в продольном поле $H = 500$ Э; цветовая шкала (вверху) показывает области подъема / опускания относительно невозмущенного уровня (при $H = 0$); панели (a)–(г) соответствуют четырем разным образцам; взято из работы [23]

Для интерпретации полученных изображений напомним, что наблюдение всегда дает суммарный результат действия магнитострикции формы и структурной магнитострикции. Рассматриваемый образец представляет собой сплюснутый цилиндр (диаметр больше высоты), так что влияние магнитострикции формы, которая требует осевого удлинения образца в нем относительно невелико, и это делает структурный магнитострикционный эффект более заметным. Напомним, что последний провоцирует сжатие в областях, где частицы преимущественно изолированы, и стремится вызвать растяжение в тех областях, где имеются анизометричные кластеры.

В макроскопически изотропном ММЭ есть области обоих типов и их распределение случайно. В условиях только структурной магнитострикции (то есть, без учета магнитострикции формы) распределение обозначающих цветов было бы приблизительно равным: красная гамма – растяжение, синяя гамма – сжатие. Добавление же внешнего эффекта, который всегда провоцирует растяжение, обеспечивает сдвиг цветовой картины в «красную» сторону. Именно такой тип окраски имеют все интерферограммы рисунка 4.

Моделирование ММЭ в 3D

Двумерное моделирование позволяет установить важные функциональные свойства ММЭ, которые продиктованы особенностями их мезоскопической структурной организации. Однако ограничения, налагаемые при этом на конфигурационную свободу частиц и на их форму (диски или бесконечные цилиндры в направлении, нормальном к плоскости), заведомо ставят под сомнение применимость 2D моделей к количественному описанию реальных материалов.

Прежде всего заметим, что основные уравнения магнитостатики и теории упругости выше уже записаны в векторном виде, и никаких модификаций, кроме тривиальных (увеличение числа координат), при переходе к 3D представлению не претерпевают. Существенно изменяются только численные схемы, применяемые для расчетов.

Переход к трехмерному случаю с точки зрения технологии расчетов не представляет особых трудностей. Препятствием является резко возрастающий расход компьютерных ресурсов. Желание получить решение 3D задачи за обозримое время вынуждает уменьшать число частиц в рассматриваемом образце.

Рисунок 5 иллюстрирует результаты численного эксперимента над системой, содержащей 64 одинаковые сферические частицы из магнитомягкого ферромагнетика, центры масс которых случайным образом размещены в кубическом образце при объемном содержании твердой фазы около 26%. Таким образом, речь идет об имитации магнитострикции в концентрированном ММЭ.

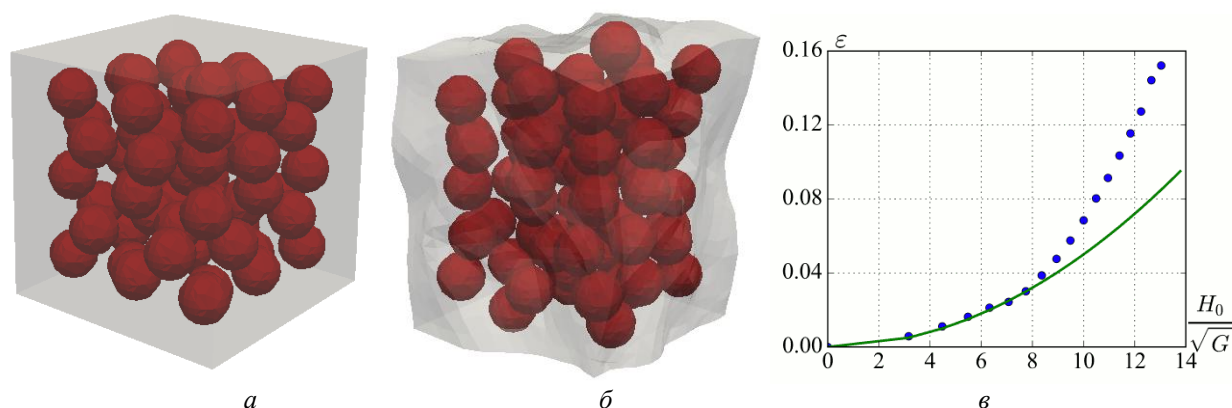


Рис. 5. Пример расчета на модели из 64 частиц; а – исходное состояние образца; б – стрикционная деформация, вызванная наложением магнитного поля параллельного вертикальной грани куба; в – относительное удлинение в направлении поля: результаты численного моделирования (точки) в сопоставлении с аналитической оценкой в приближении малых деформаций (линия)

Поскольку число частиц, принимаемых в расчет, на несколько порядков меньше, чем в любом реальном образце, такой объект является, скорее, мезоскопической моделью структурного элемента ММЭ, чем близким прототипом макроскопического образца. Однако, во-первых, рассматриваемая система является существенно трехмерной и, во-вторых, межчастичным взаимодействиям в ней доступны направления вдоль любой линии внутри полного телесного угла. Иными словами, частицы под влиянием магнитных сил могут формировать пространственные, а не плоские агрегаты.

