СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЯГКИХ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

П.В. Меленев^{1,2}, В.Н. Ковров¹, Ю.Л. Райхер^{1,2}, В.В. Русаков^{1,2}, Г.В. Степанов³, Л.С. Полыгалова², Е.Ю. Крамаренко⁴

¹Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Российская Федерация ²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Российская Федерация ³Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Российская Федерация ⁴Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Российская Федерация

Обсуждается эффект индуцированной пластичности (магнитной памяти формы), присущий полимерным композитам, наполненным многодоменными микрочастицами ферромагнетика. Такой мягкий магнитный эластомер (ММЭ) намагничивается, а частицы приобретают магнитные моменты только при наложении внешнего поля. «Включение» магнитного взаимодействия частиц существенно изменяет структуру ММЭ, поскольку межчастичные магнитные силы намного превосходят высокоэластические силы, связывающие частицы с полимерной матрицей. В материале образуется система кластеров, которая создаёт внутренний механизм сухого трения и тем самым сообщает композиту макроскопическую пластичность. Индуцированное структурирование, а с ним и пластичность исчезают после выключения внешнего поля. В этих условиях упругие силы не испытывают сопротивления и возвращают частицы в положения, которые они занимали до намагничивания: образец из ММЭ «вспоминает» свою начальную форму. Для моделирования упруго-пластического поведения намагниченного ММЭ предложена структурно-механическая модель, которая создеях упругие элементы и узлы, имитирующие сухое трение (элементы Сен-Венана). Модель обоснована с помощью из ММЭ в различных полях. Из сопоставления данных измерений получены оценки параметров структурно-механической модели и показано, что она удовлетворительно справляется с описанием механического отклика намагниченных ММЭ.

Ключевые слова: магнитоактивные эластомеры, магнитореологические полимеры, магнитоиндуцированная пластичность, упругопластичность, реологическое поведение, магнитная память формы

STRUCTURE-MECHANICAL MODEL FOR PLASTO-ELASTIC BEHAVIOR OF SOFT MAGNETIC ELASTOMERS

P.V. Melenev^{1,2}, V.N. Kovrov¹, Yu.L. Raikher^{1,2}, V.V. Rusakov^{1,2}, G.V. Stepanov³, L.S. Polygalova² and E.Yu. Kramarenko⁴

¹Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation ²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation ³State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russian Federation ⁴Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian federation

The effect of field-induced plasticity (magnetic shape memory) displayed by polymer composites filled with multi-domain ferromagnetic microparticles is discussed. Such a soft magnetic elastomer (SME) magnetizes, that is, the filler particles acquire magnetic moments only upon application of an external magnetic field. 'Switching-on' of interparticle magnetic interactions essentially affects the internal structure of SMEs since the magnetic forces by far exceed the high-elasticity ones due to attachment of the particles to the polymer matrix. According to the hypothesis, in a SME there self-organizes a network of clusters that gives birth to the effect of internal dry friction and by that imparts plasticity to the composite. Field-induced structuring, together with plasticity, disappears as soon as the external field is turned off. Under these conditions, elastic forces no longer experience any resistance and move the particles back to their initial spatial positions: the sample 'recalls' its initial shape. To account for the above-described plasto-elastic behavior of a magnetized SME, a structure-mechanical model (scheme) is proposed, which comprises the elastic elements (springs) and the entities (Saint-Venant elements) mimicking the dry-friction effect. The elements of the model are heuristically identified with two networks. One of them is related to the polymer matrix as itself, while another resembles the particle clusters formed due to the field-induced magnetic interactions. Both networks are interwoven and may deform only affinely. On the basis of the model, the tensile deformation cycles obtained in experiments on the two types of SMEs made of weakly-linked silicone rubber filled with carbonyl iron microparticles are interpreted. The tested SMEs differ by the dispersity of the filler. The samples of the first type contain only 'fine' iron particles with the size of 2-5 microns, while in the SME of the second type the filler consists of equal (by weight) amounts of 'fine' and 'coarse' (~70 microns) particles. The cycles measured under a number of external fields are presented. By fitting experimental data, the parameters of the theoretical scheme are evaluated, and their dependence on the applied field strength is determined. For the field dependencies of the scheme parameters of the isotropic SMEs examined here, the expressions borrowed from the phenomenology of textured SMEs are taken and tested, proving their applicability for this case.

Key words: magnetoactive elastomers, magnetorheological polymers, magnetic field induced plasticity, elasto-plasticity, rheological behavior, magnetic shape memory

1. Введение

Важный класс современных функциональных материалов составляют магнитореологические эластомеры — композиты, чьи механические характеристики существенно зависят от приложенного

магнитного поля [1–6]. Эта уникальная особенность обеспечивает широкую перспективу использования магнитореологических эластомеров в машино- и приборостроении, в биологии и медицине [7–12]. Внутри этого класса материалов мягкие магнитные эластомеры (ММЭ) составляют отдельное семейство, представители которого отличаются гигантской величиной магнитомеханических эффектов. Типичным примером служит слабо сшитый силиконовый каучук, наполненный микрозёрнами карбонильного железа, которое иногда квазимонодисперсно (2–5 мкм), а иногда содержит соизмеримые количества нескольких существенно различных по размеру фракций [3, 6, 13, 14]. В зависимости от степени полимеризации модуль упругости ММЭ по порядку величины составляет 10–100 кПа.

Поскольку ММЭ получают полимеризацией взвеси магнитных частиц в олигомере, которая в исходном состоянии является жидкой, то структура композита зависит от того, было ли включено при полимеризации магнитное поле. В материалах, изготовленных в отсутствие поля, пространственное распределение частиц в целом однородно. Напротив, образцы, сформированные во внешнем поле, обладают отчётливо выраженной анизотропией структуры. Как правило, это цепочечные агрегаты (кластеры), вытянутые в направлении поля [4, 5, 14]. Форму кластеров задаёт пондеромоторное взаимодействие магнитомягких частиц наполнителя, которое возникает при их намагничивании. Таким отличие от заранее текстурированного материала, где система образом в кластеров «вморожена» [4, 5, 14], изотропный ММЭ структурируется обратимо, и его наведённая анизотропия пропадает, как только исчезает создающий её внешний фактор.

