

08

Приближения эффективной среды для описания многокомпонентных композитов

© Л.А. Апресян, Т.В. Власова, В.И. Красовский, В.И. Крыштоб, С.И. Расмагин[¶]

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

119991 Москва, Россия

[¶] e-mail: rasmus123@yandex.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2019 г.

Принято к публикации 15 января 2020 г.

Сравнено несколько обобщений приближения эффективной среды Бруггемана с использованием эллиптических ячеек, а именно „одноосное“ анизотропное приближение и две изотропных модели с усреднением по хаотическим ориентациям и случайным проводимостям частиц, позволяющие рассматривать многокомпонентные композиты с различными частицами наполнителей (например, с углеродными нанотрубками и графенами). Получены выражения для соответствующих порогов протекания. Показано, что все рассматриваемые приближения приводят к одинаковому „правилу сложения“ обратных порогов протекания, найденному ранее для частного случая двухкомпонентных наполнителей с привлечением оценок эксклюзивного объема. Обсуждено соотношение указанного „правила сложения“ с часто наблюдаемыми синергетическими эффектами, описание которых требует учета ближних корреляций и лежит за пределами теорий эффективной среды. Для модельной задачи с параметрами, отвечающими углеродным трубкам в полимерной матрице, рассматриваемые модели привели к качественно сходным результатам и дают эффективную проводимость, лежащую в границах Хашина–Штрикмена. С использованием известного метода двухмасштабного усреднения, учитывающего возможность агломерации частиц наполнителя, показано, что в рамках рассматриваемых моделей агломерация может приводить как к увеличению, так и к уменьшению порога протекания.

Ключевые слова: приближение эффективной среды Бруггемана, порог протекания, модель эллиптических частиц, правило сложения обратных порогов, модели агломерации.

DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49453.446-18

Введение

При описании экспериментов, связанных с измерениями характеристик композитных сред, широко используется понятие эффективных параметров, позволяющих оценивать наблюдаемые свойства композитов без решения строгих уравнений электродинамики, гидродинамики, механики сплошных сред или теплопроводности (так называемая теория гомогенизации (см. например, [1,2]); ниже мы будем для определенности рассматривать случай эффективной проводимости электропроводящих сред). Существует множество эвристических подходов к получению эффективных параметров. Одним из наиболее распространенных является приближение эффективной среды Бруггемана (Effective Medium Approximation, EMA) [3], которое позволяет простыми средствами не только вычислить эффективные параметры, но и получить качественную картину возникновения порога протекания. В этом состоит отличие EMA от других подходов к гомогенизации, таких как приближение Максвелла Гарнетта [4] (не описывающее порога протекания), или разнообразных оценок порога, не позволяющих рассчитать эффективные параметры (численные методы оценки порога типа метода Монте–Карло [5], теория эксклюзивного объема [6], решеточные модели теории перколяции [7], вероятностные

модели, приводящие к интегральному уравнению типа Орнштейна–Цернике [8]).

Композиты, состоящие из нескольких макроскопических компонент, по характеру пространственного строения обычно разделяются на агрегаты (статистически-симметричные, типа смесей порошков) и керметы (несимметричные, в которых статистика пространственного распределения матрицы отлична от статистики наполнителей, как в случае сред со случайными вкраплениями) [9]. Приближение Бруггемана формально относится к композитам первого типа, хотя в приложениях широко используется и для случая керметов. В первоначальном варианте это приближение основывалось на модели сферических „эффективных ячеек“, в среднем однородно заполняющих композитную среду. Позже были предложены разнообразные варианты обобщений этого приближения на случай эллиптических частиц, а также многокомпонентных наполнителей, т.е. матриц, содержащих частицы с различной структурой (см., например, [1,2]).

В настоящей работе сравниваются три варианта таких обобщений. Они включают модель мононаправленных эллипсоидов (анизотропная среда) и два варианта моделей изотропных композитов с хаотически ориентированными эллипсоидами, традиционный [10] и вытекающий из усреднения по объему, рассмотренного в [11].

Получены соответствующие этим приближениям явные выражения для порогов протекания. Эти выражения применимы для моделей эллипсоидов с флуктуирующими параметрами, когда ЕМА приводит в общем случае к трудно решаемым трансцендентным уравнениям для эффективных параметров. Показано, что все они дают одинаковое “правило сложения обратных порогов”, полученное ранее в [12] для некоторого частного случая на основе обобщенных оценок эксклюзивного объема [6]. Это правило позволяет оценить порог протекания для матрицы с многокомпонентным наполнителем, если только известны “парциальные”, пороги, отвечающие заполнению каждой из компонент в отдельности. В соответствии с ним результирующий порог всегда лежит между „парциальными“ порогами, что не позволяет описать синергетические эффекты для порогов протекания. Оно позволяет также, используя известный из литературы метод двухмасштабного усреднения [13], оценить количественно влияние на порог протекания агломерации частиц наполнителя. Оказывается, что агломерация может как увеличивать, так и уменьшать порог протекания композита.

Ниже, рассматривая многокомпонентные композиты, в качестве иллюстрации мы будем говорить о случае наполнителей в виде углеродных нанотрубок и графенов. Для них характерны помимо сильно различающихся форм большие аспектные отношения (см. ниже) и, как следствие, низкие пороги протекания. Этот случай в последнее время привлекает большое внимание в приложениях в связи с многообещающими перспективами создания полимерных композитов нового поколения (см., например, [13–17]). Однако рассматриваемые ниже модели применимы для частиц с произвольными аспектными отношениями, величинами порогов и уровнями наполнения композитов.

В разд. 1 приведены формы указанных обобщений, и на модельном примере показано, что в случае нанотрубок в полимерной (диэлектрической) матрице они приводят к выражениям для эффективных проводимостей, лежащих в границах Хашина–Штрикмена. В разд. 2 получены выражения для соответствующих порогов протекания, на основе которых в разд. 3 выведено „правило сложения“ обратных порогов. В разд. 4 обсуждается соотношение рассматриваемых приближений с синергетическими эффектами, которые требуют учета ближних корреляций и лежат за пределами теорий среднего поля. Влияние агломерации на пороги протекания рассмотрено в разд. 5. В Заключение кратко формулируются основные выводы.

