

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИЗОТРОПНЫХ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

Е. З. Мейлихов, Р. М. Фарзетдинова*

*РНИЦ «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 сентября 2015 г.

Магнитные эластомеры — новый тип материалов, представляющих собой «мягкие» матрицы с внедренными в них «твердыми» магнитными гранулами. Уже при небольших деформациях силы упругости матрицы и магнитные силы, действующие между гранулами, сопоставимы по величине. В результате эти материалы приобретают ряд новых свойств, в частности, их механические и/или магнитные характеристики могут сильно зависеть от наполнения полимерной матрицы магнитными частицами, меняться под действием внешнего магнитного поля, давления и температуры. Для описания свойств эластомеров мы используем модель, в которой взаимодействие случайным образом расположенных в пространстве магнитных гранул друг с другом описывается в дипольном приближении с помощью функции распределения дипольных полей, а их взаимодействие с матрицей — феноменологически. В рамках этой модели возникает множество деформационных, магнитополевых и температурных эффектов, которые описываются в настоящей работе и вполне доступны для экспериментального наблюдения.

DOI: 10.7868/S0044451016060092

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные эластомеры — новый тип материалов, представляющих собой «мягкие» резиноподобные матрицы с внедренными в них «твердыми» магнитными нано- или микрогранулами. Они обладают небольшим модулем Юнга (порядка нескольких десятков килопаскалей), так что упругие силы полимерной матрицы и магнитные силы, действующие между гранулами магнитного наполнителя, оказываются сопоставимыми. В результате эти материалы приобретают ряд новых свойств. В частности, их механические и/или магнитные характеристики могут сильно зависеть от наполнения полимерной матрицы магнитными частицами, меняться под действием внешнего магнитного поля, давления и температуры [1]. Чем мягче полимерная матрица, тем более ярко выражены соответствующие эффекты.

Наиболее важным (и интересным для приложений) является магнотрикционный эффект — индуцированная магнитным полем деформация, сопровождаемая изменением модуля упругости материала [2]. В теоретических работах, посвященных

исследованию этого эффекта, используются в основном два подхода — приближение сплошной среды и микроскопическая модель. Именно последняя наиболее адекватно описывает магнитное взаимодействие между гранулами, которое в первом приближении можно рассматривать как дипольное взаимодействие между точечными недеформируемыми магнитными диполями, погруженными в немагнитную упругую матрицу. При этом важно, является ли пространственное распределение этих гранул изотропным или они сгруппированы в сильно анизотропные цепочки [1, 3–5].

В настоящей работе мы изучаем упругие свойства магнитных эластомеров в простой модели, которая допускает аналитическое решение [6]. Именно, магнитные гранулы наполнителя рассматриваются как система случайно расположенных в пространстве и взаимодействующих изинговских однодоменных частиц (диполей) с фиксированными по величине магнитными моментами, способными менять свою ориентацию. Магнитное состояние такой системы влияющих друг на друга магнитных диполей определяется сложной «игрой» дальнего действия и угловой анизотропии их взаимодействия в условиях тепловых и пространственных флуктуаций создаваемого ими магнитного поля. Основное состояние системы ферромагнитно только в том случае,

* E-mail: meilikhov@yandex.ru

когда среднее расстояние между магнитными гранулами сравнимо с их диаметром. В противном случае (удаленные диполи) система при любой температуре является парамагнитной. Иными словами, ферромагнитное состояние возможно лишь в системе, концентрация магнитных гранул в которой превышает некоторую критическую величину. В этом случае в системе могут происходить и ярко проявляться различные структурные фазовые переходы.

Упругие свойства рассматриваемой системы исследуются в рамках теории среднего поля, которая позволяет найти магнитоупругую энергию такой системы как функцию концентрации магнитных гранул наполнителя, температуры, давления, магнитного поля и формы образца. При этом исходное распределение магнитных гранул наполнителя предполагается однородным, что исключает возможность исследования влияния их кластеризации или текстуры на свойства композита. Однако и в этом простейшем случае предсказываемые эффекты весьма разнообразны.

Традиционная теория среднего поля предполагает, что среднее локальное поле одинаково для всех диполей. Тем самым не учитываются важные для случайной системы пространственные флуктуации локального поля, которые, в отличие от тепловых флуктуаций, препятствуют установлению магнитного порядка даже при нулевой температуре. Поэтому адекватное описание таких магнитных систем требует более общего подхода.

Один из возможных способов соответствующего обобщения теории среднего поля предложен и использован в работе [6] для рассмотрения свойств случайной системы изинговских сферических диполей конечного диаметра¹⁾. В настоящей работе мы будем следовать этой модели.

2. ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ДЛЯ СФЕРИЧЕСКИХ ОДНОДОМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ГРАНУЛ

Мы используем модель Изинга, в которой магнитный момент гранул-диполей может принимать лишь два значения $\mu_i = \pm\mu\mathbf{e}_0$, где \mathbf{e}_0 — единичный вектор, параллельный их направлению. В традиционной теории принимается, что на каждый диполь действует одно и то же локальное поле \mathbf{H} , ко-

торое и определяет среднее значение $\langle\mu_i\rangle$ момента любого магнитного диполя. Для изинговских диполей $\mathbf{H}\parallel\mathbf{e}_0$, и мы получаем

$$\langle\mu_i\rangle = \frac{\sum_{\mu=\pm\mu\mathbf{e}_0} \mu \exp(\mu \cdot \mathbf{H}_0/kT)}{\sum_{\mu=\pm\mu\mathbf{e}_0} \exp(\mu \cdot \mathbf{H}/kT)} = \mu\mathbf{e}_0 \operatorname{th} \frac{\mu H_0}{kT}, \quad \mathbf{I} = n\langle\mu_i\rangle, \quad (1)$$

где \mathbf{I} — намагниченность системы (направленная вдоль \mathbf{e}_0), n — концентрация диполей. Для образца в виде эллипсоида, ось которого параллельна направлению магнитных диполей (и намагниченности), локальное поле \mathbf{H} также параллельно его оси. Оно складывается из 1) поля $\tilde{\mathbf{H}}$ диполей, расположенных внутри лоренцевой сферы; 2) поля $(4\pi/3)\mathbf{I}$ диполей, расположенных на поверхности этой сферы; 3) размагничивающего поля $-N_m\mathbf{I}$ (N_m — фактор размагничивания эллипсоида) и 4) внешнего поля \mathbf{H}_e (все поля параллельны \mathbf{I}) [8]:

$$H = \left(\frac{4\pi}{3} - N_m\right)I + \tilde{H} + H_e. \quad (2)$$

Здесь

$$\tilde{H} = \mu \sum_{ikl} \frac{3 \cos^2 \alpha_{ikl} - 1}{\rho_{ikl}^3}, \quad (3)$$

ρ_{ikl} — расстояние между выбранным диполем, помещенным в центре лоренцевой сферы (начало координат), и диполем в позиции (ikl) , α_{ikl} — угол, который составляет соединяющая их линия с направлением \mathbf{e}_0 . Считается, что все диполи однонаправлены. Отказ от последнего допущения, как показано ниже, не меняет результирующей функции распределения магнитных полей.