В настоящей работе, оставляя в стороне текстурированные материалы, рассмотрим изотропные ММЭ с концентрацией ферромагнитного наполнителя до 30 масс.%, для которых намагниченность насыщения составляет 100 кА/м и выше, а собственное удлинение (стрикция) цилиндрических образцов в однородном магнитном поле порядка 150 кА/м может достигать 10% [3–6, 13, 14]. Подчеркнём, что большинство известных авторам настоящей работы публикаций по магнитореологическим эластомерам посвящено значительно более жёстким материалам с модулями Юнга в несколько сотен и тысяч кПа, см. например [7–10].

Около десяти лет назад у ММЭ была обнаружена ещё одна необычная способность [15]: в ответ на приложенное поле они качественно меняют свою реологию. Если в отсутствие поля такие образцы деформируются линейно-упруго и практически обратимо, то даже после полного снятия механического напряжения они, находясь под действием поля, сохраняют значительную часть накопленной деформации. Причём величина остаточной деформации тем больше, чем сильнее приложенное поле [15]. Это состояние сохраняется до тех пор, пока магнитное поле остаётся включённым. После его выключения образец восстанавливает (вспоминает) свою первоначальную форму и свойства. Фундаментальной причиной указанного эффекта, названного магнитоиндуцируемой пластичностью или *магнитной памятью формы*, является, по всем признакам, перестройка пространственной структуры наполнителя.

Цель настоящей работы — показать, что наиболее важные свойства мягкого магнитного эластомера могут быть описаны при помощи достаточно простой структурно-механической модели.

2. Экспериментальные данные по циклическому деформированию мягкого магнитного эластомера



Рис. 1. Результаты измерения циклического одноосного растяжения ММЭ [16] в нулевом (↔) и постоянных полях 96 кА/м (●) и 207 кА/м (♦); значение деформации отсчитывается от размера, который образец принимает после намагничивания в данном поле без нагрузки; стрелки показывают направление деформации

На рисунке 1 приведены результаты измерений, впервые представленные в работе [16], которые были получены при циклическом деформировании (одноосном растяжении) ММЭ с объёмным содержанием микрочастиц 30% в нулевом и конечных магнитных полях. Матрицей в этих материалах служил пластифицированный силиконовый каучук, а наполнителем — частицы карбонильного железа, размеры которых лежали в интервале 2-5 мкм. В начале каждого эксперимента образец в форме удлиненного цилиндра помещался в однородное поле заданной напряженности параллельное его оси. После намагничивания образец медленно растягивали вдоль его оси до некоторой длины, а затем нагрузку так же медленно снижали до нуля. Деформация образца $\varepsilon = \Delta l/l_0(H)$ измерялась относительно длины $l_0(H)$, которую он приобретал в ненагруженном состоянии при намагничивании полем Н (поскольку поле однородное, здесь и далее будут обсуждаться зависимости только от его модуля). В этом же состоянии находилась площадь торца образца, относительно которой определялось напряжение S.

Важный эффект, обнаруженный в эксперименте, но не отражённый на графиках, заключается в том, что при выключении поля образец, в какой бы стадии механического цикла он не находился, практически полностью восстанавливает свою исходную форму. С учётом последнего обстоятельства анализ графиков рисунка 1 приводит к следующим выводам:

1) в нулевом или слабом поле деформирование ММЭ обратимо;

2) начальный модуль упругости материала увеличивается с ростом интенсивности приложенного поля;

3) по мере деформирования модуль упругости намагниченного материала не остается постоянным, а претерпевает значительные изменения;

4) после цикла нагрузка/разгрузка в намагниченном материале возникает заметная остаточная деформация, которая сохраняется лишь до тех пор, пока действует магнитное поле.

ММЭ, деформирование которого представлено на рисунке 1, был приготовлен в отсутствие поля, и поэтому естественно полагать, что в исходном состоянии квазисферические микрочастицы достаточно однородно распределены в эластомерной матрице. Пока не включено внешнее поле, частицы ферромагнетика (карбонильное железо) по причине своей слабой магнитной анизотропии находятся в многодоменном состоянии. В этих условиях нулевыми являются не только намагниченность всего образца, но и магнитный момент каждой отдельной частицы. Следовательно, при H = 0 по своим деформационным свойствам ММЭ не отличается от аналогичного эластомерного композита, где частицы немагнитны.

Включение поля намагничивает микрочастицы железа, и они вступают друг с другом в магнитное взаимодействие. Обозначим через *c* числовую концентрацию частиц, а диаметр само́й частицы (полагаем её сферической) — через *a*. Тогда объёмная доля магнитной фазы в материале есть $\phi = (\pi/6)ca^3$. При $\phi \sim 0,1$ среднее межчастичное расстояние составляет $\overline{r} \sim c^{-1/3} \sim (\pi/(6\phi))^{1/3} a \sim 1,7a$, то есть сопоставимо с размером частицы. А если взять типичные для ММЭ с ярко выраженным эффектом магнитоиндуцируемой пластичности значения $\phi \simeq 0, 2-0, 3$, то расстояние \overline{r} будет ещё меньше. При столь близком расположении частиц простая дипольная модель их взаимодействия, как свидетельствует детальный анализ [17, 18], оказывается непригодной. Она, во-первых, даёт существенно заниженные значения межчастичных сил, и, во-вторых, в значительной степени по сравнению с реальным завышает размер окрестности, где частицы испытывают взаимное отталкивание.

3. Качественный анализ деформационного цикла мягкого магнитного эластомера

Пусть образец из ММЭ (например, стержень или полоска) помещён в постоянное однородное магнитное поле и выдержан под его действием некоторое достаточно долгое время. Такая подготовка обеспечивает материалу состояние близкое к равновесному. Затем образец подвергается циклическому одноосному растяжению, которое выполняется квазистатически.

