

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра теоретичної фізики та астрономії

(повна назва кафедри)

Дипломна робота

бакалавра

(ступінь вищої освіти)

на тему: **«Модель ефективної теплопровідності неупорядкованих гетерогенних систем»**

«A model for the effective heat conductivity of random heterogeneous systems»

Виконав: студент денної форми навчання

спеціальність: 104-Фізика та астрономія

Єрьомін Олексій Володимирович

Керівник к.ф.-м.н., доц. Сушко М.Я. _____

Рецензент: д.ф.-м.н, проф. Гоцунський В. Я.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ __ від __.__.2021 р.

Захищено на засіданні ЕК № __

протокол № __ від __.__.2021 р.

Оцінка _____/_____/_____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Завідувач кафедри:

Голова ЕК

(підпис)

Адамян В. М.

(підпис) Ваксман Ю. Ф.

Одеса – 2021

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Постановка задачі.....	6
1.1. Метод компактних груп неоднорідностей.....	6
1.2. Опис досліджуваної системи.....	9
2. Модель мікроструктури та ефективної електропровідності системи.....	13
2.1. Система при доперколяційних значеннях об'ємної концентрації диспергованих частинок.....	13
2.2. Система при післяперколяційних значеннях об'ємної концентрації диспергованих частинок.....	15
3. Застосування моделі до реальної системи.....	17
3.1. Опис експериментальних даних для електропровідності.....	17
3.2. Опис експериментальних даних для теплопровідності.....	20
Результати роботи й висновки.....	22
Список використаних джерел.....	23

ВСТУП

Застосування невпорядкованих гетерогенних матеріалів завдяки їхнім унікальним властивостям є перспективним напрямком у техніці. Наприклад, полімерні композити з вуглецевими включеннями мають велику теплопровідність і можуть бути вигідно використані для відводу тепла в мікроелектроніці [1, 2]. Також особливо перспективною виглядає можливість використання нанорідин — композитів рідин з малою теплопровідністю, у яких дисперговано частинки із більшою в сотні або тисячі разів теплопровідністю [3]. Прикладами їх можливих застосувань можуть бути холодагенти в холодильній техніці, охолоджувальні елементи в процесорах, трансформаторах тощо [3, 4, 5].

Звичайно, що на стадії проєктування такого обладнання дуже важливо розуміти, якими будуть теплопровідності розроблюваних багатокомпонентних матеріалів, і було б економічно ефективніше мати теоретичний спосіб їх передбачати, виходячи з теплових властивостей окремих компонентів, ніж щоразу визначати їх експериментально.

Нині для оцінки ефективної теплопровідності в основному застосовуються правила, виведені при дослідженні електричних властивостей (провідності та проникності) невпорядкованих гетерогенних матеріалів, або модифікації цих правил [6]. Це пояснюється тим, що у квазістатичному випадку диференціальні рівняння, які описують електричне й теплове поля — закони Ома та Фур'є, мають аналогічний вигляд: вони обидва пов'язують густини потоків з векторними полями, що їх спричиняють, а коефіцієнтами пропорційності між ними виступають коефіцієнти електро- або теплопровідності [7, 8].

Більшість моделей, за допомогою яких обчислюють ефективні характеристики гетерогенних середовищ, ґрунтуються на моделях

Максвелла-Гарнетта, Бругемана, або є їхніми модифікаціями [1, 9]. Відповідно, від цих моделей вони успадковують і їхні недоліки. Їх усіх можна застосовувати лише обмежено, до певного класу речовин [10]; зокрема, вони одночастинкові, тому погано передбачають теплопровідність на високих концентраціях включень [8, 11, 12].

Але при описі електричних властивостей згаданими моделями не обмежуються. Окрім них існує ще й досить ефективний метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) [19]. Цей підхід відносно нещодавній; він, на відміну від попередніх, багаточастинковий. Якщо вважати, що правила змішування електропровідності й теплопровідності аналогічні, то природно виникає задача одночасно обробити експериментальні електро- й теплопровідність деякого одного гетерогенного середовища за допомогою результатів цього підходу. Це складає одну із задач запропонованої роботи.

Для кількісного аналізу обрано композит нікель-полівінілхлорид (ПВХ), для якого вивчено залежність обох провідностей від об'ємних концентрацій нікелю [2]. Дисперговані частинки нікелю сферичні, тому можна використати вже побудовану в рамках МКГ модель для твердих ядер, покритих проникною оболонкою. При цьому треба врахувати, що мікроструктура цього композиту змінюється зі збільшенням об'ємної концентрації нікелевих частинок, тому цю модель необхідно модифікувати й по-новому інтерпретувати. Це складає другу ціль запропонованої роботи.