Пусть система со случайным пространственным расположением диполей находится в состоянии, характеризуемом средней намагниченностью $\mathbf{I}\parallel\mathbf{e}_0$. Локальные магнитные поля $\tilde{\mathbf{H}}$ различны для разных диполей и могут быть охарактеризованы функцией распределения $F(j; \tilde{H})$, которая, вообще говоря, может зависеть от приведенной намагниченности $j = I/I_s$ ($I_s = \mu n$) системы, определяемой долей $\eta = (1+j)/2$ диполей, чьи средние моменты направлены вдоль намагниченности \mathbf{I} системы.

Функцию распределения $F(1; \tilde{H})$ локальных магнитных полей для случая, когда все диполи внутри сферы Лоренца параллельны друг другу, нетрудно найти в рамках простой модели. Рассмотрение начнем для более простого случая точечных диполей и применим для этого метод Маркова определения

¹⁾ Энергия взаимодействия однородно намагниченных сферических диполей (однодоменных сферических гранул) совпадает с энергией взаимодействия двух эквивалентных точечных диполей [7].

вероятности суммы большого числа случайных величин [9], согласно которому

$$F(1; \tilde{H}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Q(s) \exp(-is\tilde{H}) ds,$$

$$Q(s) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\int_{(\alpha)} \int_{\rho=0}^{\rho_{max}} \exp[ish(\rho, \alpha)] \tau(\rho, \alpha) d\alpha d\rho \right]^N, \quad (4)$$

где $h(\rho, \alpha) = \mu(3 \cos^2 \alpha - 1)/\rho^3$ — эффективное магнитное поле, которое создается точечным диполем с координатами ρ, α в начале координат (в рассматриваемом случае это — проекция поля диполя на его направление), $\tau(\rho, \alpha)$ — функция распределения этих координат, N — число диполей в сфере радиуса ρ_{max} , по которой проводится интегрирование. Если, далее, предположить, что 1) случайный характер расположения диполей не изменяет их средней концентрации n (т. е. $N \rightarrow 4\pi\rho_{max}^3 n/3$ при $\rho_{max} \rightarrow \infty$); 2) распределение углов α равномерно и 3) координаты ρ, α не коррелированы, то

$$\tau(\rho, \alpha) d\rho d\alpha = (4\pi\rho_{max}^3/3)^{-1} \rho^2 d\rho \cdot 2\pi \sin \alpha d\alpha. \quad (5)$$

Подставляя выражение (5) в (4), получаем

$$Q(s) = \exp[-nC(s)],$$

$$C(s) = 2\pi \int_{(\alpha)} \sin \alpha d\alpha \times \int_{\rho=0}^{\infty} \{1 - \exp[ish(\rho, \alpha)]\} \rho^2 d\rho. \quad (6)$$

При интегрировании по ρ нужно использовать приведенное выше выражение для $h(\rho, \alpha)$ и учесть, что

$$\int_{u=0}^{\infty} \frac{(1 - e^{iu}) du}{u^2} = \frac{\pi}{2}.$$

Тогда находим

$$nC(s) = 2 \left(\frac{\pi^2 \mu n s}{3} \right) \times \int_0^{\pi/2} \sin \alpha |3 \cos^2 \alpha - 1| d\alpha = sh_0, \quad (7)$$

где

$$h_0 = A\mu n \quad \left(A = 8\pi^2/9\sqrt{3} \approx 5.065 \right) \quad (8)$$

— характерное поле, приблизительно равное полю диполя, удаленного от начала координат на расстояние порядка среднего расстояния $n^{-1/3}$ между диполями, а множитель 2 в (7) учитывает наличие двух областей, эквивалентных интервалу углов $0 < \alpha < \pi/2$.

Для функции распределения $F(1; \tilde{H})$ окончательно находим

$$F(1; \tilde{H}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(|\tilde{H}|s) \exp(-|s|h_0) ds = \frac{1}{\pi} \left(\frac{h_0}{\tilde{H}^2 + h_0^2} \right). \quad (9)$$

Это — лоренцево распределение шириной h_0 , центрированное на среднее поле $\langle \tilde{H} \rangle = 0$. Полученный результат легко понять, полагая, что сильные поля H создаются в основном ближайшими соседями. Закон $w(\rho)$ распределения расстояний ρ до ближайшего соседа дается выражением [9]

$$w_\rho(\rho) = 4\pi\rho^2 n \exp(-4\pi\rho^3 n/3) \propto \rho^2, \quad n\rho^3 \ll 1,$$

в то время как создаваемое им поле $\tilde{H} \propto 1/\rho^3$. Отсюда следует выражение

$$F(\tilde{H}) = w_\rho(\rho(\tilde{H})) \left| \frac{d\rho}{d\tilde{H}} \right| \propto \frac{1}{\tilde{H}^2},$$

которое правильно описывает «крылья» лоренцева распределения в области сильных полей. Тот факт, что распределение (9) дает $\langle \tilde{H}^2 \rangle = \infty$, связан, очевидно, с предположением о возможности сколь угодно малого расстояния между диполями. Отклонений от этого распределения следует ожидать при полях $\tilde{H} > \mu/d^3$, где d — минимально возможное расстояние между диполями (совпадающее с их диаметром).

Замечательное и заранее не очевидное свойство полученного распределения состоит в том, что оно предсказывает одинаковые вероятности полей \tilde{H} разного знака²⁾. Как показано ниже, подобный симметричный разброс лоренцевых полей «мешает» появлению магнитного упорядочения в рассматриваемой системе.