Обсудим качественно мезоскопические явления, которыми сопровождается намагничивание ММЭ. Напомним, что в настоящей статье предмет рассмотрения — это системы, структура которых в исходном состоянии изотропна, то есть ММЭ, полимеризованные в отсутствие приложенного поля. Таким образом, в материале нет многочастичных кластеров, заранее созданных по определённому типу, хотя небольшое количество агрегатов, порождённых неидеальностью смешивания микропорошка ферромагнетика с полимером, скорее всего, присутствует. Однако в первом приближении это обстоятельство можно не принимать во внимание, так как число таких образований незначительно, а их ориентации не согласованы.

Поскольку магнитная анизотропия карбонильного железа мала, при H = 0 частицы наполнителя находятся в многодоменном состоянии, и магнитным взаимодействием между ними можно пренебречь. При включении поля частицы приобретают магнитные моменты (поляризуются) и вступают в пондеромоторное взаимодействие, которое стремится организовать их в агрегаты (кластеры), ориентированные в направлении приложенного поля. Отметим, что для магнитополяризующихся частиц, каковыми являются микрозёрна карбонильного железа, парное взаимодействие на малых межчастичных расстояниях описывается суммой большого числа мультиполей и имеет характер притяжения при почти любом направлении межцентрового вектора [17, 18]. По этой причине кластеры, возникающие в ММЭ, не имеют вида цепочек поперечным размером в одну частицу, как это было бы при простом диполь-дипольном потенциале. Агрегаты, образующиеся в результате мультипольного магнитного взаимодействия, скорее, представляют собой сгустки частиц, удлиненные в направлении поля и с поперечным размером в одну сустки частиц, удлиненные в направлении поля и с поперечным размером в физике магнитореологических суспензий, наполнителем для которых служат такие же многодоменные микрочастицы [19].

Магнитные силы, равно дипольные и мультипольные, быстро растут с уменьшением межчастичного расстояния. Поэтому в намагниченном ММЭ они полностью доминируют над упругим сопротивлением деформации. Чтобы прояснить ситуацию, представим себе, что все упругие силы, приложенные к частицам, оказались «выключенными». Именно такая ситуация складывается в магнитореологической

суспензии или в ММЭ до того, как прошла полимеризация. Понятно, что в этом случае частицы соберутся в плотно упакованный длинный (игольчатый) агрегат. В изотропном ММЭ агрегирование протекает по-другому. Полимерная сетка, хотя и деформируется в значительной степени, однако не рвётся. Поэтому макромолекулы, прикрепившиеся к определённой частице, растягиваясь, сопровождают частицу во всех её перемещениях.

С учётом дальнодействующего характера диполь-дипольных сил предполагается, что структурирование в ансамбле частиц происходит на двух различных масштабах. После намагничивания группа близко расположенных частиц локально становится плотнее, например, за счет того, что более крупные притягивают к себе те, что мельче, см. рисунок 9 в работе [20]. Этот процесс не обязательно приводит к образованию кластеров с заметной анизометричностью, поскольку существенного понижения магнитостатической энергии можно достичь просто за счёт сближения частиц и реализовать тем самым метастабильный, а не абсолютный минимум энергии. «Глобальное» же структурирование ММЭ предполагает, что уже сформировавшиеся кластеры смещаются относительно друг друга, чем способствуют понижению магнитной энергии образца в целом. Иными словами, на масштабе образца возникает сетка кластеров (К-сетка), стремящаяся растянуть его в направлении действия поля. Однако эта тенденция не может полностью реализоваться из-за того, что упругая матрица (У-сетка) сопротивляется любым изменениям формы. Таким образом, равновесная деформация ММЭ — это результат баланса напряжений между К- и У-сетками. Если затем к системе приложить механическую нагрузку, то переход к новому состоянию равновесия изменит обе сетки.

Изложенные выше соображения иллюстрируют схемы на рисунке 2. Пусть ненагруженный образец из ММЭ (Рис. 2*a*) помещён в постоянное однородное магнитное поле. Частицы наполнителя приобретают магнитные моменты, К- и У-сетки начинают конкурировать, и, как следствие, образец испытывает макроскопическую деформацию (магнитную стрикцию) (Рис. 2*б*). Приложение слабой механической нагрузки лишь незначительно изменяет внутреннюю структуру ММЭ, кластеры, возникшие при первичном намагничивании, сохраняют свою целостность (Рис. 2*в*). В то же время эффективный модуль упругости (наклон линии напряжение-деформация) намагниченного материала заметно увеличивается по сравнению со значением в нулевом поле, когда частицы наполнителя не взаимодействуют друг с другом.

Дальнейшее растяжение вызывает рост локальных напряжений, У-сетка передаёт их К-сетке. Очевидно, что в этих условиях кластер с магнитной энергией, соответствующей метастабильному состоянию, должен удлиняться и переходить в конфигурацию, отвечающую более глубокому энергетическому минимуму. Однако в ММЭ высокой плотности, в которых кластеры находятся в близком соседстве, больший выигрыш даёт коллективная перестройка. При реакции этого типа первичные кластеры разрываются, а образовавшиеся фрагменты, перемещаясь, находят себе новых «партнёров». Распавшийся кластер локально разгружает полимер и создаёт в ММЭ очаг квазипластического течения. В этом отношении он подобен элементу сухого трения, на котором превышен предел текучести. Макроскопический отклик материала в режиме коллективной перестройки К-сетки является упруго-пластическим, а измеренный модуль упругости оказывается существенно ниже начального.

По достижении заданной величины растяжения (Рис. 2г) процесс деформирования останавливают, скорость вынужденной деформации образца обращается в нуль. В этом состоянии баланс упругих и магнитных напряжений может изменяться разве только под влиянием медленных процессов релаксации. Поскольку изучаемые ММЭ не обладают заметной текучестью, для них релаксация внутренних напряжений, даже на больших временах, не играет роли определяющего фактора. В проведённых экспериментах она составила несколько процентов. Примерно такие же величины были получены в работе [21] при измерении ползучести (деформация под постоянной нагрузкой) ММЭ на основе полиуретановой матрицы, наполненной частицами карбонильного железа со средним диаметром ~ 6 мкм.

