

УДК 539.24:537.63

## СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2019 г. Х. Х. Валиев<sup>1, \*</sup>, А. Я. Минаев<sup>2</sup>, Г. В. Степанов<sup>3</sup>,  
Ю. Н. Карнет<sup>1</sup>, О. Б. Юмашев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной механики РАН, 125040 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, 101990 Москва, Россия

<sup>3</sup>Государственный ордена трудового красного знамени

Научно-исследовательский институт химии

и технологии элементоорганических соединений, 105118 Москва, Россия

\*E-mail: hhvly@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2018 г.

После доработки 21.02.2019 г.

Принята к публикации 27.02.2019 г.

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии определены форма и распределение по размерам микро- и наноразмерных частиц магнитоактивного наполнителя в эластомерной матрице на поверхности магнитореологического композита. Методом атомно-силовой микроскопии визуализированы явления реструктурирования частиц агрегатов наполнителя на поверхности эластомеров под действием небольшого внешнего приложенного постоянного магнитного поля. Предложена модель взаимодействия магнитоактивного наполнителя с эластомерной матрицей композита, объясняющая наблюдаемые экспериментальные результаты.

**Ключевые слова:** растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, магнитореологические эластомеры.

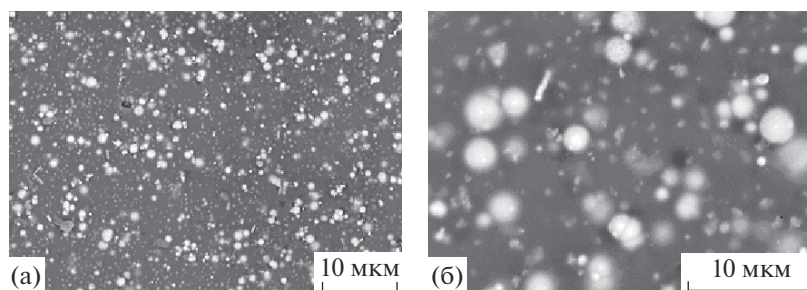
**DOI:** 10.1134/S0207352819090166

### ВВЕДЕНИЕ

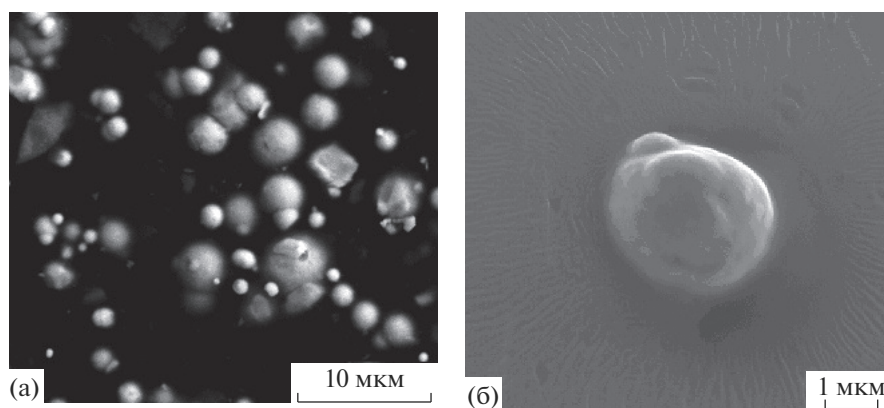
Магнитные эластомеры являются новым перспективным классом “умных”, (“smartmaterials”) материалов, способных обратимо изменять свои свойства под внешним воздействием. Многочисленные исследования выявили такие свойства этих композитов, как магнитореологический, магнитодеформационный, магнитоэлектрореологический, магниторезистивный, пьезорезистивный, магнитопьезорезистивный, магнитооптический, магнитодиэлектрический, магнитострикционный, магнитоакустический, пьезоэлектрический эффекты, а также эффект памяти формы [1–16]. Особый интерес представляет собой возможность управления их физико-механическими свойствами с помощью небольших магнитных полей. В данной работе проведено исследование структуры поверхности такого материала с помощью растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, включая также использование визуализации изменения этой структуры под воздействием малого внешнего магнитного поля.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные в данной работе магнитоактивные материалы были синтезированы по оригинальной методике, разработанной Г.В. Степановым (ФГУП ГНИИХТЭОС, г. Москва). Полученные композиты основаны на полидиметилсилоксановой эластомерной матрице СИЭЛ (PDMS) [17] с изотропными наполнителями из частиц суперпарамагнитного карбонильного железа с концентрацией 75 мас. %. Исследовались образцы в форме дисков диаметром 1–3 см и прямоугольной формы длиной 2 см, шириной 4 мм и толщинами порядка 2 мм. Структуру поверхности композитов изучали с помощью растровых электронных микроскопов Phenom XL (Phenom World BV, Нидерланды) и LIRA-3 (Tescan, Чехия) и атомно-силового микроскопа EasyScan (Nanosurf, Швейцария), работающего в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. При этом применяли защиту АСМ от внешних возмущений [18] с помощью динамического антивибрационного столика TS-150 (Fabrik am Weiher, Швейцария). Использовали кантилеверы Super Sharp Silicon (Nanosensors, Switzerland) с радиусом закругления зонда порядка 2 нм. Для ви-



**Рис. 1.** РЭМ-изображения структуры поверхности магнитоактивного эластомера, полученные для областей обзора: а – 131 мкм, б – 31.2 мкм.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения структуры поверхности магнитоактивного эластомера, полученные для областей обзора: а – 32.2 мкм, б – 7.94 мкм.