Хотя распределение (9) получено для случайной системы, в которой направления магнитных моментов всех диполей совпадают, очевидно, что отмеченное свойство сохраняется и при любом случайном

²⁾ Формально это связано с конкретным видом угловой зависимости поля точечного диполя, $h(\rho, \alpha) \propto (3 \cos^2 \alpha - 1)$, которая вместе с угловой частью распределения $\tau(\rho, \alpha) \propto \sin \alpha$ обеспечивает равенство «угловых факторов» для областей $3 \cos^2 \alpha - 1 < 0$ и $3 \cos^2 \alpha - 1 > 0$, соответствующих отрицательным и положительным значениям поля \tilde{H} .

распределении этих направлений. Иными словами, появление магнитного порядка в случайной системе диполей никак не отражается на виде функции распределения лоренцева поля, т. е. $F(j; \tilde{H}) \equiv F(1; \tilde{H})$.

Начнем наше рассмотрение со случая, когда внешнее поле отсутствует ($H_e = 0$) и образец имеет форму длинного стержня ($N_m = 0$). Покажем, что в рассматриваемой случайной системе точечных изинговских магнитных моментов не может быть магнитного упорядочения. Намагниченность системы есть $\mathbf{I} = n\langle\boldsymbol{\mu}_i\rangle$, где средний магнитный момент $\langle\boldsymbol{\mu}_i\rangle$ должен вычисляться с учетом разброса лоренцевых полей \tilde{H} путем очевидного обобщения соотношения (1), относящегося к регулярной системе:

$$I = n\langle\mu_i\rangle = \mu n \int_{-\infty}^{\infty} \text{th} \left[\frac{\mu(4\pi I/3 + \tilde{H})}{kT} \right] F(j; \tilde{H}) d\tilde{H}. \quad (10)$$

Используя выражение (9) для функции распределения $F(1; \tilde{H}) \equiv F(j; \tilde{H})$, получаем уравнение, обобщающее стандартное уравнение среднего поля:

$$j = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{th} \left[\frac{nd^3}{\Theta} \left(Au + \frac{4\pi}{3} j \right) \right] \frac{du}{1+u^2} \equiv -\frac{A}{\pi\Theta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{arctg} u du}{\text{ch}^2 \left[\frac{nd^3}{\Theta} \left(Au + \frac{4\pi}{3} j \right) \right]}, \quad (11)$$

где $\Theta = kTd^3/\mu^2$ — приведенная температура (равная отношению тепловой энергии к характерной энергии магнитного взаимодействия соседних диполей). Парамагнитное состояние $j = 0$, очевидно, является решением этого уравнения. Других решений, как показывает исследование, оно не имеет³⁾, что отвечает отсутствию ферромагнитного упорядочения в случайной системе точечных изинговских диполей. Этот вывод совпадает с результатом работы [10], согласно которому система могла бы стать ферромагнитной лишь при достаточно высокой концентрации диполей⁴⁾ $nd^3 > 0.300$. В нашей модели до сих пор было принято $d = 0$ (точечные, а не сферические диполи), поэтому концентрация диполей всегда «мала».

³⁾ При $\Theta \rightarrow 0$ правая часть уравнения (11) асимптотически приближается к $(2/\pi) \text{arctg}(4\pi j/3A) < 8j/3A = 0.526j < j$.

⁴⁾ В [10] критерий появления спонтанной намагниченности в случайной системе жестких изинговских сферических диполей диаметра d записан в виде $(\pi/6)nd^3 > 0.157$. Минимальное расстояние между центрами диполей в этой системе равно d , что и дает приведенное в тексте условие $nd^3 > 0.300$.

Невозможность неограниченного сближения диполей приводит к «обрезанию» значений магнитного поля сверху величиной $\tilde{H}_{max} \sim \mu/d^3$. Поэтому простой способ перехода к сферическим диполям в рамках нашей модели состоит в обрезании «крыльев» функции распределения (9), соответствующих полям $|\tilde{H}| > \tilde{H}_{max} = \mu/d^3$ (количественное подтверждение справедливости такой аппроксимации функции распределения $F(1; \tilde{H})$ дано выше):

$$F(1; \tilde{H}) = \begin{cases} \left[2 \text{arctg} \left(\frac{\tilde{H}_{max}}{h_0} \right) \right]^{-1} \left(\frac{h_0}{h_0^2 + \tilde{H}^2} \right), & |\tilde{H}| \leq \tilde{H}_{max}, \\ 0, & |\tilde{H}| > \tilde{H}_{max}. \end{cases} \quad (12)$$

В этом случае вместо (11) получаем следующее уравнение среднего поля:

$$j = \frac{1}{2 \text{arctg}(\tilde{H}_{max}/h_0)} \times \int_{-\tilde{H}_{max}/h_0}^{\tilde{H}_{max}/h_0} \text{th} \left[\frac{nd^3}{\Theta} \left(Au + \frac{4\pi}{3} j \right) \right] \frac{du}{1+u^2}. \quad (13)$$

Исследование показывает, что у этого уравнения появляется второй (ненулевой) корень, соответствующий спонтанной намагниченности системы, если $\tilde{H}_{max}/h_0 < 1.08$ (при нулевой температуре). Найденное условие можно записать в виде критерия для (необходимой для возникновения спонтанной намагниченности) концентрации сферических диполей: $nd^3 > 0.183$. Для обеспечения ферромагнитного упорядочения при $T > 0$ обрезание функции распределения $F(1; \tilde{H})$ при повышении температуры должно быть все более и более радикальным, что при постоянной концентрации диполей можно обеспечить лишь увеличением минимального расстояния между ними. Однако при достаточно высокой температуре ($\Theta \gtrsim 4.2$) система всегда остается парамагнитной. Соответствующие температурные зависимости спонтанной намагниченности и пороговых значений nd^3 и \tilde{H}_{max} приведены соответственно на рис. 1 и 2.