Обратный процесс (квазистатическая разгрузка) снижает внутренние напряжения, которые передаются У-сеткой на кластеры и вызывают «обратную» коллективную перестройку К-сетки. Как следствие, сокращение длины образца тоже происходит в режиме упруго-пластичности. Структурные изменения протекают до тех пор, пока напряжения в У-сетке не снизятся до уровня, при котором они способны влиять на К-сетку. В результате после завершения цикла (когда внешняя сила становится равной нулю) образец ММЭ накапливает некоторую остаточную деформацию ε_r (Рис. 2*д*). Возникновение ε_r объясняется тем, что не все кластеры, «пережив» цикл, восстанавливают свою первоначальную структуру. В самом деле, кластер, перешедший в конфигурацию с магнитной энергией, близкой к абсолютному минимуму, уже не вернётся в то метастабильное состояние, где находился в начале процесса. И избыточные (по сравнению с начальными) микро- и макродеформации сетки теперь поддерживаются в ней внутренними напряжениями, которые создают очень устойчивые (то есть находящиеся в состоянии с минимальной магнитной энергией) кластеры, в этом смысле деформацию ε_r можно считать равновесной. Напомним, что все представленные выше рассуждения относятся к случаю, когда приложенное магнитное

Напомним, что все представленные выше рассуждения относятся к случаю, когда приложенное магнитное поле остаётся постоянным на протяжении цикла.



Рис. 2. Схема структурной эволюции ММЭ, намагниченного постоянным полем, а затем подвергнутого циклической деформации; начальное состояние (*a*); включение поля провоцирует агрегирование частиц, сопровождаемое магнитной стрикцией образца (*б*); слабая растягивающая сила не изменяет структуры материала (*в*); при увеличении растяжения кластеры частично удлиняются, частично – рвутся (*г*); после полной разгрузки образца его структура восстанавливается лишь частично (ср. с рисунком (*б*)) (*d*). На рисунках (*б*)–(*d*) штриховой прямоугольник показывает размер образца в исходном состоянии, то есть до его намагничивания

Если подвергнуть образец новому растяжению, оно начнётся с состояния S = 0 и $\varepsilon = \varepsilon_r$ (см. второй и последующие циклы на рисунке 5 ниже). Каждая новая кривая $S(\varepsilon)$ имеет тот же наклон, что был получен по завершению предыдущего цикла. Это правило выполняется до тех пор, пока напряжение не достигнет уровня, на котором был остановлен предыдущий цикл. При дальнейшем растяжении материал сохраняет примерно тот же эффективный модуль, который сформировался в упруго-пластическом режиме в предшествующем цикле. Отсюда следует, что основной фактор, определяющий макроскопический отклик материала на вынужденную деформацию — это реакция К-сетки.

Выключение магнитного поля радикально изменяет баланс внутренних сил в ММЭ. Поскольку частицы не имеют сколь-нибудь заметной остаточной намагниченности, то магнитные силы полностью исчезают, а вместе с ними перестаёт существовать и К-сетка. В этих условиях единственным силовым фактором оказываются высокоэластические напряжения в У-сетке, «замороженные» прежде. Под их действием матрица вместе с внедрёнными в неё частицами восстанавливает исходную конфигурацию, то есть образец ММЭ «вспоминает» свою начальную форму.

4. Структурно-механическая модель

Качественный анализ особенностей циклического деформирования ММЭ, проведенный в предыдущем



Рис. 3. Структурно-механическая схема ММЭ, обладающего индуцированной пластичностью

разделе, позволяет выбрать для описания материала подходящую структурно-механическую модель (СММ), один из вариантов которой показан на рисунке 3. Предлагаемая схема содержит две параллельных ветви, 1-я из которых — это линейно-упругая пружина с жёсткостью G_1 , 2-я ветвь — последовательно соединенные пружина с жёсткостью G_2 и элемент сухого трения (элемента Сен-Венана), имеющий усилие сдвига S_2^* . Таким образом, образец ММЭ представлен как объединение двух подсистем, 1-я изображает У-сетку (эластомер, не содержащий частиц), а 2-я — К-сетку (систему жёстких кластеров и связок между ними). Сетки вложены друг в друга, и поэтому могут деформироваться только аффинно. Поскольку, как видно из рисунка 1, макроскопические механические характеристики материала существенно зависят от приложенного поля, следует полагать, что коэффициенты упругости G_1 , G_2 и

предел текучести S_2^* — являются функциями напряжённости H.

Применим модель рисунка 3 сначала для объяснения экспериментальных данных работы [16] (Рис. 1), где деформирование проводилось в квазиравновесном режиме. Пусть образец претерпевает цикл одноосного растяжения при условии, что магнитное поле *H*, в котором он находится, постоянно и однородно.

При малых деформациях напряжение во 2-й ветви меньше S_2^* , и «работают» только пружины 1 и 2, так что эффективная жёсткость СММ равна $G_1 + G_2$. На рисунке 4 этому режиму соответствует прямая, выходящая из начала координат с углом $\alpha_{1+2} = \operatorname{arctg}(G_1 + G_2)$. В момент, когда напряжение во 2-й ветви достигает S_2^* , сопротивление элемента Сен-Венана падает до нуля, и напряжение во 2-й ветви перестаёт зависеть от деформации, сохраняя постоянное значение S_2^* . Деформация, соответствующая этому моменту есть

$$\varepsilon_* = S_2^* / G_2 \,. \tag{1}$$

В этом режиме рост напряжения в СММ обусловлен только пружиной 1-й ветви; соответственно, угол наклона прямой $S(\varepsilon)$ на рисунке 4 уменьшается от $\alpha_{1+2} = \operatorname{arctg}(G_1 + G_2)$ до $\alpha_1 = \operatorname{arctg}(G_1) < \alpha_{1+2}$.