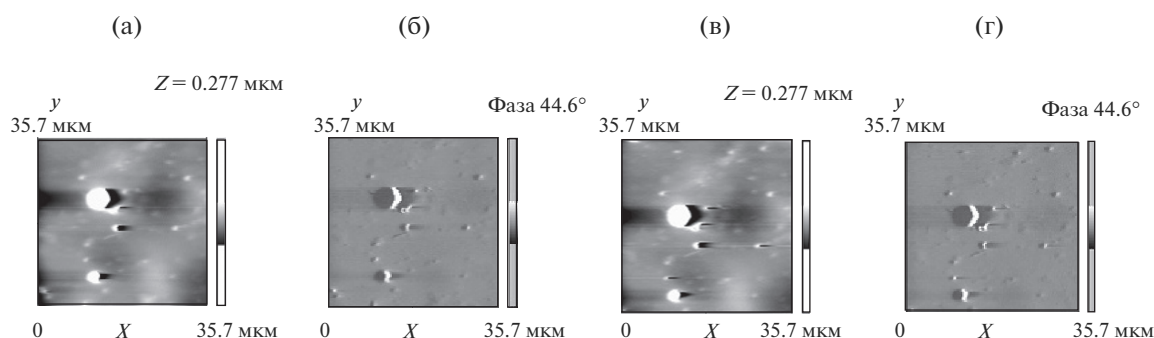
зуализации частиц наполнителя в каучуковой матрице дополнительно использовалась мода фазового контраста. Полученные АСМ-изображения обрабатывались с помощью вычислительной программы SPIP (Image Metrology, Дания). Воздействие магнитного поля дискообразного неодимового магнита на исследуемые композиты осуществлялось в специально сконструированной системе, позволяющей проводить АСМ-съемки при фиксированном положении образцов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изображений, полученных с помощью РЭМ и АСМ, позволил определить распределение размеров микро- и наночастиц агрегатов наполнителя в эластомерной матрице со средним значением величины микроагрегатов от 0.5 до 3 мкм (рис. 1–3). Дополнительно были визуализированы явления реструктурирования частиц агрегатов наполнителя на поверхности композитов под действием внешнего приложенного постоянного магнитного поля величиной порядка 0.2 Тл (рис. 3а, 3б). В специально сконструированной системе магнитное поле дискообразного

неодимового магнита прикладывалось с нижней стороны исследуемого образца параллельно зонду микроскопа, а АСМ-сканирование поверхности проводилось с верхней стороны. Это позволяло производить введение и выведение магнитного поля, воздействующего на исследуемый образец, не нарушая положения анализируемой поверхности под зондом АСМ. Определенные с помощью АСМ латеральные смещения на поверхности композитов агрегатов наполнителя под воздействием магнитного поля составляли около 2 мкм (рис. 3).

Можно предложить следующее объяснение наблюдаемым эффектам. При образовании композита возникает комплексное электронное взаимодействие атомов карбонильного железа с ионами кремния  $\text{Si}^{4+}$  основной цепи PDMS. Возникающее суперпарамагнитное состояние атомов железа обусловлено возникновением двух энергетически эквивалентных ионных окислительных состояний  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с быстрым по времени электронным обменом между ними. При наложении внешнего магнитного поля происходит снятие вырождения этих состояний со стабилизацией определенной электронной конфигурации, что сопровождается возникновением устой-



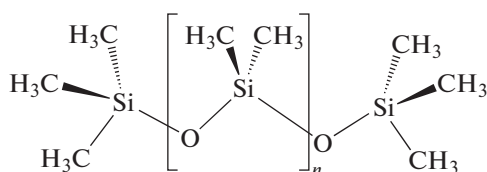
**Рис. 3.** АСМ-изображения структуры поверхности магнитоактивного эластомера, находящегося в магнитном поле: а – топография, б – фазовый контраст; в – топография, г – фазовый контраст. Сканы  $35.7 \times 35.7$  мкм.