Анализ результатов 3D моделирования указывает на существенные отличия по сравнению с 2D случаем. Применительно к магнитострикции главное следствие заключается в том, что в трехмерных значительно преобладает положительный эффект: образец, как правило, удлиняется в направлении поля даже при полном отсутствии кластеров в исходной конфигурации системы. Напомним, что качественная трактовка удлинения в двумерных системах предполагает обязательное присутствие «затравочных» анизометричных агрегатов (например, парных кластеров, см. рисунок 2), наклонных к направлению поля. Стремясь уменьшить свою магнитостатическую энергию, такой объект поворачивается к направлению поля. Поскольку агрегаты «встроены» в матрицу, совокупным результатом создаваемых ими мезодеформаций является удлинение образца.

В трехмерном случае наиболее вероятный сценарий возникновения положительной магнитострикции несколько иной. Пусть система состоит исключительно из одиночных частиц. Первым этапом отклика на намагничивание является формирование достаточно искривленных цепочек, анизометрия которых лишь «в общих чертах» соответствует направлению поля. Эта группировка сопровождается незначительным сжатием образца. Вслед за ней наступает главная стадия процесса, которую обеспечивают два типа перемещений частиц: внутрицепочечные и межцепочечные. Каждая отдельная цепь стремится выпрямиться, что способствует дальнейшему уменьшению ее магнитостатической энергии. Вытяжка цепи перемещает полимер вокруг нее и на макроскопическом уровне приводит к удлинению образца ММЭ.

Межцепочечное взаимодействие также имеет магнитостатическую природу. Как известно [24], даже цепочки сферических частиц, несущих точечные магнитные моменты, могут испытывать взаимное притяжение в направлении перпендикулярном полю, если центры частиц одной цепи расположены приблизительно напротив межчастичных впадин соседней. Для цепей магнитополяризующихся частиц конечного размера, которые вследствие взаимной магнитной индукции намагничиваются неоднородно, эффект взаимного притяжения, как показано в [25, 26], значительно усиливается по величине. Кроме этого, из-за значительного расширения углового интервала притяжения, тенденция к сближению существует почти при любом взаимном расположении цепочек, исключение составляет узкая угловая область вокруг строгой конфигурации «центр против центра» в направлении, перпендикулярном приложенному полю. Очевидно, что взаимное сближение цепочек в силу фактической несжимаемости полимера также вызывает удлинение образца ММЭ.

Описанная качественная картина вполне объясняет изменение структуры малого образца ММЭ, для которого проводилось численное моделирование – ср. рисунки 5а и 5б. Рисунок 5в показывает, что эффект магнитострикции в этом случае существенно положителен и с ростом поля усиливается быстрее, чем квадратично, как это предсказывает приближение слабых полей.

Заключение

Однородное магнитное поле, приложенное к образцу из ММЭ, намагничивая частицы наполнителя, создает два механизма магнитострикции. Первый связан с появлением у тела собственного макроскопического (размагничивающе-

го) поля, величина и пространственное распределение которого определяются формой образца и общим содержанием магнетика в материале. Этот эффект всегда вызывает удлинение тела, то есть магнитострикция формы положительна. Второй механизм действует на мезоскопическом масштабе и обусловлен неоднородностью локальных полей. По этой причине формируемая им структурная магнитострикция существенно зависит от типа ближнего порядка в подсистеме магнитных частиц, внедренных в эластомерную матрицу.

Магнитодеформационный отклик, одним из вариантов которого является магнитная стрикция – основа функциональности мягких магнитных эластомеров и главная отличительная особенность, обеспечивающая их ценность для практики. На наш взгляд, представленные выше результаты определенно указывают, что численное моделирование этих материалов в своем дальнейшем развитии вполне способно превратиться в мощный инструмент технологического «проектирования» ММЭ с заранее заданными магнитомеханическими свойствами.