Остановим растяжение образца, когда деформация достигнет некоторой величины ε_m ; при этом равновесное напряжение в СММ равно $S_m = G_1 \varepsilon_m + S_2^*$. Хотя при остановке растяжения элемент Сен-Венана перестал двигаться, напряжение во 2-й ветви остаётся равным S_2^* , теперь его создаёт пружина 2, деформированная до значения $\varepsilon_* < \varepsilon_m$, то есть $S_m = G_1 \varepsilon_m + G_2 \varepsilon_*$.

Опишем процесс снижения нагрузки. Поскольку пружины обеих ветвей были растянуты, они стремятся вернуться в недеформированное состояние; на этом участке рисунка 4 деформационная траектория идёт вниз с наклоном $dS/d\varepsilon = -(G_1 + G_2)$. По достижении деформации $\varepsilon_m - \varepsilon_*$ (2-я ветвь набрала её в результате скольжения элемента Сен-Венана) пружина 2 приобретёт свою первоначальную (равновесную) длину, а пружина *1* сохранит размер, все ещё растянутый по сравнению со своей равновесной величиной. При дальнейшем снижении нагрузки пружина *1* продолжит сокращаться, сжимая при этом пружину 2. Напряжение во 2-й ветви будет иметь теперь обратный знак по отношению к своему значению в режиме растяжения. Поскольку линейная упругость полагает растяжение–сжатие взаимно симметричными процессами, то жёсткость СММ при сжатии пружины 2 сохранит значение $G_1 + G_2$. Когда (и если) сжатие во 2-й ветви достигнет величины $-S^*$, «включится» элемент Сен-Венана, и напряжение станет равным $S = G_1\varepsilon - S_2^*$. На рисунке 4 этот режим соответствует нижним сторонам изображённых многоугольников.



Рис. 4. Аппроксимация циклического растяжения цилиндра из ММЭ с помощью предложенной модели при различном внешнем поле *H*, кА/м: 96 (*a*) и 270 (б); жирной штриховой линей обозначены модельные деформационные зависимости, символами – данные эксперимента [16]

Сжатие остановится, когда напряжение в СММ обратится в нуль, то есть напряжения в ветвях скомпенсируют друг друга. Этому состоянию соответствует остаточная деформация ε_r , величина которой зависит от того, «включался» ли элемент сухого трения на этапе разгрузки. Для такого события необходимо, чтобы напряжение во 2-й ветви достигло значения $-S_2^*$. Такое возможно в том случае, когда деформация, уменьшаясь, превысит по абсолютной величине значение $2\varepsilon_*$, то есть ε_m перейдёт через критическое значение

$$\varepsilon_{c} = \varepsilon_{*} \left(2 + \frac{G_{1}}{G_{2}} \right) = \left(\frac{1}{G_{1}} + \frac{2}{G_{2}} \right) S_{2}^{*}.$$
 (2)

В общем случае остаточная деформация может быть представлена в виде

$$\varepsilon_{r} = \begin{cases} \frac{G_{2}}{G_{1} + G_{2}} (\varepsilon_{m} - \varepsilon_{*}) & \text{для } \varepsilon_{m} < \varepsilon_{c}, \\ \frac{G_{2}}{G_{1}} \varepsilon_{*} & \text{для } \varepsilon_{m} > \varepsilon_{c}. \end{cases}$$
(3)

Таким образом, при слабом растяжении остаточная деформация растёт пропорционально приложенной нагрузке, а при сильном — сохраняет постоянное значение.

Очевидно, что предложенная модель слишком проста, чтобы претендовать на количественную точность представления упруго-пластического поведения мягких магнитных эластомеров. Главная цель данной работы — это демонстрация её способности описать экспериментальную ситуацию в целом. Поэтому здесь не использовали специальных процедур точного фитирования, а ограничились поиском приближённого интегрального согласия. Этот нестрогий подход позволяет весьма эффективно удовлетворить одновременно два необходимых условия: 1) согласовать рассчитанные и измеренные значения пороговой деформации и 2) продемонстрировать геометрическое соответствие между модельными «многоугольными» циклами и экспериментальными зависимостями $S(\varepsilon)$. Найденные таким образом значения параметров приведены в таблице 1, а модельные кривые, наряду с исходными экспериментальными данными, — на рисунке 4. Учитывая, с одной стороны, чрезвычайную сложность изучаемой системы, а с другой — ограниченное число параметров модели, можно заключить, что в результате фитирования достигнуто вполне разумное согласие результатов.

Н, кА/м	$G_{\! 1}$, кПа	$G_{\!_2}$, кПа	ε.	ε,	ε"	S_2^{st} , кПа
96	28	164	0,096	0,56	0,90	15,7
207	41	413	0,057	0,57	0,72	23,1

Таблица 1. Оценки параметров структурно-механической модели, полученные из сопоставления с данными рисунка 1.

При внимательном рассмотрении рисунка 1 видно, что в поле 96 кА/м на участке завершения цикла модуль упругости $dS/d\varepsilon$ значительно уменьшается. Между тем, в поле 207 кА/м этот эффект практически отсутствует. Вероятной причиной такого поведения являются медленные релаксационные процессы в ММЭ — их вязкоупругость. Это свойство, безусловно, заслуживает внимательного изучения.

5. Пример использования модели

Применим предложенную модель для описания ММЭ, состав которых отличается от тех, чьё деформационное поведение показано на рисунке 1. Рисунок 5 представляет измерения, выполненные на ММЭ, имеющих ту же матрицу (силиконовый каучук), но наполненных на 30 об.% порошком карбонильного железа, содержащим две существенно отличающихся по дисперсности компоненты, а именно в нём содержится равные по весу количества мелкодисперсных (4–6 мкм) и крупных (~70 мкм) частиц. Исходя из этого обстоятельства, разумно предположить, что при намагничивании в этом материале появляются кластеры двух типов. Агрегаты первого типа содержат, по меньшей мере, одну крупную частицу в окружении мелких. Объекты второго типа состоят только из мелких частиц. В масштабе всего образца из ММЭ все эти кластеры образуют общую К-сетку.