1. Формы ЕМА с эллиптическими ячейками

Рассмотрим сначала эффективную проводимость σ^* двухкомпонентного композита, состоящего из матрицы с проводимостью σ_0 (объемная доля матрицы f_0) и

внедренных в нее частиц с проводимостью σ_1 (объемная доля частиц f_1).

Наиболее распространенная форма обобщенного на случай эллиптических частиц приближения Бруггемана дается уравнением (см., например, [1,2], а также обзоры [18,19])

$$\left\langle \frac{\sigma(r) - \sigma^*}{\sigma^* + L_i(\sigma(r) - \sigma^*)} \right\rangle_v \equiv f_0 \frac{\sigma_0 - \sigma^*}{\sigma^* + L_i(\sigma_0 - \sigma^*)} + f_1 \frac{\sigma_1 - \sigma^*}{\sigma^* + L_i(\sigma_1 - \sigma^*)} = 0, \quad (1)$$

где L_i — фактор деполяризации вдоль рассматриваемой оси, а угловые скобки означают усреднение по „физическому бесконечно малому“ объему V :

$$\langle F(\sigma(r)) \rangle_v \equiv \frac{1}{V} \int_V F(\sigma(r)) dr = f_0 F(\sigma_0) + f_1 F(\sigma_1). \quad (2)$$

Здесь F — произвольная функция, и учтено, что проводимость $\sigma(r)$ по предположению кусочно-постоянна. Случай статистически изотропной среды в простейшей „классической“ схеме ЕМА отвечает модели сферических ячеек, для которой $L_i = 1/3$.

При выводе (1) считается, что как для частиц, так и для точек среды применима модель одинаково ориентированных и геометрически подобных друг другу эллипсоидов с одинаковыми факторами деполяризации. В этом случае среда является статистически анизотропной. Формально соотношение (1) справедливо для трех ортогональных осей $i = x, y, z$, совпадающих с главными осями эллипсоида. Если в качестве L_i использовать обычные факторы деполяризации, определенные для изотропной среды, то (1) дает три независимых уравнения для каждой из осей. Это приближение известно под названием „традиционного“ [20]. При более последовательном подходе [21] в качестве L_i факторы деполяризации в анизотропной среде, которые отличаются от обычных факторов деполяризации [22], и тогда (2) оказывается более сложной системой из трех связанных уравнений. Сравнение этих подходов имеется в [20].

Рассмотрим теперь статистически изотропный композит, моделируя частицы хаотически ориентированными эллипсоидами со случайными проводимостями. Если несколько обобщить используемый обычно подход (см., например, [13]), дополнив объемное усреднение статистическим усреднением по декларированным случайным параметрам, то для σ^* получается уравнение

$$\left\langle \frac{\sigma(r) - \sigma^*}{\sigma^* + L(\sigma(r) - \sigma^*)} \right\rangle \equiv f_0 \left\langle \frac{\sigma_0 - \sigma^*}{\sigma^* + L^{(0)}(\sigma_0 - \sigma^*)} \right\rangle + f_1 \left\langle \frac{\sigma_1 - \sigma^*}{\sigma^* + L^{(1)}(\sigma_1 - \sigma^*)} \right\rangle = 0. \quad (3)$$

Здесь уже $L^{(i)}$ — тензоры деполяризации эллипсоидов, моделирующих точки матрицы ($i = 0$) и частиц ($i = 1$),

σ_i — соответствующие тензоры проводимости, которые считаются соосными с тензорами $L^{(i)}$, а угловые скобки означают полное статистическое усреднение

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{3} \text{Sp} \langle \dots \rangle_{L, \sigma}, \quad (4)$$

которое включает усреднение по ориентациям эллипсоидов (сводящееся к вычислению трети следа, $\frac{1}{3} \text{Sp}$), а также усреднение по случайным распределениям $L^{(i)}$ и σ_i . Здесь и ниже мы не вводим специальных обозначений для тензорных величин, считая их характер понятным из контекста.

Обобщенная форма ЕМА (3) позволяет рассматривать случай многокомпонентных композитов, которым отвечает задание соответствующих функций распределения для случайных параметров $L^{(i)}$ и σ_i . При этом первое слагаемое в правой части (3) соответствует точкам среды, а во втором для удобства выделена объемная доля f_1 всех компонент наполнителя. Альтернативным является вариант описания, в котором каждой j -ой компоненте наполнителя приписывается своя объемная доля f'_j , так что $f_1 = f'_j$. В нашем случае усреднение $\langle \dots \rangle_{L, \sigma}$ нужно трактовать как условное, с некоторым заданным распределением $L^{(1)}$ и σ_1 по ансамблю частиц наполнителя.

В уравнении (3) параметры σ_0 и $L^{(0)}$ описывают „ячейку среды“, т.е. служат для оценки значений поля в точках композита, лежащих вне частиц наполнителя [11]. При этом проводимость матрицы σ_0 в приложениях обычно можно считать заданной. В отличие от этого в общем случае компоненты тензора деполаризации для точек среды $L^{(0)}$ можно рассматривать как дополнительные подгоночные параметры (см. разд. 2) Фактически форма „ячейки среды“ зависит не столько от формы частиц, сколько от их взаимного расположения. Для изотропного случая в качестве $L^{(0)}$ обычно принимают простейшую модель сферы, полагая $L^{(0)} = 1/3$.

Для практического использования (3) нужно выбрать также какие-либо модели статистических распределений параметров $L^{(1)}$ и σ_1 , описывающих случайные характеристики частиц. В случае однокомпонентного наполнителя с известными характеристиками эти параметры считаются заданными, т.е. не флуктуирующими величинами.

Обобщения классической формы симметричного приближения ЕМА можно строить, используя разные подходы, что приводит к нескольким различным результатам [18]. В разд. 2 мы сравним приближения (3) с другой формой обобщения ЕМА, которая вытекает из прямых оценок с усреднением по объему [11]:

$$f_0 \left\langle \frac{(\sigma_0 - \sigma^*)(1 - L^{(0)})}{\sigma^* + L^{(0)}(\sigma_0 - \sigma^*)} \right\rangle + f_1 \left\langle \frac{(\sigma_1 - \sigma^*)(1 - L^{(1)})}{\sigma^* + L^{(1)}(\sigma_1 - \sigma^*)} \right\rangle = 0 \quad (5)$$

и отличается от выражения (3) наличием множителей $(1 - L^{(i)})$ в числителях выражений под знаками усреднения.