У даній роботі пропонується модель, яка повинна характеризувати зміну структури композиту нікель-ПВХ через три модельні типи. Перший тип покликаний описувати систему до перколяції: розглядається сукупність полімерних ядер, оточених полімерно-металевими оболонками, які знаходяться в полімерному середовищі. При концентраціях, більших за перколяційну, оболонки вже витіснили полімерне середовище, замінивши його собою: для цього типу мікроструктури полімерні ядра розглядаються

як частинки, дисперговані в цьому новому середовищі. Зі зменшенням концентрації полімерних ядер починає формуватися мікроструктура, в якій оболонки складають матрицю, в яку вкраплено надлишкові нікелеві частинки. Усі три типи мікроструктури описуються за допомогою одного й того самого модельного рівняння, яке відповідно інтерпретується.

При вивченні системи також були взяті до уваги процеси, які можуть змінювати властивості мікроструктури. Система, зокрема, піддається нагріванню й стисканню, тому природно припустити, що якась частка полімеру плавиться й покриває плівкою диспергований нікель, змінюючи його провідність. Тому провідності частинок нікелю, а також оболонок і мішаного середовища, взято за підгінні, при чому другі оцінені як середньозважені параметрів відповідних компонентів.

На основі аналізу ефективних електричної і теплової провідностей одного й того ж середовища в однакових концентраційних інтервалах можна зробити висновок про гнучкість МКГ не тільки в плані опису електропровідності, але і як один із можливих методів опису теплопровідностей гетерогенних неупорядкованих середовищ. Це підтверджується тим, що заснована на цьому методі фізична модель, яка пропонується в даній роботі, виявилася спроможною і якісно, й кількісно відтворити обидва ефективні параметри розглядуваної системи.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

1.1. Метод компактних груп неоднорідностей

Теоретичне дослідження ефективних параметрів гетерогенних невпорядкованих середовищ у більшості випадків ускладнюється рядом факторів. Окрім електричних або теплових властивостей складових композиту, потрібно враховувати мікроструктуру його самого та його складників (це включає орієнтацію диспергованих частинок, їхню форму, розміри, можливість утворення перколяційних кластерів) [1, 6, 14], міжфазну взаємодію між цими складовими [1, 8, 10, 15]. Наприклад, завдяки виникненню міжфазного шару між частинками оксиду цинку й полісахаридом хітозаном, складений з них композит набуває проникність, більшу за проникність початкових компонентів [16]. Ці фактори повинна враховувати теорія, що покликана описувати ефективні кінетичні параметри таких середовищ.

Перевіреном у цьому відношенні є багаточастинковий метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) [13]. Його базове припущення полягає в тому, що гетерогенне середовище можна розглядати як сукупність областей достатньо великого розміру, щоб містити в собі велику кількість структурних одиниць і відтворювати характеристики середовища як цілого, при цьому області залишаються набагато меншими за довжину хвилі зондувального випромінювання [16]. При такому напівмакроскопічному формулюванні відпадає потреба докладної деталізації міжчастинкових взаємодій та мікроструктури середовищ з простою морфологією.

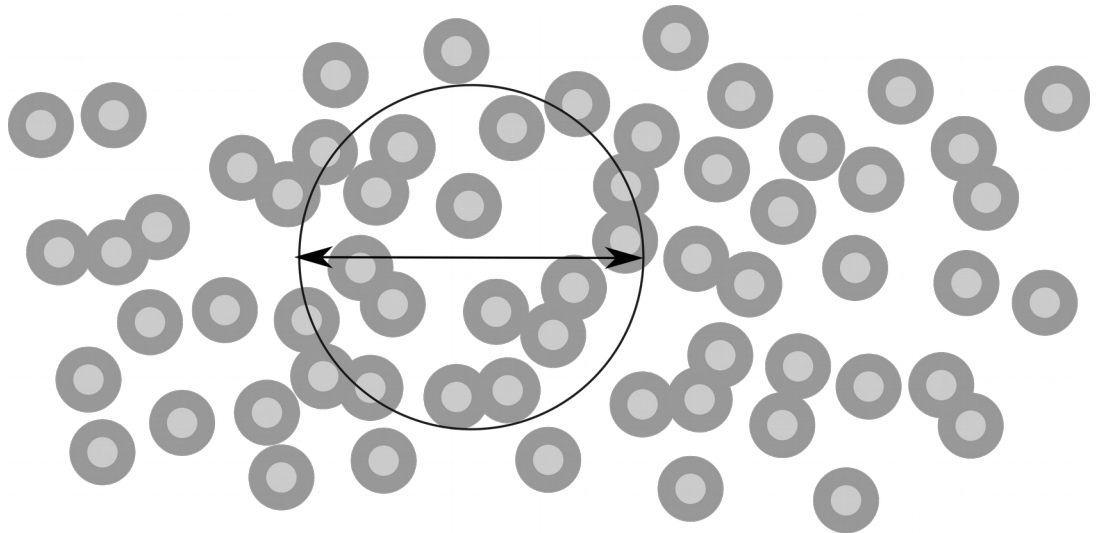


Рис. 1. Гетерогенне середовище і виділена в ньому компактна група.

