

01

©1993 г.

## О РАСЧЕТЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ

*В.Б.Цвицинский*

Предложена методика для расчета свойств гетерогенных смесей с привлечением феноменологической функции, позволяющей учесть структуру материала, т.е. распределение компонентов в объеме. Соответствующая функция содержит два коэффициента, один из которых определяет тип задачи (задача узлов или связей), второй имеет степенную взаимосвязь с пороговой концентрацией включений. Выражения дают возможность описывать свойства гетерогенных смесей во всей области их существования от последовательного до параллельного соединения компонентов.

С развитием научно-технического прогресса гетерогенные материалы получают все более широкое значение в самых различных областях техники: электротехнике, порошковой металлургии, теплотехнике и др. Изучением их свойств занимаются уже более 100 лет. Первой фундаментальной работой в этой области можно считать трактат Дж.К.Макевелла, одна из глав которого посвящена проводимости гетерогенных сред. Дальнейшее развитие соответствующих исследований, выполненных Лорентцем, Релеем, Викером, Брюгеманом, Оделевским, Ландау и Лифшицем и многими другими, привело к созданию основ теории гетерогенных сред, которая продолжает развиваться и сейчас.

Вместе с тем предложенные методики расчета гетерогенных систем практически не учитывают структуру материалов и описывают их характеристики весьма приближенно. Однако такая задача может решаться путем привлечения феноменологической функции, позволяющей с более высокой точностью по сравнению с существующими методиками описывать характеристики смесей. Для расчетов в этой работе используется одна из характеристик материала — диэлектрическая проницаемость.

Параметры гетерогенных смесей, удовлетворяющие требованиям теории обобщенной проводимости, описываются посредством модели эффективной среды, теории протекания, метода элементарных ячеек.

Формулы теории протекания применяются для описания характеристик смесей в критической области, а в остальных случаях обычно применяются выражения, полученные с помощью моделей эффективной среды [1,2].

Метод элементарных ячеек, заключающийся в выборе элементарной ячейки, адекватной рассматриваемой структуре смеси, дает ряд выра-

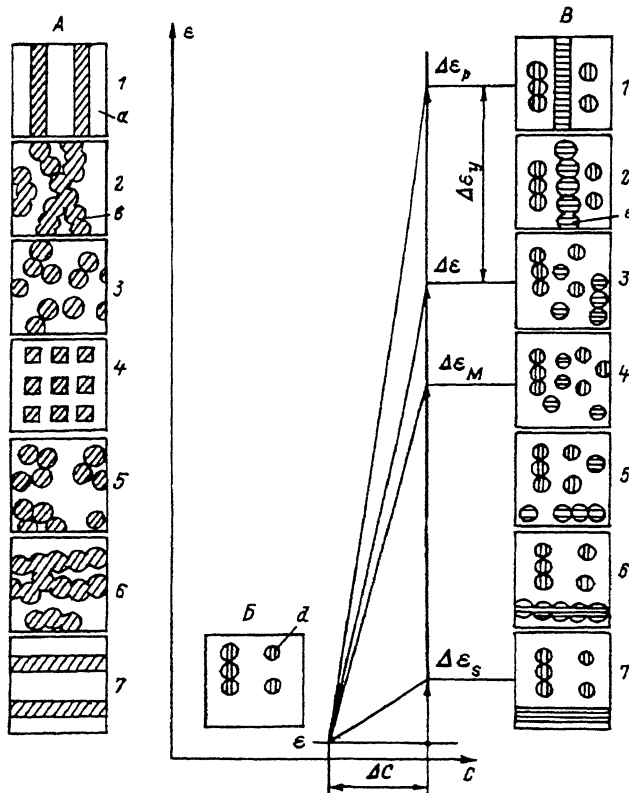
жений, близких к формулам, полученным с применением моделей эффективной среды [3-5]. Выражения, полученные в последнее время с помощью моделей эффективной среды [2,6,7], содержат такую характеристику структуры, как координационное число, причем они предполагают наличие фазового контакта между частицами. После монолитизации смесь характеризуется пороговой концентрацией включений  $C_c$ , которая соотносится с координационным числом зависимостью  $C_c = 2/z$  [8]. Сравнение этой зависимости с достаточно точными данными, полученными в теории протекания [9], показывает, что она имеет погрешность до 60% при  $z = 4$ . В связи с этим можно сделать вывод, что соответствующие выражения, описывающие параметры гетерогенных смесей с помощью моделей эффективной среды, используют оценочные характеристики ее структуры.