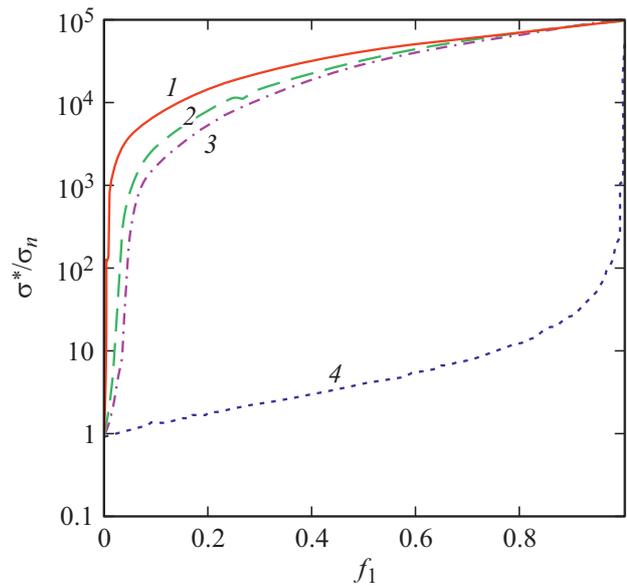


Рис. 1. Зависимость эффективной проводимости от фактора заполнения f_1 : 3 — для модели (3) и 2 — для модели (5) (1 — верхняя, 4 — нижняя границы Хашина–Штрикмена).

Для иллюстрации приведенных выше моделей сравним соответствующие оценки эффективных параметров для случая полимерного композита с углеродными нанотрубками [13] с известными границами Хашина–Штрикмена для эффективной проводимости композитов, состоящих из компонент с изотропными проводимостями (см., например, [1])

$$\sigma_m \left(1 + \frac{f_M \left(\frac{\sigma_M}{\sigma_m} - 1 \right)}{1 + \frac{f_m}{d} \left(\frac{\sigma_M}{\sigma_m} - 1 \right)} \right) \leq \sigma^* \leq \sigma_M \times \left(1 + \frac{f_m \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_M} - 1 \right)}{1 + \frac{f_M}{d} \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_M} - 1 \right)} \right). \quad (6)$$

Здесь $\sigma_m = \min(\sigma_1, \sigma_2)$, $\sigma_M = \max(\sigma_1, \sigma_2)$, $f_{m,M}$ — отвечающие σ_m и σ_M объемные доли, а d — размерность пространства, в нашем случае $d = 3$.

На рис. 1 показаны результаты расчета эффективных проводимостей в моделях ЕМА (3) и (5) для случая двухкомпонентного композита с сильно вытянутыми частицами при заданных значениях геометрических факторов и проводимостей в изотропной среде (модель сфероидов с $L = L_c^{(1)} = 0.01$ и $\sigma_1/\sigma_0 = 10^5$, что соответствует оценкам, принятым в [13] при описании углеродных нанотрубок в полимерной матрице). Из этого рисунка видно, что хотя уравнения (3) и (5) заметно различаются по форме, что отвечает разным способам усреднения при их получении, обе эти модели дают значения σ^* , лежащие в границах Хашина–Штрикмена.

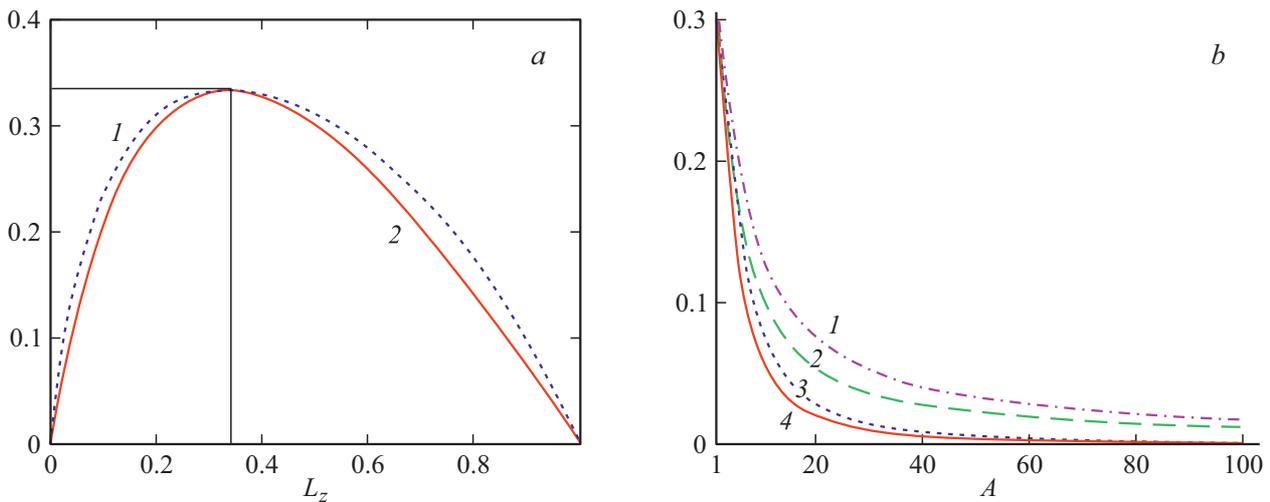


Рис. 2. Зависимость порогов протекания в модели сфероидов: от продольного фактора деполяризации частиц и от аспектного отношения: 1 — f_{1c}^{**} , 2 — f_{1c} (a); 1 — f_{1c}^{**} , 2 — f_{1c} — для сплюснутых сфероидов, 3 — f_{1c}^{**} , 4 — f_{1c} — для вытянутых сфероидов (b).