Намагниченность рассматриваемой системы в парамагнитном состоянии зависит от величины внешнего магнитного поля H_e и размагничивающего поля $-N_m I$. Для того чтобы найти ее, достаточно в уравнении (10) провести замену $4\pi I/3 \rightarrow (4\pi/3 - N_m)I + H_e$, после чего уравнение (13) приобретает вид

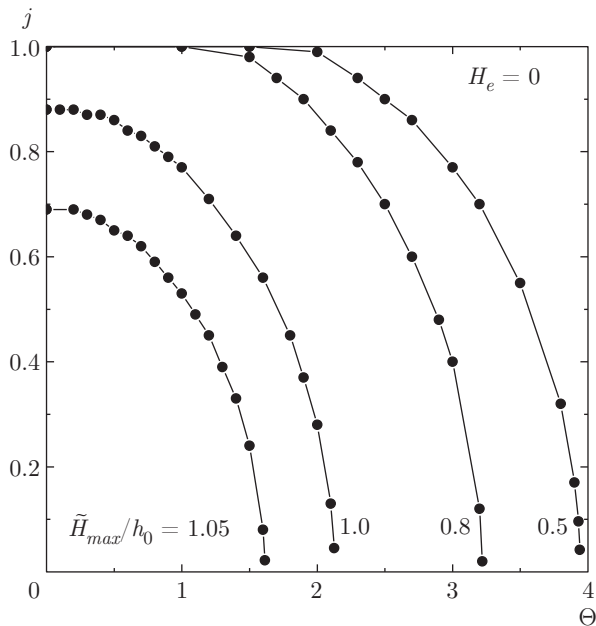


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности j системы в системе с обрезанным сверху распределением случайных полей при различных значениях параметра обрезания

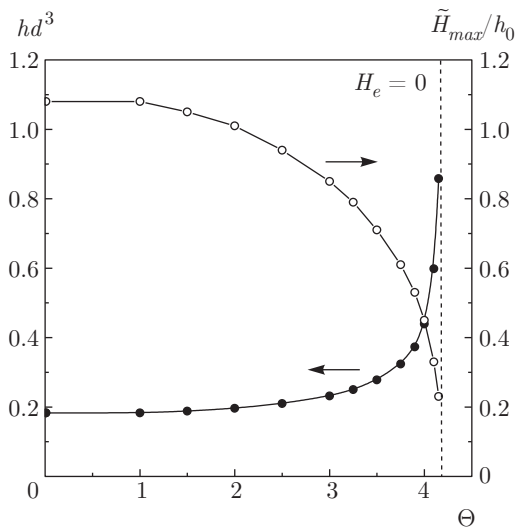


Рис. 2. Температурные зависимости порогового значения параметра nd^3 , при котором в системе случайных изинговских диполей возникает спонтанный магнитный момент, и соответствующего ему максимального значения $\tilde{H}_{max} = \mu/d^3$ случайного поля \tilde{H}

$$j = \frac{1}{2 \operatorname{arctg}(\tilde{H}_{max}/h_0)} \times \int_{-\tilde{H}_{max}/h_0}^{\tilde{H}_{max}/h_0} \operatorname{th} \left\{ \frac{nd^3}{\Theta} \left[Au + \left(\frac{4\pi}{3} - N_m \right) j + h_e \right] \right\} \times \frac{du}{1 + u^2}, \quad (14)$$

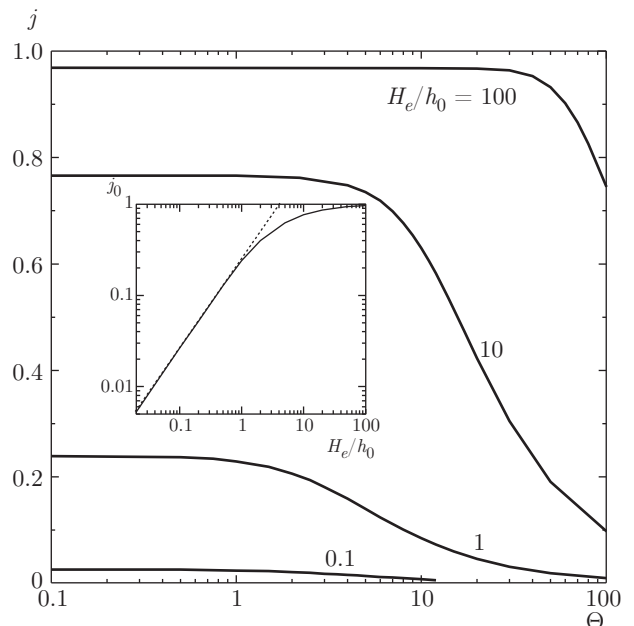


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности j системы в парамагнитном состоянии при различных значениях внешнего магнитного поля H_e . На вставке — полевая зависимость этой намагниченности при температуре $T = 0$ (пунктирная прямая — линейная зависимость $j_0 = 0.265H_e$)

где $h_e = H_e/\mu n_0$.

Решение получаемого таким образом уравнения описывает температурную зависимость намагниченности системы во внешнем магнитном поле. Серия таких зависимостей для разных магнитных полей при $N_m = 0$ представлена на рис. 3. Как и следовало ожидать, эти зависимости весьма далеки от ланжевеновской, согласно которой в насыщении (при низких температурах) намагниченность $I = I_s$, т. е. $j = 1$. Как видно из рис. 3, насыщению намагниченности случайной системы всегда отвечает значение $j = j_0 < 1$. Полевая зависимость низкотемпературной намагниченности $j_0(h_e)$ приведена на вставке к рис. 3.

3. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ — ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ И УЧЕТ КОНЕЧНОГО РАЗМЕРА МАГНИТНЫХ ГРАНУЛ

Характер магнитного «поведения» случайных систем точечных изинговских диполей, как видно, в значительной мере определяется функцией распределения $F(1; \tilde{H})$ локальных магнитных полей.