Для описания смесей, содержащих включения с точечными контактами и без них, на основе моделей эффективной среды предлагается ряд выражений, не учитывающих форму, полидисперсность частиц и их агрегирование [3-5,10].

Расположение компонентов в объеме смеси можно выразить феноменологической функцией, содержащей коэффициенты, связанные с характеристиками структуры — пороговой концентрацией включений или координационным числом, и с учетом типа задачи — связей или узлов.

Рассмотрим изменение диэлектрической проницаемости смеси в зависимости от распределения компонентов в объеме (рис. 1). Согласно неравенству Винера [11], возможно при конкретной концентрации включений предложить определенный набор структур гетерогенной смеси, обладающих различными значениями диэлектрической проницаемости (рис. 1,А). Сюда относятся параллельное соединение компонентов (1); бесконечный кластер с наличием определенной площади фазового контакта между включениями в матрице, который характеризуется пороговой концентрацией включений и сечением, с преимущественным расположением по вертикали (2); бесконечный кластер с наличием точечных контактов в матрице, при его преимущественном расположении по вертикали; структура может характеризоваться пороговой концентрацией включений или координационным числом вплоть до их максимальной упаковки (3); равномерное распределение включений в объеме с условием отсутствия их касания между собой вплоть до концентрации  $C = 1$  (идеальная матричная структура) (4); аналогичный 3, но при преимущественном расположении бесконечного кластера по горизонтали (5); аналогичный 2, но при преимущественном расположении бесконечного кластера по горизонтали (6); последовательное соединение компонентов, которое отличается от параллельного (1) только расположением в пространстве (7).

Рассмотрим изменение структуры произвольной гетерогенной системы на рис. 1,Б при увеличении концентрации включений на величину  $\Delta C$ . Структуры, представленные на рис. 1,В, содержат гетерогенную систему рис. 1,Б с дополнительными включениями  $\Delta C$ , подключенными аналогично структурам рис. 1,А. Следует отметить, что в структуру рис. 1,В  $\frac{1}{4}$  введена дополнительная концентрация включений  $\Delta C$  таким образом, что она обеспечивает характеристики идеальной матричной структуры. Показанные структуры на рис. 1,В отличаются друг от друга формой, расположением дополнительных включений. Пусть влияние этих особенностей на диэлектрическую проницаемость системы описывается функ-



**Рис. 1.** Модель гетерогенного диэлектрика и эволюция его структуры в зависимости от распределения дополнительных включений.

*A* — изменение структуры смеси согласно неравенству Винера — от параллельного до последовательного соединения компонентов, *B* — структура рассматриваемой произвольной смеси, *B* — структура смесей при введении включений  $\Delta C$ ; *a* — компонент с низкой диэлектрической проницаемостью, *b* — второй компонент с высокой диэлектрической проницаемостью (включения), *d* — включения рассматриваемой смеси, *e* — дополнительные включения  $\Delta C$ .

цией  $\varphi(n, C)$ , т.е. посредством коэффициента  $n$  и концентрации включений. Рассматриваемая гетерогенная система с произвольной структурой характеризуется величиной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  (рис. 1). При увеличении концентрации включений на величину  $\Delta C$  величина диэлектрической проницаемости системы будет меньше, чем в случае параллельного ее включения, на  $\Delta\varepsilon_y$  (рис. 1)

$$\Delta\varepsilon_y = (\Delta\varepsilon_p - \Delta\varepsilon_s)\varphi'(n, C),$$

где  $\Delta\varepsilon_p$ ,  $\Delta\varepsilon_s$  — увеличение диэлектрической проницаемости в случаях параллельного и последовательного подсоединения включений  $\Delta C$  в систему;  $\varphi'(n, C)$  — функция, определяющая влияние формы, размера и расположения включений системы на величину диэлектрической проницаемости системы по сравнению с параллельным соединением добавочной величины включений  $\Delta C$  за счет их расположения в объеме;  $n$  — коэффициент, характеризующий структуру гетерогенной смеси, связанный с пороговой концентрацией включений;  $C$  — концентрация включений.