2. Пороги протекания для многокомпонентных сред

Обобщенные формы ЕМА (3) и (5) требуют выбора статистических распределений входящих в них случайных параметров и приводят, вообще говоря, к трансцендентным уравнениям для эффективной проводимости σ^* . В случае многокомпонентных наполнителей с сильно различными характеристиками, как например углеродных трубок и графенов, требуется задать вероятности встретить в массе наполнителя частицы каждой из компонент, или иначе, относительные доли компонент.

При традиционных подходах оценочные параметры, входящие в уравнение для σ^* , считаются не флуктуирующими и используются в качестве подгоночных при описании конкретных экспериментов. В моделях с флуктуирующими параметрами соответствующие (3) и (5) пороги протекания можно найти в самой общей форме, не решая этих уравнений. Для этого достаточно рассмотреть случай диэлектрической матрицы $\sigma_0 = 0$ с проводящими частицами $\sigma_1 \neq 0$. Полагая в (1), (3) и (5) сначала $\sigma_0 = 0$, и затем $\sigma^* = 0$ (порядок этих подстановок важен!) нетрудно получить следующие выражения для порогов протекания:

$$f_c = L_i \tag{7}$$

— в „мононаправленном“ случае (1),

$$f_{1c}^* = 1 / \left(1 + \left\langle \frac{1}{L^{(1)}} \right\rangle / \left\langle \frac{1}{1 - L^{(0)}} \right\rangle \right) \tag{8}$$

— в случае „традиционного“ изотропного приближения (3), и

$$f_{1c} = 1 / \left\langle \frac{1}{L^{(1)}} \right\rangle \tag{9}$$

— в случае (5). Здесь, как и ранее, усреднение понимается в самом общем виде (4), $L^{(0)}$ и $L^{(1)}$ тензоры деполяри-

зации для среды и частиц соответственно. Если принять простейшее предположение, что материалу изотропной матрицы отвечает изотропный тензор деполяризации $L^{(0)} = \frac{1}{3}$, то (8) упрощается и принимает вид

$$f_{1c}^{**} = 1 / \left(1 + \frac{2}{3} \left\langle \frac{1}{L^{(1)}} \right\rangle \right). \tag{10}$$

Выражение (7) отвечает модели ориентированных частиц с заданным фактором деполяризации L_i . В отличие от этого выражения (8)–(10) содержат символы статистического усреднения, что позволяет использовать их для описания многокомпонентных композитов с флуктуирующими параметрами. Рассмотрим некоторые следствия этих выражений.

Для сравнения порогов в моделях (9) и (10) на рис. 2 показаны зависимости f_{1c} и f_{1c}^* от фактора деполяризации $L_z^{(1)}$ для простейшей модели сфероидов, т.е. эллипсоидов вращения вокруг оси z с заданными значениями факторов деполяризации. В этой модели символы усреднения сводятся к вычислению одной трети от следа, что с учетом условия $\text{Sp}L^{(j)} = 1$ приводит к соотношению

$$\left\langle \frac{1}{L^{(3)}} \right\rangle = \frac{1}{3} \text{Sp} \frac{1}{L^{(1)}} = \frac{1}{3} \left(\frac{4}{1 - L_z^{(1)}} + \frac{1}{L_z^{(1)}} \right). \tag{11}$$

Из рис. 2, a видно, что значения порогов (9) и (10) незначительно отличаются друг от друга, давая для модели сферических ячеек ($L_z^{(1)} = 1/3$) одинаковую известную оценку для приближений Бруггемана $f_{1c} = L_z^{(1)} = 1/3$. При этом наибольший порог достигается для сферических частиц, так что всякие отклонения от сферической формы приводят к уменьшению порога. Наименьшие значения порогов (формально $f_c \rightarrow 0$) реализуются при $L_z^{(1)} \rightarrow 0$ (случай тонких нитей типа

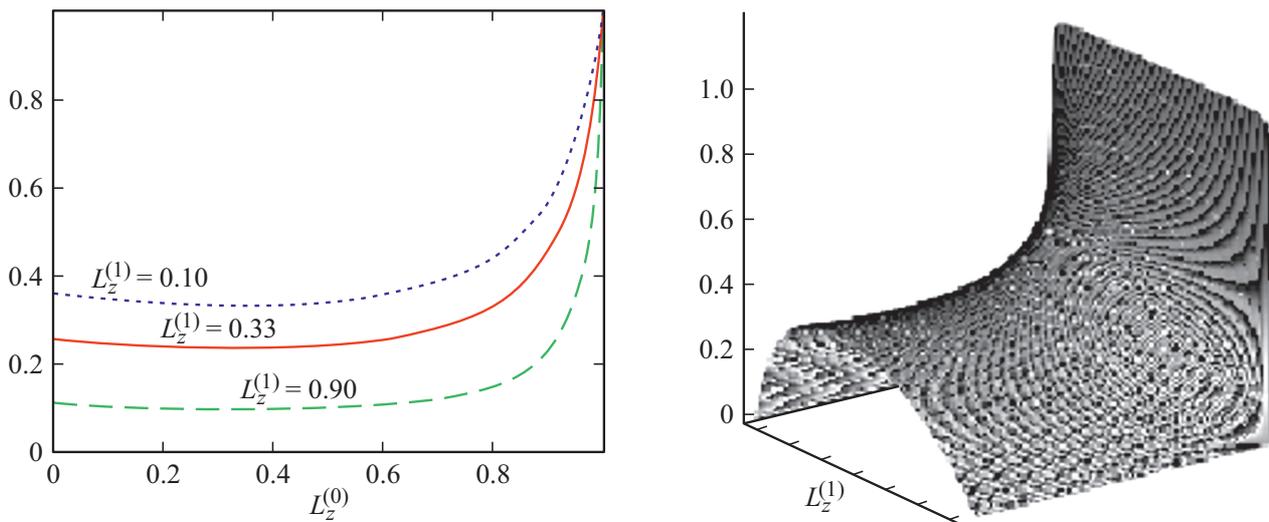


Рис. 3. Зависимость порога протекания (13) от параметров $L_z^{(1)}$ и $L_z^{(0)}$.