чивого магнитного момента ионов железа. При этом сразу же возникает кооперативное обменное взаимодействие всех магнитных моментов железа в композите благодаря их суперобменному спиновому взаимодействию с силоксановыми сегментами (Si–O–Si) силиконовой матрицы (рис. 4). В свою очередь, это приводит к наблюдаемым уникальным эффектам, характерным для таких магнитоактивных эластомеров. Благодаря небольшому значению модуля Юнга эластомерной матрицы при взаимодействии магнитных моментов железа с наложенным магнитным полем, образец сжимается в направлении параллельном действию поля и, соответственно, растягивается в перпендикулярном направлении, что непосредственно визуализируется на АСМ-изображениях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование методов РЭМ и АСМ позволило определить форму и распределение по размерам микро- и наноразмерных частиц магнитоактивного наполнителя в эластомерной матрице на поверхности магнитореологического композита.

С помощью АСМ визуализированы явления реструктурирования частиц агрегатов наполнителя на поверхности эластомеров под действием небольшого (порядка 0.2 Тл) внешнего приложенного постоянного магнитного поля.



**Рис. 4.** Структура полидиметилсилоксана – представителя силиконов. Силиконовым эластомером соответствуют значения “ $n$ ” = 3000–10000 [17].

Явления реструктурирования агрегатов магнитоактивного наполнителя в каучуковой матрице представляются в качестве причины появления огромных магнитореологических и магнито-стрикционных эффектов в синтезированных образцах композитов.

Предложена модель взаимодействия магнитоактивного наполнителя с эластомерной матрицей композита, объясняющая наблюдаемые экспериментальные результаты.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 16-29-05256.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю. // XVII Международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям. Сборник научных трудов. Иваново, 2016. С. 187.
2. Chertovich A.V., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu., Khohlov A.R. // *Macromol. Mater. & Engin.* 2010. V. 295. P. 336. <https://doi.org/10.1002/mame.200900301>
3. Ubaidillah, Sutrisno J., Purvanto A., Mazlan S.A. // *Adv. Engin. Mat.* 2015. V. 15. P. 563. <https://doi.org/10.1002/adem.201400258>
4. Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В., Занавескин М.Л. и др. // *Микроэлектроника.* 2009. Т. 38. № 2. С. 122.
5. Осинская Ю.В., Покоев А.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 2. С. 58. <https://doi.org/10.7868/S0207352818020099>
6. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В., Лачинов А.А. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2016. № 3. С. 30. <https://doi.org/10.7868/S0207352816030124>
7. Volkova T.I., Bohm V., Kaufhold T. et al. // *J. Magn. and Magn. Mater.* 2017. V. 431. P. 262. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.009>

8. Yang, J., Sun, S.S., Du H. et al. // Smart Mater. and Struct. 2014. V. 23. P. 105023. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/10/105023>
9. Pessot G., Schümann M., Gundermann T. et al. // J. Physics: Cond. Matter. 2018. V. 30. P. 125101. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaaeaa>
10. Pessot G., Cremer P., Borin D.Y. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 124904. <https://doi.org/10.1063/1.4896147>
11. Gundermann T., Cremer P., Lowen H. et al. // Smart Mater. and Struct. 2017. V. 26. P. 045012. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa5f>
12. Puljiz M., Menzel A.M. // Phys. Rev. E. 2017. V. 95. P. 053002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.053002>
13. Agirre-Olabide I., Lion A., Elejabarrieta M.J. // Smart Mater. and Struct. 2017. V. 26. P. 341. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/26/3/035021>
14. Menzel A.M. // Arch. of Appl. Mechanics. 2019. V. 89. P. 17. <https://doi.org/10.1007/s00419-018-1413-7>
15. Harne R.L., Deng Zhangxian, Dapino M.J. // J. Intellig. Mater. Syst. and Struct. 2017. V. 29. P. 265. <https://doi.org/10.1177/1045389X17721037>
16. Borin D., Stepanov G., Dohmen E. // Arch. of Appl. Mech. 2018. V. 88. P. 1. [doi.org/10.1007/s00419-018-1456-9](https://doi.org/10.1007/s00419-018-1456-9)
17. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Корнев К.Г., Степанов Г.В. // ВМС. Сер. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 498.
18. Valiev H.H., Karnet Yu. N., Kochurov N.L. et al. // Mater. Phys. and Mech. 2016. V. 26. № 1. P. 45.

## Scanning Probe Microscopy of Magnetoreological Elastomers

H. H. Valiev, A. Ya. Minaev, G. V. Stepanov, Yu. N. Karnet, O. B. Yumashev

The shape and size distribution of micro and nano-sized particles of a magnetoactive filler in an elastomeric matrix on the surface of a magnetorheological composite were determined by SEM and AFM methods. With the help of AFM, the phenomena of the restructuring of particles of filler aggregates on the surface of elastomers under the action of a small external applied constant magnetic field are directly visualized. A model is proposed for the interaction of a magnetoactive filler with an elastomeric matrix of a composite, which explains the observed experimental results.

**Keywords:** scanning electron and atomic force microscopy, magnetorheological elastomers.