Приращение диэлектрической проницаемости рассматриваемой смеси выразится

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_p - \Delta\varepsilon_y$$

или

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_p - (\Delta\varepsilon_p - \Delta\varepsilon_s)\varphi'(n, C).$$

В дифференциальном виде это выражение запишется

$$\frac{d\varepsilon}{dC} = \frac{d\varepsilon_p}{dC} - \left( \frac{d\varepsilon_p}{dC} - \frac{d\varepsilon_s}{dC} \right) \varphi'(n, C).$$

Его решением является выражение

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left( 1 + \frac{C}{f(n, C) + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}} \right) \quad (1)$$

при

$$0 \leq f(n, C) \leq 1 - C, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость матрицы и выключений ( $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ ).

Для удобства построения графиков и их наглядности принято  $f(n, C) = -\varphi(n, C)$ . Пределы существования  $f(n, C)$  определены из граничных условий [11]  $\varepsilon_s \leq \varepsilon \leq \varepsilon_p$  или

$$\varepsilon_1 \left( 1 + \frac{C}{1 - C + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}} \right) \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1 \left( 1 + \frac{C}{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}} \right).$$

Область существования функции (2) показана на рис. 2, где прямая  $AB$  представляет функцию  $f(n, C) = 1 - C$  при последовательном соединении компонентов. Прямая  $KB$  — параллельное соединение компонентов  $f(n, C) = 0$ ,  $DB$  — идеальная матричная смесь (по Максвеллу-Оделевскому), которая имеет  $f(n, C) = (1 - C)/3$ .

При  $C \rightarrow 0$  любая гетерогенная смесь приближается к матричной и, следовательно, ее функция структуры должна представляться кривой в области  $ДAB$  или  $ДKB$ , проходящей через точки  $Д$  и  $В$ . Поскольку функция (2) в области  $ДВК$  ограничена своими значениями, относящимися к идеальной матричной структуре и параллельному соединению компонентов, то можно сделать предположение, что эта функция может описываться членами степенного ряда, полученного из выражения функции идеальной матричной структуры

$$f(n, C) = \frac{1 - C}{3} = \frac{(1 - C^n) \frac{1}{1 - C^n}}{3 \cdot \frac{1}{1 - C}} = \frac{(1 - C^n)(1 + C^n + C^{2n} + \dots + C^{(i-1)n})}{3(1 + C + C^2 + \dots + C^{i-1})} \quad (3)$$

при  $i = 1, 2, 3, \dots$

Сопоставляя выражения (2) и (3), получим пределы изменения коэффициента  $n$ :  $0 \leq n \leq 1$ .

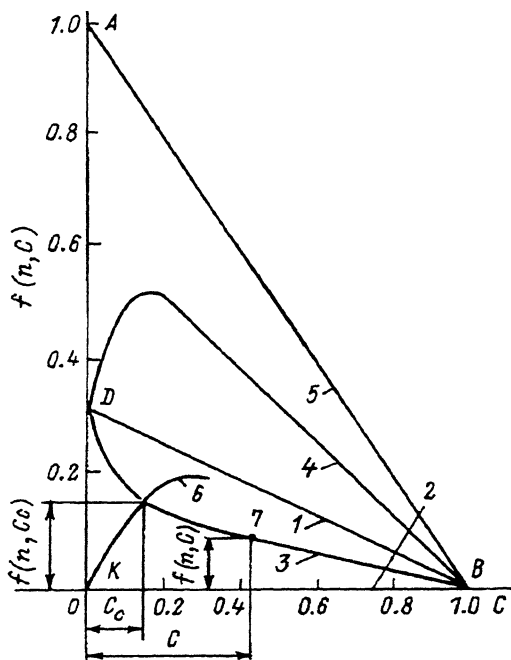


Рис. 2. Область существования функции структуры во взаимосвязи с пороговой концентрацией включений.