нанотрубок), и при $L_z^{(1)} \rightarrow 1$ (случай плоских дисков или „графенов“). Оба предела качественно согласуются с наблюдаемыми экспериментально малыми значениями порогов протекания для частиц с большим аспектным отношением A , которые определяются как отношение наибольшего $a_{z \max}$ к наименьшему $a_{z \min}$ из размеров частицы, $A = a_{\max}/a_{\min}$.¹

На рис. 2, *b* приведены также значения порогов протекания в моделях (9) и (10) в зависимости от аспектного отношения A , через которое $L_z^{(1)}$ выражается в виде известного интеграла (явные выражения которого имеются, например, в [23])

$$L_z^{(1)}(A) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+1)^{3/2}(1+A_1^2 s)}. \quad (12)$$

Здесь A_1 есть отношение полуосей сфероида, так что аспектное отношение $A = \min(A_1, 1/A_1)$. Из этого рисунка видно, что при одном и том же аспектном отношении A в рассматриваемых моделях вытянутые сфероиды („нанотрубки“) дают более низкий порог протекания, чем сплюснутые („графены“).

В отличие от изотропных моделей (9) и (10), для которых порог протекания не превышает $1/3$, в анизотропной модели (7) $f_c = L_i$ порог может изменяться в широких пределах, в соответствии с известным ограничением для фактора деполяризации $0 \leq L_i \leq 1$. Ограничение порога отсутствует и у более общей изотропной модели (8), где порог оказывается зависящим от выбора формы „ячейки среды“, причем неравенство $f_{1c}^* \leq 1/3$ для модели сфе-

¹ В соответствии с этим определением $A \geq 1$. В случае сфероидов аспектное отношение иногда определяют как A_1 — отношение полуосей эллипсоида вдоль и поперек оси симметрии [13]. При таком определении случаю сплюснутых частиц типа графенов отвечают малые значения аспектного отношения, а малые пороги протекания будут отвечать не только пределу $A_1 \rightarrow \infty$, но и $A_1 \rightarrow 0$.

роидов может быть превышено за счет выбора дополнительного подгоночного параметра $L_z^{(0)}$. Для иллюстрации этого на рис. 3 приведены результаты расчетов f_{1c}^* в соответствии с выражением (8), которое для модели сфероидов с заданными факторами деполяризации с учетом (11) переходит в

$$f_{1c}^* = 1 / \left(1 + \left(\frac{4}{1-L_z^{(1)}} + \frac{1}{L_z^{(1)}} \right) / \left(\frac{4}{1+L_z^{(0)}} + \frac{1}{1-L_z^{(0)}} \right) \right). \quad (13)$$

Из этого рисунка видно, что в изотропной модели (8) использование дополнительного подгоночного параметра $L_z^{(0)}$ при малых его значениях лишь незначительно уменьшает значение порога протекания. По мере приближения к предельному значению $L_z^{(0)} \sim 1$ порог начинает расти и приближается к единице.

3. Формула сложения обратных порогов для многокомпонентных сред

Использование полного статистического усреднения по случайным параметрам позволяет рассматривать композиты с многокомпонентным заполнением, открывающим дополнительные возможности по варьированию требуемых свойств получаемых материалов. В качестве примера рассмотрим случай трехкомпонентного композита, состоящего из матрицы с частицами двух геометрий: часть p_1 из частиц характеризуется тензором деполяризации $L_1^{(1)}$, а другая часть $p_2 = 1 - p_1$ тензором $L_2^{(1)}$ (оба эти тензора считаются независимыми случайными величинами с разными законами распределения). Тогда, обозначив соответствующий порог как

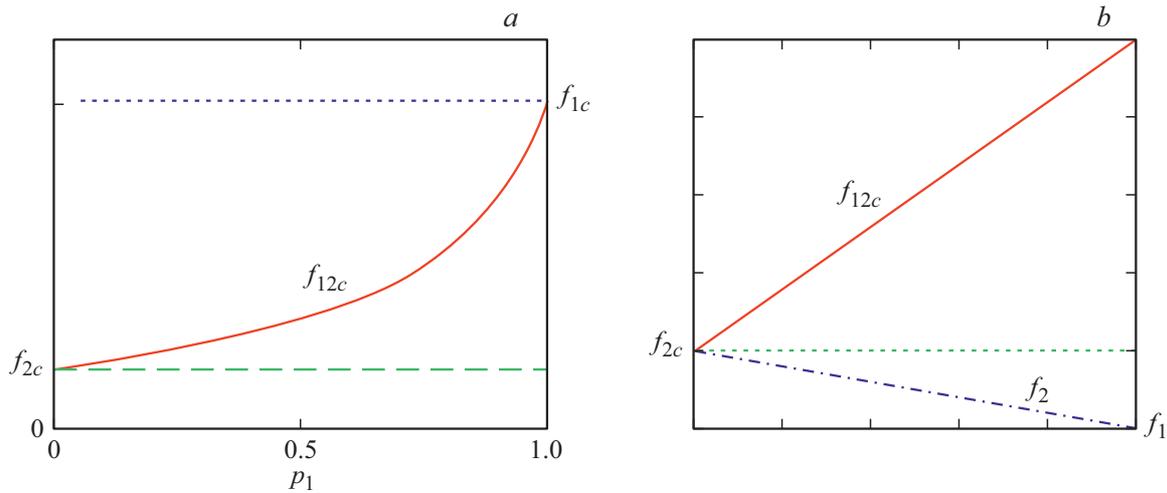


Рис. 4. „Сложение“ обратных порогов протекания (16) при $f_{1c} = 5f_{2c}$ в зависимости от вероятности p_1 (a) и от f_1 (b).

f_{12c} и используя (9) с учетом (11), получаем

$$\frac{1}{f_{12c}} = \left\langle \frac{1}{L^{(1)}} \right\rangle = p_1 \left\langle \frac{1}{L_1^{(1)}} \right\rangle + p_2 \left\langle \frac{1}{L_2^{(1)}} \right\rangle, \quad (14)$$

где усреднение в правой части проводится в соответствии с (4) по оставшимся случайным параметрам модели.