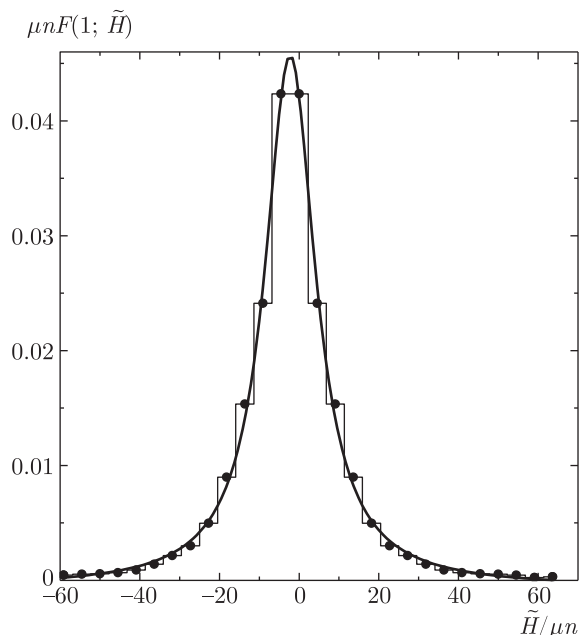


Рис. 4. Функция распределения $F(1; \tilde{H})$ для случайной системы точечных изинговских диполей. Сплошная кривая — лоренцева аппроксимация

В связи с этим желательно получить дополнительное подтверждение правильности той теоретической схемы, которая была использована для ее определения. Поэтому, кроме вывода аналитического соотношения (9) и обрезанного выражения для функции $F(1; \tilde{H})$, было проведено численное моделирование случайной системы точечных изинговских диполей.

Система создавалась путем равномерного случайного размещения диполей в сфере (общее число диполей $5 \cdot 10^3$ или $4 \cdot 10^4$), после чего рассчитывалось магнитное поле \tilde{H} в центре этой сферы.

Функция $F(1; \tilde{H})$ находилась путем перебора большого числа (около 10^4) реализаций такой системы. Найденная таким образом функция распределения приведена на рис. 4. Видно, что ее форма действительно близка к лоренцевой (сплошная кривая). Такой результат, как указывалось выше, связан с игнорированием конечного размера магнитных гранул, приводящего к невозможности их неограниченного сближения, при котором магнитное поле взаимодействия гранул могло бы стать бесконечно большим. Формально для перехода к такой более реалистичной ситуации в первом приближении достаточно в пространственном интеграле (6) заменить нижний нулевой предел интегрирования $\rho = 0$ конечным пределом $\rho = d$.

4. МАГНИТОУПРУГАЯ ЭНЕРГИЯ КОМПОЗИТА

В условиях простого растяжения или сжатия (со спонтанной или принудительной деформацией ε) появляются три вклада в потенциальную энергию рассматриваемой системы: 1) энергия $W_{magn}(\varepsilon)$ взаимодействия магнитных моментов наногранул с эффективным магнитным полем (внешним и собственным полем гранул); 2) упругая энергия деформации матрицы $W_{elast}(\varepsilon) = vE\varepsilon^2/2$ (здесь $v \sim 1 - n_0d^3$ — формфактор, учитывающий объемную долю материала матрицы с модулем Юнга E); 3) половина работы внешней силы $W_P(\varepsilon) = -P\varepsilon/2$ (вторая половина работы расходуется на вязкое трение в матрице и, в конце концов, переходит в тепло) [11]. Здесь P — давление, ε — относительная деформация композита (магнитные гранулы считаются недеформируемыми).

Хотя при одноосном сжатии материалов с коэффициентом Пуассона $\nu \approx 1/2$ объем матрицы, а значит, и концентрации магнитных частиц остаются почти неизменными, форма сжимаемого образца может существенно измениться. Это имеет два последствия: 1) меняется размагничивающий фактор, а вместе с ним и магнитная энергия, что, как показано ниже, способствует появлению фазовых переходов; 2) первоначально изотропная система превращается в анизотропную (условно — кубическая решетка магнитных гранул переходит в тетрагональную, у которой постоянная решетки вдоль направления сжатия меньше, чем в поперечном направлении).

Известно, что критерий магнитного упорядочения системы дипольно взаимодействующих гранул сильно зависит от анизотропии решетки [12–14]. Поэтому даже в несжимаемом образце с неизменной концентрацией магнитных гранул возможны фазовые магнитные переходы (приводящие, в конечном счете, к структурным переходам).

Формально появление анизотропии пространственного распределения магнитных гранул учитывается изменением их эффективной концентрации [12, 13]. Последняя определяется соотношением $n(\varepsilon) \sim n_0(1 - \varepsilon)$, которое, очевидно, справедливо также и для реальной концентрации магнитных гранул в материалах с малым коэффициентом Пуассона.

Для магнитной энергии имеем

$$\begin{aligned}
 W_{magn} &= -n\langle \mu H \rangle = -n[-\eta\mu + (1 - \eta)\mu] \times \\
 &\quad \times [(4\pi/3 - N_m)I + H_e] = \\
 &= -\mu^2 n_0^2 [(1 - \varepsilon)^2 j^2 (4\pi/3 - N_m) + (1 - \varepsilon) j h_e]. \quad (15)
 \end{aligned}$$

Полная энергия деформируемого композита есть

$$w(\varepsilon) = \frac{1}{vE}(W_{magn} + W_{elast} + W_P) = -\chi \left[(1 - \varepsilon)^2 j^2 \left(1 - \frac{3N_m}{4\pi} \right) + \frac{3}{4\pi}(1 - \varepsilon)jh_e \right] + \frac{1}{2}\varepsilon^2 - p\varepsilon, \quad (16)$$

где

$$\chi = \frac{4\pi}{3} \frac{\mu^2 n_0^2}{vE} \quad (17)$$

— параметр, определяющий магнитоупругие свойства композита, $p = (2/vE)P$ — приведенное давление, $j = j(\varepsilon)$ — относительная намагниченность, определяемая решением уравнения (13), в котором $h_0 = A\mu n(\varepsilon)$, $n(\varepsilon) = n_0(1 - \varepsilon)$. Первое слагаемое в квадратных скобках соответствует взаимодействию магнитных гранул друг с другом, а второе — их взаимодействию с внешним магнитным полем.

5. МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА

Исследование магнитоупругих свойств композита сводится теперь к определению равновесного состояния, отвечающего абсолютному минимуму его потенциальной энергии (15). Изменение какого-либо внешнего параметра (температуры или магнитного поля), приводящее к понижению энергии системы, соответствует переходу в новое равновесное состояние (с меньшей энергией).