Чтобы учесть указанные морфологические отличия, добавим в схему рисунка 3 ещё одну параллельную ветвь, состоящую из упругого элемента с жёсткостью G_3 и элемента сухого трения с пределом текучести S_3^* . Результаты фитирования экспериментальных кривых циклического растяжения–сжатия образцов



Рис. 5. Деформационные кривые для образца из бидисперсного ММЭ (смесь частиц размером 4–6 и 70 мкм в пропорции 50/50 вес.%) в цикле одноосного растяжения в присутствии магнитного поля *H*, кА/м: 37,5 (*a*); 111 (*b*); 151 (*b*); 190 (*c*) и 230 (*d*), (кА/м); тонкие штриховые линии отвечают измеренным значениям, толстые – расчёту по структурно-механической модели с тремя ветвями

из этого материала показаны на рисунке 5. Расчётные зависимости изображены толстыми штриховыми линиями. Числовые значения параметров модели выбраны также простейшим фитированием. Как оказалось, добавление 3-й ветви существенно улучшает согласованность теории с экспериментом, особенно в диапазоне слабых полей (Рис. 5*a* и δ). В сильных полях наклон кривой *S*(ϵ) не претерпевает заметных изменений во всём интервале упруго-пластического отклика. Иными словами, в этой области можно использовать упрощённое (на основе двух ветвей вместо трёх) модельное описание.

Возможность применить более простую модель объясняется, по всей видимости, следующими причинами. Когда ММЭ находится в поле умеренной величины, то перестройка К-сетки (пластическое деформирование) происходит за счёт кластеров обоих типов, все они сохраняют способность к формоизменению. В сильном поле внутренние силы в кластерах, содержащих крупные частицы, становятся столь значительными, что эти кластеры теряют способность к деформированию; дальнейшее растяжение образца происходит только за счёт агрегатов, в которые объединяются мелкие частицы. В терминах структурной схемы это означает, что один из элементов сухого трения превращается в жёсткую связь, соответствующая ветвь становится чисто упругой и может быть объединена с аналогичной 1-й ветвью. В результате снова получается модель из двух подсистем, но с перенормированными коэффициентами упругости Таким образом, при первом же намагничивании сильным полем кластеры крупных частиц формируются и фактически затвердевают. При всех остальных циклах деформирования (проводимых в том же поле) пластическую составляющую механического отклика ММЭ определяет та часть К-сетки, которую составляют кластеры малых частиц.

Главной особенностью ММЭ является зависимость механических свойств от приложенного магнитного поля, что ярко проявляется в приведённых выше экспериментальных данных. В модельном описании влияние поля на деформацию ММЭ учитывается введением соответствующей связи параметров упругости и сухого трения; последние, согласно принятой гипотезе, обращаются в нуль в отсутствие поля. В рамках выбранного феноменологического подхода допустимо представить функции $G_{1-3}(H)$, $S_2^*(H)$ и $S_3^*(H)$ простыми соотношениями, аналогичными тем, что были использованы в работе [14] для описания полевой зависимости ММЭ, полимеризованных в присутствии поля. Имеем

$$G_{1}(H) = G_{10} + \frac{(G_{1\infty} - G_{10})H^{2}}{H^{2} + B_{1}^{2}}, \qquad G_{\beta}(H) = \frac{G_{\beta\infty}H^{2}}{H^{2} + B_{\beta}^{2}}, \qquad S_{\beta}^{*}(H) = \frac{S_{\beta\infty}^{*}H^{2}}{H^{2} + B_{\beta\delta}^{2}}.$$
(4)

где G_{10} — предельное значение упругости 1-й ветви в нулевом поле; $G_{j\infty}$ — предельное значение G_j ветви *j* в сильном поле (*j* = 1,2,3); B_j — константы; $S^*_{\beta\infty}$ — предел текучести элемента Сен-Венана ветви β при $H \rightarrow \infty$ ($\beta = 2,3$). Эти выражения, во-первых, обеспечивают чисто упругую реакцию системы при H = 0. Во-вторых, в части влияния на них поля они удовлетворяют двум необходимым условиям: в слабом поле добавки к параметрам модели пропорциональны H^2 ; а в сильном поле они насыщаются, то есть практически не изменяются с дальнейшим ростом H. Данные для фитирования этих формул взяты из результатов рисунка 5. Вычисленные значения коэффициентов для соотношений (4) приведены в таблице 2; полученные зависимости представлены на рисунке 6.

Таблица 2. Оценки параметров полевых зависимостей коэффициентов структурно-механической модели при продольном растяжении/сжатии по данным рисунка 5.

$G_{\!10}$,	$G_{\scriptscriptstyle 1\infty}$,	B_1 ,	$G_{2^{\infty}}$,	B_2 ,	$G_{\scriptscriptstyle 3\infty}$,	B_3 ,	$S_{2\infty}^*$,	B_{2S} ,	$S^*_{3\infty}$,	B_{3S} ,
кПа	кПа	кА/м	кПа	кА/м	кПа	кА/м	кПа	кА/м	кПа	кА/м
30,4	140,1	220	93,3	148	2102	185	7,3	77,9	16,6	71,6

В настоящее время из-за отсутствия мезоскопической теории ММЭ независимую оценку найденных для (4) параметров произвести невозможно. Отметим, однако, явное качественное согласие модельных зависимостей с экспериментом, которое демонстрирует рисунок 6. Кроме того, по данным таблицы 2 можно судить о некоторых важных соотношениях между коэффициентами. В частности, значение параметра G_{01} близко к измеренным в [3] при H = 0 значениям модуля сдвига материала, похожего по составу на ММЭ, рассматриваемому в настоящей работе. Согласно принятой модели параметр $G_1(H)$ характеризует полимерную сетку и, таким образом, должен зависеть от поля слабее, чем G_2 и G_3 , которые имитируют сетку кластеров. Получившееся соотношение $B_1 \sim 2B_2$ в определённой степени подтверждает этот вывод. Наконец, рисунок 6 показывает, что насыщение всех функций $G_j(H)$ наступает при $H > B_j$, что согласуется с оценкой поля насыщения $H \gtrsim 190$ кА/м, известной из работ [3, 15].