Поскольку $\left\langle \frac{1}{L_i^{(1)}} \right\rangle = \frac{1}{f_{ic}}$ есть величина обратная порогу f_{ic} при заполнении композита только i -й компонентой (случай $p_i = 1$), отсюда находим простое „правило сложения обратных порогов“ (рис. 4, a):

$$\frac{1}{f_{12c}} = \frac{p_1}{f_{1c}} + \frac{p_2}{f_{2c}}. \quad (15)$$

Таким образом, в данном случае в приближении ЕМА „аддитивными“ оказываются обратные значения порогов для „чистых“ компонент. Нетрудно проверить, что точно такое же правило вытекает и из выражения (10), и очевидным образом обобщается на многокомпонентный набор композитов с наполнителями $p_1 + p_2 + p_3 + \dots$. В модели (8) с дополнительным подгоночным параметром $L_z^{(0)}$ (15) также выполняется, но лишь в отсутствие флуктуаций $L_z^{(0)}$.

Если перейти от относительных вероятностей p_1, p_2 к абсолютным объемным долям компонент $f_1 = f_{1c}p_1$ и $f_2 = f_{2c}p_2$, то подставив эти выражения в (15), после сокращения на f_{12} получаем условие

$$\frac{f_1}{f_{1c}} + \frac{f_2}{f_{2c}} = 1, \quad (16)$$

т.е. простую линейную связь пороговых концентраций f_1 и f_2 (рис. 4, b). Такая форма правила сложения обратных порогов перколяции для двухкомпонентной среды была получена в [12] с использованием оценок эксклюзивного объема [6]. Таким образом, (14) можно

рассматривать как обобщение результата [12] на случай многокомпонентных композитов с флуктуирующими параметрами.

4. Приближение ЕМА и синергетические эффекты

В литературе термин „синергетический“ часто трактуется по-разному. Мы здесь будем говорить о „синергетическом эффекте“, если использование нескольких наполнителей позволяет достигнуть таких характеристик композита, которые недостижимы при использовании каждого из наполнителей в отдельности.

Если говорить о задаче максимизации проводимости при заданном уровне заполнения матрицы, то в соответствии с указанным критерием в случае двухкомпонентного наполнителя условие синергетичности можно записать как

$$\sigma_{12}^* > \max(\sigma_1^*, \sigma_2^*), \quad (17)$$

где σ_{12}^* — проводимость при заполнении двумя наполнителями, а σ_1^* и σ_2^* — при той же объемной доли заполнения лишь одним из них. Частным случаем „синергизма проводимостей“ является „синергизм порогов протекания“, когда вместо проводимостей рассматриваются соответствующие пороги протекания, а вместо условия (17) выступает неравенство

$$f_{12} < \min(f_{1c}, f_{2c}). \quad (18)$$

В этом случае при малом превышении порога f_{12} для двухкомпонентного наполнителя проводимость $\sigma_{12}^* > 0$, тогда как при том же заполнении отдельными компонентами $\sigma_1^* = \sigma_2^* = 0$. Выбирая из двух наполнителей, назовем „хорошим“ наполнитель с наименьшим порогом $f_{\min} = \min(f_{1c}, f_{2c})$, а „плохим“ — с порогом $f_{\max} = \max(f_{1c}, f_{2c})$. Тогда нетривиальность синергизма заключается в уменьшении порога для „хорошего“

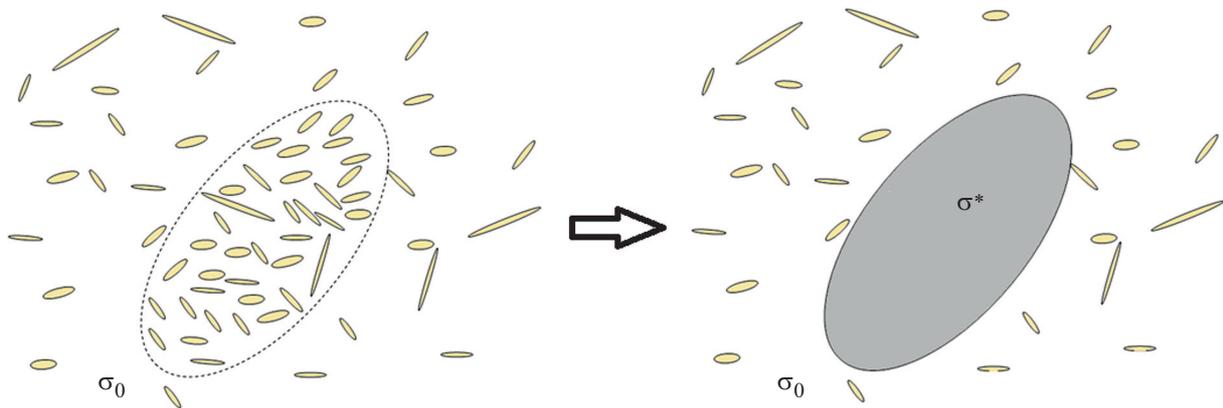


Рис. 5. Замена агломерата эллипсоидом с эффективной проводимостью.

наполнителя при замене части его „плохим“. Противоположный случай, когда такая замена повышает порог можно назвать „интуитивно тривиальным“.

В соответствии со сказанным рассматриваемые варианты приближения ЕМА, приводящие к правилу сложения (14), отвечают „тривиальному“ случаю и не описывают возможности синергизма, так как в этом случае $f_{\min} \leq f_{12} \leq f_{\max}$ (см. рис. 4, где для возникновения синергизма кривая f_{12} должна опускаться ниже уровня f_{2c} ; используемый часто в приложениях график $f_2(f_1)$, показанный на рис. 4, b отрезком прямой, в этом отношении менее информативен).