Начнем с изучения температурных зависимостей намагниченности и деформации композита в отсутствие давления, а также внешнего и размагничивающего полей. Для этого в соотношениях (13), (15) достаточно положить $p = h_e = N_m = 0$ и найти соответствующие деформационные зависимости $w(\varepsilon)$ полной энергии системы для различных температур (на рис. 5 для примера представлены типичные зависимости такого рода при $\chi = 0.1$, $n_0 d^3 = 0.4$). Минимумы этих зависимостей соответствуют равновесным (для данной температуры) состояниям и определяют равновесные значения намагниченности $j(\Theta)$ и деформации $\varepsilon(\Theta)$. Температурные зависимости последних (для тех же значений χ и $n_0 d^3$) приведены на нижней вставке рис. 5. При понижении температуры скачкообразно возникает самопроизвольная намагниченность композита (в виде длинного цилиндра, обеспечивающего условие $N_m = 0$), сопровождаемая столь же скачкообразным сокращением ($\varepsilon < 0$) его длины. Фактически, это — структурный фазовый переход. При

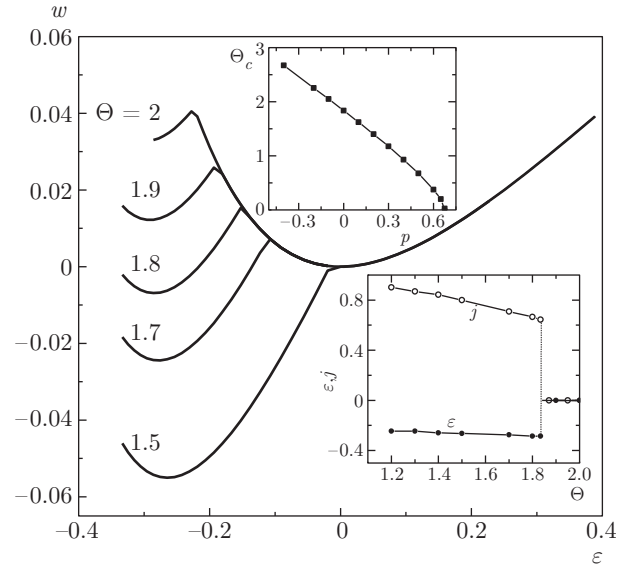


Рис. 5. Деформационные зависимости $w(\varepsilon)$ полной энергии системы для различных температур при $\chi = 0.1$, $n_0 d^3 = 0.4$. Нижняя вставка — температурные зависимости равновесных значений намагниченности $j(\Theta)$ и деформации $\varepsilon(\Theta)$; верхняя — зависимость температуры структурного фазового перехода от внешнего давления

дальнейшем понижении температуры намагниченность системы возрастает (и стремится к единице), а деформация медленно уменьшается по абсолютной величине до значения $\varepsilon = -2\chi/(1 - 2\chi)$. При повышении температуры процесс идет в обратном направлении, и композит восстанавливает свой размер. Это — типичное поведение материала с памятью формы. На верхней вставке рис. 5 представлена зависимость температуры Θ_c рассматриваемого фазового перехода от внешнего давления.

Перейдем теперь к изменению свойств композита (по-прежнему в виде длинного стержня и в нулевом внешнем поле) под действием внешнего давления, вызывающего его сжатие ($p < 0$, $\varepsilon < 0$). В этом случае нужно найти условия, соответствующие минимумам деформационных зависимостей $w(\varepsilon)$ энергии для различных давлений p , но при постоянной температуре. Типичные зависимости такого рода приведены на рис. 6 для набора параметров $\chi = 0.05$, $n_0 d^3 = 0.35$, $\Theta = 1.8$. Найденные для этого случая зависимости деформации и намагниченности от давления показаны на вставке. При малых давлениях в соответствии с законом Гука $\varepsilon = p$ наблюдается линейная зависимость $\varepsilon(p)$, которая нарушается при деформации, достаточной для скачкообразного появления намагниченности. Одновременно с этим возникает и скачок деформации (в данном случае

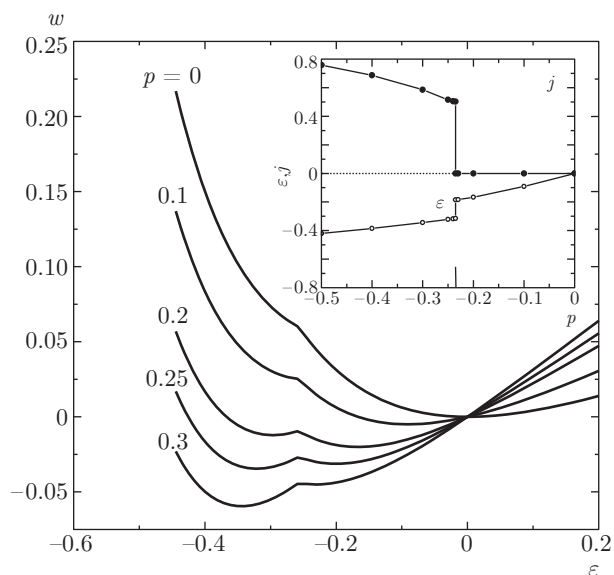


Рис. 6. Деформационные зависимости $w(\epsilon)$ полной энергии системы при постоянной температуре для различных давлений p при $\chi = 0.05$, $n_0 d^3 = 0.35$, $\Theta = 1.8$. На вставке — зависимости равновесных значений деформации и намагниченности от давления

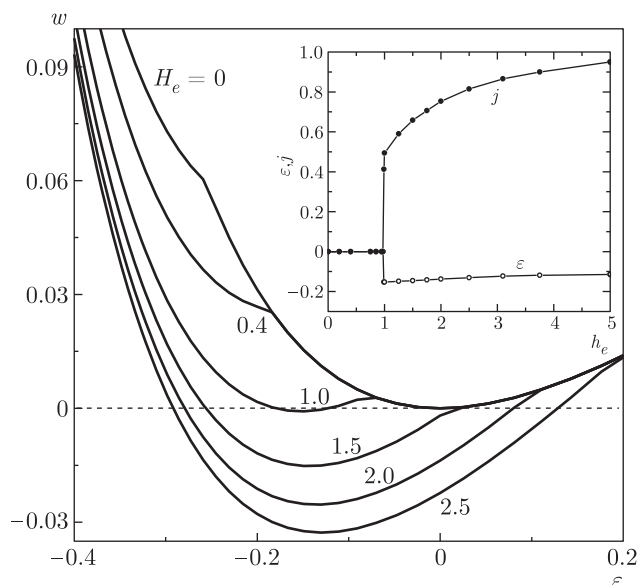


Рис. 8. Деформационные зависимости $w(\epsilon)$ полной энергии системы от деформации в магнитном поле в отсутствие внешнего механического напряжения при $\chi = 0.05$, $n_0 d^3 = 0.35$, $\Theta = 1.8$, $p = 0$. На вставке — магнитолевые зависимости равновесных значений намагниченности $j(\Theta)$ и деформации $\epsilon(\Theta)$