Рис. 6. Зависимости параметров модели с тремя ветвями от приложенного поля, полученные после обработки данных рисунка 5; пределы текучести $S_{\beta}^{*}(a)$ для $\beta = 2$ (**x**) и $\beta = 3$ (**•**); модули $G_{j}(\delta)$ для j = 1 (**•**), j = 2 (**x**), j = 3 (**•**, шкала справа); линии построены по уравнениям (4)

6. Выводы

Рассмотрена индуцированная пластичность мягких магнитных эластомеров. Эффект магнитной памяти формы проявляется в наличии остаточной деформации, которая существует в течение всего времени, пока образец находится под действием магнитного поля, и практически полностью исчезает при выключении последнего. Для объяснения такого реологического поведения предложена простая структурно-механическая модель, позволяющая с полуколичественной точностью описать основные закономерности поведения магнитного эластомера, имеющего высокую плотность наполнения магнитополяризующимися (многодоменными) частицами ферромагнетика. В частности, разработанная феноменологическая схема указывает на важную роль внутреннего сухого трения в создании пластичности магнитного эластомера. Природа сухого трения связана с образованием многочастичных кластеров при намагничивании и с последующими перестройками их структуры, происходящими при совместном действии приложенного магнитного поля и вынужденной деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.616.21.0019) и РФФИ (проект № 14-02-96003).

Литература

- Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104, no. 21. – P. 8750-8756. DOI
- Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Ferrogel: a new magneto-controlled elastic medium // Polym. Gels Netw. 1997. Vol. 5, no. 5. P. 415-427. DOI
- 3. *Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В., Самусь А.Н.* Влияние магнитного поля на упругие и вязкие свойства магнитоэластиков // Высокомолекулярные соединения. 2001. Т. 43, № 4. С. 698-706.
- Ginder J.M., Clark S.M., Schlotter W.F., Nichols M.E. Magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers // Int. J. Mod. Phys. B. – 2002. – Vol. 16, no. 17-18. – P. 2412-2418. DOI
- Bellan C., Bossis G. Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers // Int. J. Mod. Phys. B. 2002. Vol. 16, No. 17-18. – P. 2447-2453. DOI
- 6. *Никитин Л.В., Миронова Л.С., Корнев К.Г., Степанов Г.В.* Упругие, магнитные, структурные и магнитодеформационные свойства магнитоэластиков // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46, № 3. С. 498-909.
- Zhou G.Y., Li J.R. Dynamic behavior of a magnetorheological elastomer under uniaxial deformation: I. Experiment // Smart Mater. Struct. – 2003. – Vol. 12, no. 6. – P. 859-872. DOI
- Shen Y., Golnaraghi M.F., Heppler G.R. Experimental research and modeling of magnetorheological elastomers // J. Intel. Mat. Syst. Str. – 2004. – Vol. 15, no. 1. – P. 27-35. DOI
- 9. Farshad M., Benine A. Magnetoactive elastomer composites // Polym. Testing. 2004. Vol. 23, no. 3. P. 347-353. DOI
- Farshad M., Le Roux M. Compression properties of magnetostrictive polymer composite gels // Polym. Testing. 2005. Vol. 24, no. 2. – P. 163-168. DOI
- 11. Jha R.K., Jha P.K., Guha S.K. Smart RISUG: A potential new contraceptive and its magnetic field-mediated sperm interaction // Int. J. Nanomed. 2009. Vol. 4. P. 55-64. DOI
- Mayer M., Rabindranath R., Börner J., Hörner E., Bentz A., Salgado J., Han H., Böse H., Probst J., Shamonin M., Monkman G.J., Schlunck G. Ultra-soft PDMS-based magnetoactive elastomers as dynamic cell culture substrata // PLOS ONE (Public Library of Science). – 2011. – Vol. 8, no. 10. – e76196. DOI
- Abramchuk S., Kramarenko E., Stepanov G., Nikitin L.V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M. Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: Part I. Preparation and characterization of the elastic materials // Polym. Advan. Technol. – 2007. – Vol. 18, no. 11. – P. 883-890. DOI
- 14. Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D., Stepanov G., Nikitin L. V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M. Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: part II. Material behavior in a magnetic field // Polym. Advan. Technol. – 2007. – Vol. 18, no. 7. – P. 513-518. DOI
- 15. Nikitin L.V., Stepanov G.V., Mironova L.S., Gorbunov A.I. Magnetodeformational effect and effect of shape memory in magnetoelastics // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 272-276, Part 3. P. 2072-2073. DOI
- Melenev P.V., Raikher Yu.L., Rusakov V.V., Stepanov G.V. Field-induced plasticity of soft magnetic elastomers // J. Phys.: Conf. Ser. – 2009. – Vol. 149, no. 1. – 012094. DOI
- 17. Биллер А.М., Столбов О.В., Райхер Ю.Л. Силовое взаимодействие намагничивающихся частиц, помещённых в эластомер // Вычисл. мех. сплош. сред. 2014. Т. 7, № 1. С. 61-72. <u>DOI</u>
- Biller A.M., Stolbov O.V., Raikher Yu.L. Modeling of particle interactions in magnetorheological elastomers // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116, no. 11. – 114904. DOI
- 19. *Zhu X., Jing X., Cheng L.* Magnetorheological fluid dampers: A review on structure design and analysis // J. Intel. Mat. Syst. Str. 2012. Vol. 23, no. 8. P. 839-874. DOI
- 20. *Stepanov G.V., Borin D.Yu., Raikher Yu.L., Melenev P.V., Perov N.S.* Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20, no. 20. 204121. DOI
- Xu Y., Gong X., Xuan S., Li X., Quin L., Jiang W. Creep and recovery behaviors of magnetorheological plastomer and its magnetic-dependent properties // Soft Matter. – 2012. – Vol. 8, no. 32. – P. 8483-8492. DOI