С другой стороны, вместо сформулированных выше условий синергизма (17) и (18) в литературе часто используют более слабые условия. В качестве примера неоднозначного определения понятия синергизма можно привести экспериментальную работу [16], где рассматривался полимерный нанокомпозит с углеродными нанотрубками и графеноподобными структурами, и утверждалось о наблюдении синергетического эффекта для порога протекания. При этом под „синергизмом“ понималось не условие (18), а достижение порога при фиксированной доли одной из компонент („нанотрубки“, $f_1 = 0.255 \text{ vol.}\%$, $f_{1c} = 0.337 \text{ vol.}\%$) и доли второй компоненты („графены“, $f_{2c} = 0.051 \text{ vol.}\%$) $f_2 = 0.006 \text{ vol.}\%$, что меньше оценки f_2 , даваемой соотношением (16). Таким образом, в [16] под „синергизмом“ понимался сам факт уменьшения экспериментальной оценки для f_2 относительно расчетной по формуле (16) (назовем этот случай, когда (18) не выполняется, „слабым синергизмом“). В соответствии с принятой здесь терминологией, „слабый синергизм“ [16] относится к „интуитивно тривиальным“, поскольку в нем добавление к „хорошему“ наполнителю (в данном случае „графены“, $f = 0.051 \text{ vol.}\%$) „плохого“ (нанотрубки, $f_{1c} = 0.337 \text{ vol.}\%$) лишь увеличивает порог „хорошего“ наполнителя ($f_1 + f_2 = 0.261 \text{ vol.}\% > f_{2c} = 0.051 \text{ vol.}\%$). Аналогичное определение синергизма использовалось в работе [15]. С другой стороны, в работе [14] численное моделирование позволило выявить и ситуации, реализующие условие „сильного синергизма“ (18).

Таким образом, синергетические эффекты лежат за пределами рассматриваемой здесь теории эффективной среды. Это можно объяснить тем, что их возникновение связано с особенностями ближних корреляций, которые лежат за пределами этой теории. Такой вывод подтверждается, в частности, теоретическим описанием [16] (по нашей терминологии, „слабых) синергетических эффектов с привлечением оценок эксклюзивного объема, дающего оценку возможности соприкосновения данной частицы с соседними, т.е. связан с ближними корреляциями.

5. Пороги протекания в двухмасштабной модели агломерации наноструктур

Одной из актуальных практических задач при создании композитных материалов является получение однородного распределения наполнителей в объеме матрицы. Эта проблема особенно существенна при создании нанокомпозитов, поскольку из-за большой удельной поверхности наночастицы часто имеют сильно выраженную тенденцию к агломерации. Это приводит к неравномерному в малых масштабах распределению частиц, часть из которых слипается, составляя более крупные образования — агломераты. Для описания агломерации углеродных наноструктур (УНС) типа нанотрубок или графенов в работе [13] была предложена двухмасштабная модель, в которой исходные наночастицы наполнителя разделяются на две части: „свободные“ и „агломерированные“, т.е. образующие некоторые сгустки — агломераты. При этом для описания как агломератов, так и „свободных“ УНС дважды используется приближение ЕМА в модели эллипсоидов, но с разными тензорами деполяризации. На первом этапе оценивается эффективная проводимость агломерата, после чего гомогенизированные агломераты рассматриваются в качестве вторичных частиц при определении эффективной проводимости композита как целого (рис. 5). Следуя [13], опишем эту модель в несколько более общем виде в рамках

рассматриваемого здесь подхода к многокомпонентным композитам.

Для простоты не будем конкретизировать пока вид частиц, моделируя их эллипсоидами и считая, что введенные в композит произвольные частицы в процессе диспергирования на малых масштабах распределяются неравномерно, образуя агломераты также эллиптической формы (рис. 5). Тогда композит можно рассматривать как трехкомпонентный, с объемными долями материала матрицы f_0 частиц f_1 , из которых часть p_1 составляют свободные частицы с фактором деполяризации $L_1^{(1)}$, а оставшуюся часть $p_2 = 1 - p_1$ слипаются в агломераты. Форма агломератов не совпадает с формой частиц и в модели эллипсоидов описывается другим фактором деполяризации $L_2^{(1)}$. При этом p_1 и p_2 можно трактовать соответственно, как вероятности „встретить“ частицу и агломерат, так что объемная доля частиц есть $f_1 p_1$, а агломератов $f_1 p_2$.

Будем считать, что в объеме агрегатов $f_1 p_2$ некоторая часть $p_1^{(2)}$ занята частицами, а оставшаяся $p_0^{(2)} = 1 - p_1^{(2)}$ материалом матрицы, причем концентрация частиц внутри агломерата, вообще говоря, больше их концентрации вне его, так что $p_1^{(2)} \geq p_1$.

Таким образом, для описания объемного распределения частиц можно взять три независимых параметра: f_1 — удельный объем частиц, p_1 — объемную долю свободных частиц, и $p_1^{(2)}$ — объемную долю частиц внутри агрегатов. При этом, следуя [13], вместо f_1 в качестве независимого параметра, непосредственно задаваемого при получении композита, удобней использовать полную объемную долю частиц в композите c_1 , которая выражается как сумма доли в виде свободных частиц $f_1 p_1$ и доли частиц внутри агрегатов $f_1 p_2 p_1^{(2)}$, так что

$$c_1 = f_1 (p_1 + p_2 p_1^{(2)}). \quad (19)$$

(Заметим, что в работе [13] вместо p_1 и $p_1^{(2)}$ в качестве независимых параметров использовались два других параметра: $a = p_2 p_1^{(2)} / (p_1 + p_2 p_1^{(2)})$ и $b = (p_1^{(2)} - c_1) / (1 - c_1)$.)

Во всех рассматриваемых вариантах приближения ЕМА пороги протекания определяются лишь геометрическими факторами (формой частиц, связанной с факторами деполяризации) и не зависят от величины проводимостей. Если f_{1c} — порог протекания, отвечающий „свободным“ частицам (тензору $L_1^{(1)}$), а f_{2c} — агломератам (тензору $L_2^{(1)}$), рассчитанные в соответствии с (9) или (10), то порог протекания композита с частицами и агломератами будет определяться соотношением (14). Соответствующая этому порогу объемная концентрация c_1 выражается в соответствии с (19), так что отношение пороговой концентрации c_1^* композита с агломератами к аналогичной концентрации f_{1c} для

композита без агломератов есть

$$c_1^* / f_{1c} = 1 + (p_1^{(2)} - g_c) p_2 / (p_1 + g_c p_2), \quad (20)$$

где $g_c = f_{1c} / f_{2c}$ — отношение порогов протекания для свободных частиц и агломератов.