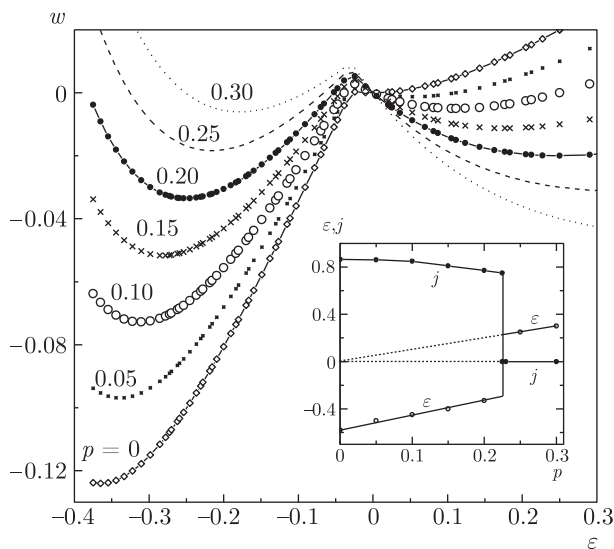


Рис. 7. Деформационные зависимости полной энергии системы при $\chi = 0.15$, $n_0 d^3 = 0.5$, $\Theta = 2$, $h_e = 0$. На вставке — деформационные зависимости равновесных значений намагниченности $j(\Theta)$ и деформации $\epsilon(\Theta)$

при $|\epsilon| > 0.235$). При дальнейшем повышении давления намагниченность и деформация монотонно растут.

Существенных отклонений от закона Гука можно ожидать также при растяжении композита

та ($p > 0$, $\epsilon > 0$), если последний в отсутствие внешнего механического нагружения обладает намагниченностью и находится в предварительно напряженном (сжатом) состоянии (для этого необходимы более высокие значения параметров χ и $n_0 d^3$). Соответствующие зависимости энергии системы от деформации приведены на рис. 7 для набора параметров $\chi = 0.15$, $n_0 d^3 = 0.5$, $\Theta = 2$, $h_e = 0$. Они описывают скачок деформации (резкий переход от сжатого к растянутому состоянию) при некотором растягивающем напряжении p , который соответствует скачкообразной же потере намагниченности (см. вставку к рис. 7).

Значительно влияет на свойства композита внешнее магнитное поле, пороговым образом приводящее к его деформации (сжатию) и намагничиванию. Деформационные зависимости энергии системы от деформации в отсутствие внешнего магнитного поля приведены на рис. 8 для набора параметров $\chi = 0.05$, $n_0 d^3 = 0.35$, $\Theta = 1.8$, $p = 0$. На вставке показано, как деформируется и намагничивается система под действием внешнего магнитного поля. Параметры ϵ и j обратимы, и мы имеем в данном случае материал с памятью формы, управляемой не температурой, а магнитным полем.

Еще один вариант проявления магнитоупругости рассматриваемой системы связан с изменением размагничивающего фактора, которым сопровождается изменение формы нагружаемого образца. Наиболее ярко этот механизм должен проявляться для образца с исходной сферической формой, когда изначально $N_m = 4\pi/3$ и размагничивающее поле полностью компенсирует поле лоренцевой сферы. При этом первое слагаемое в выражении (15) для полной энергии в исходном состоянии равно нулю и становится отличным от нуля при деформации образца. Например, при одноосном сжатии первоначально сферический образец принимает форму сфероида с коэффициентом размагничивания

$$\frac{N_m}{4\pi} = \frac{1}{1-\gamma^2} \left(1 - \frac{\gamma}{\sqrt{1-\gamma^2}} \arccos \gamma \right),$$

где $\gamma < 1$ — отношение короткой и длинной осей сфероида. Для $\gamma \approx 1$ имеем

$$\frac{3N_m}{4\pi} \approx \frac{1}{1+\gamma} - \frac{\gamma}{6} \approx 1 + \frac{15\delta}{12},$$

где $\delta \equiv 1 - \gamma$. Но отклонение от сферичности есть $1 - \gamma \sim -\varepsilon$, так что

$$\frac{3N_m}{4\pi} - 1 \sim -\varepsilon.$$

Это — нужная нам связь размагничивающего фактора с деформацией, которую и следует использовать в рассматриваемом случае при записи уравнения среднего поля (13) и выражения (15) для полной энергии. При $H_e = 0$ они принимают теперь следующий вид:

$$j = \frac{1}{2 \arctg(\tilde{H}_{max}/h_0)} \times \int_{-\tilde{H}_{max}/h_0}^{\tilde{H}_{max}/h_0} \text{th} \left[\frac{nd^3}{\Theta} \left(Au - \frac{4\pi}{3} \varepsilon j \right) \right] \frac{du}{1+u^2}, \quad (18)$$

где $\tilde{H}_{max}/h_0 = (An_0d^3)^{-1}$, и

$$w(\varepsilon) = -\chi [(1-\varepsilon)^2 \varepsilon j^2] + \frac{1}{2} \varepsilon^2 - p\varepsilon. \quad (19)$$

Из этих уравнений следуют приведенные на рис. 9 деформационные зависимости $w(\varepsilon)$ энергии для различных давлений $p < 0$, соответствующих его сжатию образца. Из них следует, что при некотором достаточно большом сжатии (для выбранного набора параметров, при $\varepsilon \approx -0.4$) система резко «упрочняется» (переходит в режим, в котором $d\varepsilon/dp \ll 1$)