Библиографический список

1. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Магнитные эластомеры. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
2. Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields // *Journal of Chemical Physics*. – 1996. – Vol. 104, No. 21. – P. 8750–8756.
3. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В., Самусь А.Н. // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. А. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 698–706.
4. Mitumata T., Ikeda K., Gong J.P., Osada Y., Szabo D., Zrinyi M. Magnetism and compressive modulus of magnetic fluid containing gels // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85, No. 10. – P. 8451–8455.
5. Shen Y., Golnaraghi M.F., Hepler G.R. Experimental research and modeling of magnetorheological elastomers // *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*. – 2004. – Vol. 15, No. 1. – P. 27–35.
6. Farshad M., Benine A. Magnetoactive elastomer composites // *Polymer Testing*. – 2004. – Vol. 23, No. 3. – P. 347–353; Farshad M., Le Roux M. Compression properties of magnetostrictive polymer composite gels // *Polymer Testing*. – 2005. – Vol. 24, No. 2. – P. 163–168.
7. Lattermann G., Krekhova M. Thermoreversible ferrogels // *Macromolecules: Rapid Communications*. – 2006. – Vol. 27, No. 16. – P. 1373–1379.
8. Ginder J.M., Clark S.M., Schlotter W.F., Nichols M.E. Magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers // *International Journal of Modern. Physics B*. – 2002. – Vol. 16, No. 17–18. – P. 2412–2418.
9. Raikher Yu.L., Stolbov O.V. Magnetodeformational effect in ferrogel samples // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vols. 258–259. – P. 477–479.
10. Райхер Ю.Л., Столбов О.В. Деформационное поведение эллипсоидального образца феррогеля в однородном магнитном поле // *Прикладная механика и техническая физика*. – 2005. – № 3. – С. 153–164.
11. Gollwitzer C., Turanov A., Krekhova M., Lattermann G. Measuring the deformation of a ferrogel sphere in a homogeneous magnetic field // *Journal of Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 128, No. 16. – Art.no. 164709 (5 pages).
12. Kankanala S.V., Triantafyllidis N. On finitely strained magnetorheological elastomers // *Journal of Mechanics and Physics of Solids*. 2004. – Vol. 52, No. 12. – P. 2869–2908.
13. Davies L.C. Model of magnetorheological elastomers // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85, No. 6. – P. 3348–3351.
14. Jarkova E., Pleiner H., Müller H.W., Brand H.R. Hydrodynamics of isotropic ferrogels // *Physical Review. E*. – 2003. – Vol. 68, No. 4. – Art. no. 041706 (8 pages).

-
15. *Bohlius S., Brand H.R., Pleiner H.* Macroscopic dynamics of uniaxial magnetic gels // *Physical Review E*. – 2004. – Vol. 70, No. 6. – Art. no. 061411 (10 pages).
 16. *Morozov K., Shliomis M., Yamaguchi H.* Magnetic deformation of ferrogel bodies: Procrustes effect // *Physical Review E*. – 2009. – Vol. 79, No. 4. – Art. no. 040801 (4 pages).
 17. *Zhou G.Y.* Shear properties of a magnetorheological elastomer // *Smart Materials and Structures*. – 2003. – Vol. 12, No. 2. – P. 139–146.
 18. *Borcea L., Bruno O.* On the magneto-elastic properties of elastomer–ferromagnet composites // *Journal of Mechanics and Physics of Solids*. – 2001. – Vol. 49, No 12. – P. 2877–2919.
 19. *Dorfmann A., Ogden R.W.* Nonlinear magnetoelastic deformations // *Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*. – 2004. – Vol. 57, No. 4. – P. 599–622.
 20. <http://www.freefem.org/ff++/index.htm> (дата обращения: 10.06.2009).
 21. *Shkel Yu.M., Klingenberg D.J.* Electrostriction of polarizable materials: Comparison of models with experimental data // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83, No. 12. – P. 7834–7843.
 22. *Raikher Yu. L., Stolbov O.V., Balasoiu M.* Modelling of magnetodipolar striction in soft magnetic elastomers // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7, No.18. – P. 8484–8487.
 23. *Gong X., Liao G., Xuan S.* Full-field deformation of magnetorheological elastomer under uniform magnetic field // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100, No. 20. – Art.no. 211909 (3 pages).
 24. *Laskar J.M., Philip J., Baldev R.* Experimental evidence for reversible zippering of chains in magnetic nanofluids under external magnetic fields // *Physical Review E*. – 2009. – Vol. 80. No. 4. – Art. no. 041401 (8 pages).
 25. *Биллер А.М., Столбов О.В., Райхер Ю.Л.* Силовое взаимодействие намагничивающихся частиц, помещенных в эластомер // *Вычислительная механика сплошных сред*. – 2014. – Т. 7. – № 1. – С. 61–72.
 26. *Biller A.M., Stolbov O.V., Raikher Yu.L.* Modeling of particle interactions in magnetorheological elastomers // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – Art. no. 114904 (8 pages).