1 — идеальная матричная структура,  $f(n, C) = (1 - C)/3$ ; 2 — параллельное соединение компонентов,  $f(n, C) = 0$ ; 3, 4 — произвольные гетерогенные системы с функцией структуры по (3) и (4) соответственно; 5 — последовательное соединение компонентов,  $f(n, C) = 1 - C$ ; 6 — пороговая концентрация включений  $C_c = f(n)$  по (5); 7 — произвольная гетерогенная система и ее структурные характеристики.

Поскольку структуры последовательного и параллельного соединения компонентов отличаются между собой только расположением в пространстве, то коэффициент  $n$  в областях  $ABD$  и  $DKB$  (рис. 2) изменяется в одинаковых пределах. Это позволяет сделать вывод о подобном расположении кривых  $BD$  в этих областях с учетом несимметричности их расположения относительно функции структуры идеальной матричной смеси. Функция структуры в области  $ABD$  в этом случае выразится

$$f(n, C)_{ABD} = 2[f(n, C)_{BD} - f(n, C)_{KBD}] + f(n, C)_{BD}$$

или

$$f(n, C)_{ABD} = 1 - C - \frac{2}{3} \frac{1 - C^{in}}{1 + C + C^2 + \dots + C^{i-1}}. \quad (4)$$

Сравнение функций  $f(n, C)$ , полученных из выражений Максвелла-Оделевского, Брюггемана, Ландау-Лифшица [11] с помощью формулы (1), и расчетных зависимостей по (3) при  $i = 1$  и соответствующих коэффициентах  $n$  дает их достаточно хорошее совпадение.

Аналогичное совпадение функций структуры для выражений, описывающих вязкость суспензий [12], с расчетными по той же формуле (3) приводит к достаточно близким зависимостям при  $i = 2$  и соответствующих коэффициентах  $n$ .

Оценивая полученные результаты с точки зрения теории протекания, можно сделать вывод о том, что для описания характеристик гетерогенных смесей, отвечающих требованиям задачи связей, необходимо применение коэффициента  $i = 1$ , а в случае задачи узлов —  $i = 2$ .

Рассмотрим связь коэффициента структуры  $n$  с пороговой концентрацией включений. Кривая  $DB$  в области  $DKB$  (рис. 2) при  $n \rightarrow 0$  изгибается

и какой-то своей точкой стремится к началу координат. Эта точка определяет момент контактирования отдельных частиц или кластеров, т.е. ту пороговую концентрацию одной из фаз, при которой возможно образование бесконечного кластера. Предположим, что этот момент определяется как точка перегиба кривой  $ВД$  относительно прямой  $ВД$ , т.е.

$$\left[ \frac{(1 - C_c^n)(1 + C_c^n + C_c^{2n} + \dots + C_c^{(i-1)n})}{3(1 + C_c + C_c^2 + \dots + C_c^{i-1})} \right]'_{C_c} = \left( \frac{1 - C_c}{3} \right)'_{C_c}. \quad (5)$$

При  $i = 1$ ,  $C_c = n^{-\frac{1}{n}}$ , при  $i = 2$

$$\left( \frac{1 - C_c^{2n}}{1 + C_c} \right)'_{C_c} = -1.$$

Полученные зависимости подтверждают пределы изменения коэффициента  $n$ : так, при  $0 \leq C_c \leq 1$  имеем  $0 \leq n \leq 1$ .

Результаты расчета концентрационной зависимости электропроводности по выражениям (1),(5) близко совпадают с экспериментальными данными, в частности, для натриевой бронзы  $\text{Na}_4\text{NO}_3$ , смеси порошков меди с глиноземом, пористой керамики  $\text{TiO}_2$  при  $C_c = 0.2$  [3]. Погрешность расчета по сравнению с экспериментальными данными составляет не более 12%. Следует отметить, что пороговую концентрацию включений легко определять в системах проводник — изолятор, а в других это сделать достаточно затруднительно. Однако многие системы позволяют с учетом технологии их изготовления определять среднюю упаковку частиц или координационное число [13]. В связи с этим можно представить зависимость пороговой концентрации включений от координационного числа достаточно близкой к данным теории протекания:

$$C_c = \frac{2}{z + 2} \quad \text{для } i = 1,$$

$$C_c = \frac{3}{z + 3} \quad \text{для } i = 2. \quad (6)$$

При сравнении этих зависимостей с данными теории протекания [9] обнаруживается их расхождение не более 15%. Выражения (6) определяют физический смысл соотношений характеристик структуры. Так, при  $C_c \rightarrow 0$  — параллельное соединение компонентов и  $z \rightarrow \infty$ , что можно объяснить контактом центральной частицы со всеми остальными (поскольку включение монолитно). При  $C_c \rightarrow 1$  — идеальная матричная структура, в которой  $z \rightarrow 0$ , что можно объяснить отсутствием точек касания частиц вплоть до концентрации включений  $C = 1$ .

Расчет координационного числа по выражениям (1),(3),(5),(6) для стеклокерамической композиции с концентрацией включений — керамики  $C = 0.5$  дает величину  $z = 7.5$ , а его определение по технологическим параметрам, согласно методике, изложенной в работе [13], приводит к достаточно близкому значению  $z = 6.2$  [14].

Пределом применения выражения (1) для описания свойств гетерогенных систем, частицы которых не имеют фазовых контактов между собой,

является максимально возможная при данной пороговой концентрации упаковка частиц.

Поскольку любая упаковка включений в смеси выше пороговой является исходным состоянием системы для образования новой структуры, обладающей уже фазовым контактом между включениями, то и полученное выражение (3) должно определенным образом характеризовать эти структуры. В этой связи рассмотрим модель гетерогенной системы, содержащей включения с фазовыми контактами, — бесконечный кластер в виде параллельно соединенных двух структур. Одна из них представляет чистые включения — часть кластера, вторая — структуру, не содержащую частиц с фазовыми контактами.

На рис. 2 представлена произвольная гетерогенная система и ее структурные характеристики: пороговую концентрацию включений  $C_c$ ; концентрацию включений  $C$ ; величину ее функции структуры  $f(n, C)$ ; величину ее пороговой функции структуры  $f(n, C_c)$ .

Долю параллельно подключенного кластера, согласно принятой модели и рис. 2, можно определить как

$$D_p = \frac{f(n, C_c) - f(n, C)}{f(n, C_c)}.$$

Концентрация включений параллельно подключенной части кластера выразится

$$C_p = \frac{f(n, C_c) - f(n, C)}{f(n, C_c)} C.$$

Концентрация включений, входящих в структуру и состоящих из частиц, не имеющих фазовых контактов между собой, которая также подключена параллельно к предыдущей, определится

$$C_m = C - C_p.$$

Имея параллельно включенные структуры согласно модели, легко получить выражение для описания его свойств

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left( 1 + \frac{C - C_p}{\frac{1 - (C - C_p)}{3} + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}} \right) (1 - C_p) + \varepsilon_2 C_p \quad (7)$$

при  $C \geq C_c$ .

В случае  $C < C_c$  системы, содержащие структуры с фазовыми включениями частиц-включений, рассчитываются по выражениям (1), (3).

Оценка точности выражения (7) проведена путем его сравнения с выражениями, приведенными в [15], где вязкость поликристаллических тел в значительной степени обусловлена пористостью при их спекании. Результаты сравнения приведены в табл. 1.

Из таблицы видно достаточно хорошее совпадение данных. О точности оценки диэлектрической проницаемости смеси с привлечением различных выражений можно судить по их производной — температурному коэффициенту диэлектрической проницаемости. Взяв от выражения

Таблица 1. Зависимость вязкости поликристаллических тел от пористости при их спекании

Выражение	Пористость						
	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$\eta/\eta_2 = 1 - \Pi$ (оценочное [15])	0.9	0.85	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
$\eta/\eta_2 = 1 - 5/3\Pi$ (более точное [15])	0.83	0.74	—	—	—	—	—
По (7) при $i = 2$ и $n = 0.1$	0.81	0.72	0.62	0.49	0.36	0.26	0.16

Таблица 2. Температурный коэффициент диэлектрической проницаемости стеклокерамических смесей