References

- 1. Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields. J. Chem. Phys., 1996, vol. 104, no. 21, pp. 8750-8756. DOI
- Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Ferrogel: a new magneto-controlled elastic medium. *Polym. Gels Netw.*, 1997, vol. 5, no. 5, pp. 415-427. DOI
- 3. Nikitin L.V., Mironova L.S., Stepanov G.V., Samus A.N. The influence of a magnetic field on the elastic and viscous properties of magnetoelastics. *Polym. Sci. Ser. A*, 2001, vol. 43, no. 4, pp. 443-450.
- Ginder J.M., Clark S.M., Schlotter W.F., Nichols M.E. Magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2002, vol. 16, no. 17-18, pp. 2412-2418. DOI
- 5. Bellan C., Bossis G. Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers. Int. J. Mod. Phys. B, 2002, vol. 16, no. 17-18, pp. 2447-2453. DOI
- Nikitin L.V., Mironova L.S., Kornev K.G., Stepanov G.V. The magnetic, elastic, , structural and magnetodeformational properties of magnetoelastics. *Polym. Sci. Ser. A*, 2004, vol. 46, no. 3, pp. 301-309.
- Zhou G., Li J.R. Dynamic behavior of a magnetorheological elastomer under uniaxial deformation: I. Experiment. Smart Mater. Struct., 2003, vol. 12, no. 6, pp. 859-872. DOI
- Shen Y., Golnaraghi M.F., Heppler G.R. Experimental research and modeling of magnetorheological elastomers. J. Intel. Mat. Syst. Str., 2004, vol. 15, no. 1, pp. 27-35. DOI
- 9. Farshad M., Benine A. Magnetoactive elastomer composites. Polym. Testing, 2004, vol. 23, no. 3, pp. 347-353. DOI
- 10. Farshad M., Le Roux M. Compression properties of magnetostrictive polymer composite gels. *Polym. Testing*, 2005, vol. 24, no. 2, pp. 163-168. DOI
- 11. Jha R.K., Jha P.K., Guha S.K. Smart RISUG: A potential new contraceptive and its magnetic field-mediated sperm interaction. *Int. J. Nanomed.*, 2009, vol. 4, pp. 55-64. DOI
- Mayer M., Rabindranath R., Börner J., Hörner E., Bentz A., Salgado J., Han H., Böse H., Probst J., Shamonin M., Monkman G.J., Schlunck G. Ultra-soft PDMS-based magnetoactive elastomers as dynamic cell culture substrata. *PLOS ONE* (Public Library of Science). 2011, vol. 8, no. 10, e76196. <u>DOI</u>
- 13. Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D., Stepanov G., Nikitin L. V., Filipcsei G., Khokhlov A. R., Zrínyi M. Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: Part I. Preparation and characterization of the elastic materials. *Polym. Advan. Technol.*, 2007, vol. 18, no. 11, pp. 883-890. DOI
- Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D., Stepanov G., Nikitin L. V., Filipcsei G., Khokhlov A. R., Zrínyi M. Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: part II. Material behavior in a magnetic field. *Polym. Advan. Technol.*, 2007, vol. 18, no. 7, pp. 513-518. DOI
- 15. Nikitin L.V., Stepanov G.V., Mironova L.S., Gorbunov A.I. Magnetodeformational effect and effect of shape memory in magnetoelastics. J. Magn. Magn. Mater., 2004, vol. 272-276, Part 3, pp. 2072-2073. DOI
- Melenev P.V., Raikher Yu.L., Rusakov V.V., Stepanov G.V. Field-induced plasticity of soft magnetic elastomers. J. Phys.: Conf. Ser., 2009, vol. 149, no. 1, 012094. DOI
- 17. Biller A.M., Stolbov O.V., Raikher Yu.L. The forces between magnetizable particles embedded in an elastomer. *Vycisl. meh. splos. sred Computational Continuum Mechanics*, 2014, vol. 7, no. 1, pp. 61-72. DOI
- Biller A.M., Stolbov O.V., Raikher Yu.L. Modeling of particle interactions in magnetorheological elastomers. J. Appl. Phys., 2014, vol. 116, no. 11, 114904. DOI
- Zhu X., Jing X., Cheng L. Magnetorheological fluid dampers: A review on structure design and analysis. J. Intel. Mat. Syst. Str., 2012, vol. 23, no. 8, pp. 839-874. DOI
- 20. Stepanov, G.V., Borin D.Yu., Raikher Yu.L., Melenev P.V., Perov N.S. Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers. J. Phys.: Condens. Matter, 2008, vol. 20, no. 20, 204121. DOI
- 21. Xu Y., Gong X., Xuan S., Li X., Quin L., Jiang W. Creep and recovery behaviors of magnetorheological plastomer and its magnetic-dependent properties. *Soft Matter*, 2012, vol. 8, no. 32, pp. 8483-8492. <u>DOI</u>

Поступила в редакцию 12.12.2014; опубликована в электронном виде 30.12.2014

Сведения об авторах

Меленев Петр Викторович, кфмн, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, Пермь, ул. Академика Королева, д. 1; e-mail: melenev@icmm.ru

Ковров Владимир Николаевич, ктн, снс, ИМСС УрО РАН; e-mail: kovrov@icmm.ru

Райхер Юрий Львович, дфмн., проф., зав.лаб., ИМСС УрО РАН; e-mail: raikher@icmm.ru

Русаков Виктор Владимирович, кфмн, снс, ИМСС УрО РАН; e-mail: vvr@icmm.ru

Степанов Геннадий Владимирович, рук.сект., Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), 111123, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38; e-mail: gstepanov@mail.ru

Полыгалова Лариса Сергеевна, студ., Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614000, Пермь, Комсомольский пр-т, д. 29; e-mail: larisa.polygalova@lukoil.com

Крамаренко Елена Юльевна, дфмн, проф., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), 119991, ГСП-1, Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1; e-mail: kram@polly.phys.msu.ru