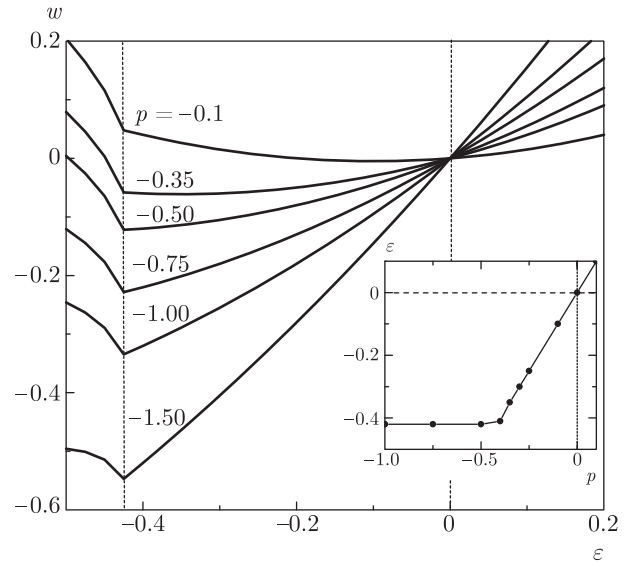


Рис. 9. Деформационные зависимости $w(\varepsilon)$ полной энергии исходно сферического образца для различных давлений, соответствующих его сжатию, при $\chi = 0.15$, $n_0d^3 = 0.4$, $\Theta = 0.5$. На вставке — зависимость равновесной деформации от давления

и размер композитного образца вдоль направления действия силы практически перестает зависеть от давления (см. вставку к рис. 9). Это связано с тем, что в образце с большим размагничивающим фактором ($N_m > 4\pi/3$) появляющееся при сжатии (в точках излома зависимостей $w(\varepsilon)$) намагниченное состояние энергетически невыгодно. Конечно, при дальнейшем повышении давления закон Гука должен восстановиться, но этот режим лежит уже вне пределов применимости нашего приближения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для того чтобы показать реалистичность значений параметров модели, для которых предпринятые расчеты предсказывают описанные выше эффекты, мы проведем численную оценку этих параметров для реальных эластомерных композитов. Пусть гранулы диаметром d образуют ОЦК-решетку со стороной куба a . «Зазор» между поверхностями гранул равен $\Delta = \sqrt{3}a/2 - d$, так что допустимы лишь значения $a > 2d/\sqrt{3}$, обеспечивающие $\Delta > 0$. Концентрация гранул $n_0 = 2/a^3$, а фигурирующий в уравнениях параметр упаковки $n_0d^3 = 2(d/a)^3$. Для $\Delta = d/2$ (что соответствует объемной доле гранул $(\pi/3)(d/a)^3 \approx 0.2$) находим $n_0d^3 \approx 0.4$ — значение, которое использовалось нами в численных расчетах.

Оценим еще введенный выше магнитоупругий параметр χ (см. (17)), который для выбранного значения $\Delta = d/2$ можно записать в виде $\chi = 4(\pi/9)^3 I_s^2 / vE$. Полагая $I_s = 10^3$ Гс, $E = 10^6$ дн/см², $v = 0.5$, получаем $\chi \approx 0.3$ — типичное значение, которое мы и использовали в численных расчетах.

Заметим также, что существуют материалы — так называемые слабосшитые полимерные гидрогели (ажурные полимерные губки на основе, например, акриламида или акриловой кислоты), у которых модуль Юнга равен $E \sim 10\text{--}10^2$ Па [15], что на 4–5 порядков меньше, чем для обычных магнитоэластиков, и вполне может обеспечить проявление указанных в статье эффектов.

Все предсказанные явления связаны с возникновением магнитного упорядочения в системе взаимодействующих магнитных гранул. Для того чтобы наблюдать эти эффекты при комнатной температуре T_0 , соответствующая тепловая энергия должна быть меньше энергии диполь-дипольного межгранульного взаимодействия: $kT_0 \lesssim \mu^2/d^3 \sim I_s^2 d^3$, что накладывает ограничение снизу на размер гранул: $d \gtrsim (kT_0/I_s^2)^{1/3} \approx 2$ нм (для принятой намагниченности насыщения материала гранул $I_s = 10^3$ Гс). С другой стороны, в нашей модели гранулы суперпарамагнитны, что реализуется, только если они достаточно малы ($d \lesssim 10$ нм [16]). Полагая $d = 3$ нм, находим $\Theta_0 \equiv kT_0 d^3 / \mu^2 \sim 1$. Именно поэтому мы проводили все наши расчеты для температур $\Theta \sim 1$.

Таким образом, представляется, что предсказанные явления вполне наблюдаемы. Среди них особый интерес могут представлять описанные эффекты памяти формы, управляемые как температурой, так и магнитным полем. Отметим также, что кроме рассмотренных в настоящей работе магнитоупругих свойств эластомеров очень интересны и их транспортные свойства [17, 18] (магнитосопротивление, эффект Холла), которые в определенных условиях определяются межгранульным туннелированием электронов, экспоненциально сильно зависящим от деформации. Это обстоятельство создает перспективу использования подобных материалов в качестве сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-29-01267).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilágyi, and M. Zrínyi, *Adv. Polym. Sci.* **206**, 137 (2007).
2. X. Guan, X. Dong, and J. Ou, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 158 (2008).
3. Ю. Л. Райхер, О. В. Столбов, *Вычисл. мех. сплош. сред* **2(2)**, 85 (2009).
4. A. P. Safronov, T. V. Terziyan, A. S. Istomina, and I. V. Beketov, *Polym. Sci. A* **54**, 26 (2012).
5. X. Zhang, S. Peng, W. Wen, and W. Li, *Smart Mater. Struct.* **17**, 045001 (2008).
6. Е. З. Мейлихов, *ЖЭТФ* **124**, 650 (2003).
7. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York (1999).
8. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
9. S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
10. H. Zhang and M. Widom, *Phys. Rev. B* **51**, 8951 (1995).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
12. H. Mueller, *Phys. Rev.* **47**, 947 (1935).
13. H. Mueller, *Phys. Rev.* **50**, 547 (1936).
14. J. M. Luttinger and L. Tisza, *Phys. Rev.* **70**, 954 (1946).
15. O. Okay, General Properties of Hydrogels, in: *Hydrogel Sensors and Actuators*, Vol. 6 of the Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, pp. 1–14, Springer (2009).
16. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
17. Е. З. Мейлихов, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 579 (1990).
18. Е. З. Мейлихов, *ФТТ* **43**, 1181 (2001).