Порядковый номер	Состав композиции	Объемное содержание фаз, %	Температурный коэффициент $TK\epsilon \cdot 10^6 1/^\circ C$			Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ (эксперимент)
			расчет по [4]	эксперимент	расчет по (8) с учетом эксперимента	
1	Пирониобат свинца $Pb_2Nb_2O_7$	53.7	+90	—420... — 500	—454	48
	Твердый раствор $CaTiO_3 - LaAlO_3$	6.8				
	Боросвинцовистое стекло	39.5				
2	Пирониобат свинца $Pb_2Nb_2O_7$	43.5	+277	—420... — 520	—425	51
	Твердый раствор $(Ba_{0.9}Ca_{0.1})(La_{0.55}Bi_{0.45})Ti_4O_{12}$	11.5				
	Боросвинцовистое стекло	45.0				
3	Твердый раствор $(Ba_{0.9}Ca_{0.1})(La_{0.55}Bi_{0.45})Ti_4O_{12}$	40.4	—36	—30... — 70	—65	49
	Пирониобат свинца $Pb_2Nb_2O_7$	9.1				
	Боросвинцовистое стекло	50.5				
4	Твердый раствор $CaTiO_3 - LaAlO_3$	40.5	+15	—10... — 50	—43	29
	Пирониобат свинца $Pb_2Nb_2O_7$	11.8				
	Боросвинцовистое стекло	47.7				



(1) производную и сделав необходимые математические преобразования, получим

$$TK\varepsilon = TK\varepsilon_1 + \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right)^2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon C} (TK\varepsilon_2 - TK\varepsilon_1), \quad (8)$$

где  $TK\varepsilon$ ,  $TK\varepsilon_1$ ,  $TK\varepsilon_2$  — температурные коэффициенты диэлектрической смеси, первого и второго (включений) компонентов соответственно.

В табл. 2 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных по величине  $TK\varepsilon$  стеклокерамических смесей.

Как видно из табл. 2, результаты расчета по (8) и экспериментальные данные достаточно близки.

Предлагаемая методика для расчета свойств гетерогенных систем позволяет минимизировать число экспериментальных исследований, а также учесть такие характеристики смеси, как пороговая концентрация включений и их координационное число.

## Выводы

1. Расчет свойств гетерогенных смесей с привлечением феноменологической функции позволяет учесть структуру материала, т.е. размещение включений в объеме, и одновременно дает информацию о свойствах во всей области существования смеси от последовательного до параллельного соединения компонентов. Погрешность расчета не превышает 15%.

2. Феноменологическая функция содержит два коэффициента, один из которых имеет степенную взаимосвязь с пороговой концентрацией включений, второй определяет тип задачи — узлов или связей.

## Список литературы

- [1] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // УФМ. 1975. Т. 117. № 3. С. 401–435.
- [2] Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М.: Радио и связь, 1983. 128 с.
- [3] Дутьнев Г.Н. Коэффициенты переноса в неоднородных средах. Л., 1979. 64 с.
- [4] Одолевский В.И. // ЖТФ. 1951. Т. 21. Вып. 6. С. 667–673.
- [5] Нетушил А.В. // Электричество. 1975. № 10. С. 1–8.
- [6] Кирпатрик С. // Теория и свойство неупорядоченных материалов / Под ред. В.Л.Бонч-Бруевича. М.: Мир, 1977. С. 249–292.
- [7] Smith D.P., Anderson J.C. // Phil. Mag. В. 1981. Vol. 43. N 5. P. 797–810.
- [8] Дубров В.Е., Левинштейн М.Е., Шура М.С. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 5. С. 2014–2024.
- [9] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [10] Дутин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектrolитах. Киев: Наукова думка, 1972. 216 с.
- [11] Тареев В.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982. 320 с.
- [12] Современные композиционные материалы / Под ред. Браутмана, Крока. М.: Мир, 1970. 672 с.
- [13] Зимон А.Д., Андрианов Е.И. Аутогезия сыпучих материалов. М.: Металлургия, 1978. 288 с.
- [14] Пеицинский В.В. // Электронная техника. Сер. радиодетали и радиокомпоненты. 1987. Вып. 4(69). С. 13–15.
- [15] Скороход В.В. // Теория и технология спекания. Киев: Наукова думка, 1974. С. 79–86.

Поступило в Редакцию  
17 апреля 1992 г.