Отсюда видно, что агломерация увеличивает указанное отношение, т. е. пороговую концентрацию при достаточно больших $p_1^{(2)} > g_c$, уменьшает ее, если $p_1^{(2)} < g_c$, и оставляет неизменной либо при $p_1^{(2)} = g_c$, либо $p_2 = 0$ (последнее отвечает тривиальному случаю отсутствия агрегатов). Поскольку вероятность $p_1^{(2)} \geq 1$, при $g_c > 1$ всегда происходит уменьшение порога, т. е. $c_1^* < f_{1c}$. Если же $g_c < 1$, то порог может как уменьшаться, так и увеличиваться относительно f_{1c} , в зависимости от соотношения $p_1^{(2)}$ с f_{1c} / f_{2c} .

Так как пороги протекания в рассматриваемой модели зависят лишь от факторов деполяризации, т. е. от формы частиц и агломератов, изменение пороговых значений концентрации c_1^* также зависит от соотношения их форм. В частности, если частицы и агломераты подобны, так что $f_{1c} = f_{2c}$, то $g_c = 1 > p_1^{(2)}$ и агломерация приводит к уменьшению порога. В случае же частиц с высоким аспектным отношением и низким порогом $f_{1c} \ll 1$ для агломератов сферической формы $f_{2c} = 1/3$, $g_c = 3f_{1c} \ll 1$, и тогда при малых $p_1^{(2)} < g_c$ („рыхлые“ агрегаты) агломерация уменьшает порог, а при больших $p_1^{(2)} > g_c$ („плотные агрегаты“) увеличивает его. При этом должно также выполняться условие $p_1^{(2)} > f_{1c}$, обеспечивающее проводимость внутри агломерата (последнее, строго говоря, не обязательно, если только размеры агрегатов не превышают размеров проводящих кластеров, образованных частицами). Возможность как уменьшения, так и увеличения порога протекания в зависимости от характера агломерации отмечалась в цитированной работе [13], где, однако, не было получено соотношения (20), определяющего характер изменения порога.

Заключение

В работе мы рассмотрели несколько вариантов обобщений приближения эффективной среды Бруггемана с использованием эллиптических ячеек с флуктуирующими параметрами, получив выражения для соответствующих порогов протекания. Для изотропного случая эти выражения приводят к одинаковому „правилу сложения“ обратных порогов протекания, найденному ранее в литературе с привлечением оценок эксклюзивного объема. Для модельной задачи с параметрами, отвечающими углеродным трубкам в полимерной матрице рассматриваемые модели приводят к эффективной проводимости, лежащей в границах Хашина–Штрикмена, и дают качественно подобные, но отличающиеся количественно результаты. Указанное „правило сложения“ не

описывает наблюдаемый в многокомпонентных композитах синергетический эффект для порогов протекания, возникновение которого можно приписать особенностям ближних корреляций. Описанный подход позволил также оценить на базе известной модели двухмасштабного усреднения влияние агломерации частиц наполнителя на порог протекания, который может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от характера агломерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Milton G.W.* The Theory of Composites. Cambridge: Univ. Press, 2004. 749 p.
- [2] *Sihvola A.* Electromagnetic Mixing Formulas and Applications, Electromagnetic Wave Series 47. London: IEE Publishing, 1999. 284 p.
- [3] *Bruggeman D.A.G.* // Ann.Phys. 1935. Vol. 23. P. 636–664.
- [4] *Maxwell Garnet J.C.* // Phil. Trans. R. Soc. London. 1904. A203. P. 385–420.
- [5] *Ma H.M., Gao X.-L., Tolle T.B.* // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 061910.
- [6] *Balberg C.H., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N.* // Phys. Rev. 1984. Vol. B. 30. P. 3933–3943.
- [7] *Chatterjee A.P.* // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 137. P. 34903.
- [8] *Otten H.J., van der Schoot P.* // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. P. 094902.
- [9] *Lamb W., Wood D.M., Ashcroft N.W.* // Phys. Rev. 1980. Vol. B 21. N 6. P. 2248–2266.
- [10] *Granquist C.G., Hunderi O.* // Phys. Rev. 1978. Vol. 18. N 4. P. 1554–1561.
- [11] *Апресян Л.А., Власов Д.В., Задорин Д.А., Красовский В.И.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 10–17. [*Aprasyan L.A., Vlasov D.V., Zadorin D.A., Krasovskii V.I.* // Tech. Phys. 2017. Vol. 62. N 1. P. 6–13.]
- [12] *Sun Y., Bao H.-D., Guo Z.-X., Yu J.* // Macromolecules. 2009. Vol. 42. P. 459–463.
- [13] *Wang Y., Shan J.W., Weng G.J.* // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 118. P. 065101.
- [14] *Sagalianov I., Vovchenko L., Matzu L., Lazarenko O.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. Vol. 12. P. 140–146.
- [15] *Perets Yu., Aleksandrovykh L., Melnychenko M., Lazarenko O., Vovchenko L., Matzui L.* // Nanoscale Res. Lett. 2017. Vol. 12. P. 406–415.
- [16] *Liu H., Gao J., Huang W., Dai K., Zheng G., Liu C., Shen C., Yan X., Guo J., Guo Z.* // Nanoscale. 2016. Vol. 8. P. 12977–12989.
- [17] *Chen Y., Pan F., Wang S., Liu B., Zhang J.* // Composite Structures. 2015. Vol. 124. P. 292–299.
- [18] *Апресян Л.А.* // Светотехника. 2018. № 5. С. 13–20. [*Aprasyan L.A.* // Light & Engineering. 2019. Vol. 27. P. 4–14.]
- [19] *Markel V.A.* // J. Opt. Soc. Amer. 2016. A. Vol. 33. N 7. P. 1244–1256.
- [20] *Schmidt D., Schubert M.* // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114. N 8. P. 083510.
- [21] *Mackay T.G., Lakhtakia A.* // J. Nanophotonics. 2012. Vol. 6. N 1. P. 0695012.
- [22] *Апресян Л.А., Власов Д.В.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 12. С. 23–28. [*Aprasyan L.A., Vlasov D.V.* // Tech. Phys. 2014. Vol. 59. N 12. P. 1760–1765.]
- [23] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. Изд. 4-е, стереотипное. М.: Физматлит, 2003. 656 с.