У рамках цього підходу була побудована строга математична модель для ефективних електричних властивостей гетерогенних систем, що розглядаються як сукупність твердих ядер, оточених проникними оболонками [18]. Виведення правил змішування на прикладі діелектричної проникності відбувається так [18]. Спочатку дається означення ефективної проникності середовища як коефіцієнта пропорційності між усередненими індукціями та напруженостями електричного поля:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{еф}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1)$$

Вважається, що локальна проникність $\varepsilon(\mathbf{r})$ відхиляється від шуканої ефективної проникності: $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{еф}} + \delta\varepsilon(\mathbf{r})$, де просторові відхилення $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ моделюються через характеристичні функції компонентів:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \Pi_0(\mathbf{r}) \cdot (\varepsilon_m - \varepsilon_{\text{еф}}) + \Pi_1(\mathbf{r}) (\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{еф}}) + \Pi_2(\mathbf{r}) (\varepsilon_{\text{об}} - \varepsilon_{\text{еф}}),$$

де ε_m , ε_j , $\varepsilon_{\text{об}}$ — діелектричні проникності матриці, ядер і оболонок; характеристичні функції $\Pi_i(\mathbf{r})$ відповідають за просторовий розподіл областей із проникностями ε_i в середовищі: $\Pi_i(\mathbf{r}) = 1$, якщо радіус-вектор \mathbf{r} вказує на таку область, і $\Pi_i(\mathbf{r}) = 0$ в інших випадках; усереднення цих

функцій за об'ємом дає об'ємну концентрацію в системі областей із проникністю ϵ_i .

Потім підраховуються моменти відхилень $\delta\epsilon(\mathbf{r})$, які мають вигляд:

$$\langle [\delta\epsilon(\mathbf{r})]^n \rangle = (1-\phi)(\epsilon_{\text{cep}} - \epsilon_{\text{ef}})^n + c(\epsilon_{\text{я}} - \epsilon_{\text{ef}})^n + (\phi - c)(\epsilon_{\text{об}} - \epsilon_{\text{ef}})^n,$$

де ϕ — об'ємна концентрація ядер разом з оболонками, c — об'ємна концентрація самих ядер, а $\phi - c$ — оболонки, і підставляються у вирази для усереднених індукції та напруженості:

$$\langle \mathbf{E} \rangle = \left[1 + \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\epsilon_{\text{ef}}} \right)^s \langle (\delta\epsilon(\mathbf{r}))^s \rangle \right] \mathbf{E}_0,$$

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_{\text{ef}} \left[1 - 2 \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\epsilon_{\text{ef}}} \right)^s \langle (\delta\epsilon(\mathbf{r}))^s \rangle \right] \mathbf{E}_0.$$

Сумуванням цих рядів і їх підстановкою в (1) дістається наступне правило змішування для проникності:

$$(1-\phi) \frac{\epsilon_{\text{м}} - \epsilon_{\text{ef}}}{2\epsilon_{\text{ef}} + \epsilon_{\text{м}}} + c \frac{\epsilon_{\text{я}} - \epsilon_{\text{ef}}}{2\epsilon_{\text{ef}} + \epsilon_{\text{я}}} + (\phi - c) \frac{\epsilon_{\text{об}} - \epsilon_{\text{ef}}}{2\epsilon_{\text{ef}} + \epsilon_{\text{об}}} = 0$$

Щоб отримати аналогічні правила для ефективної електричної провідності, компоненти середовища характеризуються через комплексні діелектричні проникності $\hat{\epsilon} = \epsilon' + i\sigma\epsilon/\omega$, після чого в рамках уявлень про компактні групи знаходяться усереднені комплексний струм \mathbf{J} , комплексне поле \mathbf{E} та відповідна ефективна комплексна проникність $\hat{\epsilon}_{\text{ef}}$ як коефіцієнт пропорційності між ними:

$$\mathbf{J} = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\epsilon}_{\text{ef}} \mathbf{E}.$$

Далі здійснюється перехід до статичного випадку $\omega \rightarrow 0$, який дозволяє дістати правило змішування для електричної провідності σ :

$$(1-\phi)\frac{\sigma_m-\sigma}{2\sigma+\sigma_m}+c\frac{\sigma_y-\sigma}{2\sigma+\sigma_y}+(\phi-c)\frac{\sigma_{ob}-\sigma}{2\sigma+\sigma_{ob}}=0 \quad (2)$$

де σ — ефективна провідність розглядуваного середовища, σ_m — провідність матриці, σ_y — провідність ядра, σ_{ob} — провідність оболонки [18].

Таким чином, для опису системи достатньо лише знати об'ємні концентрації компонентів системи та їхні параметри. За допомогою цих правил були успішно розглянуті ефективні електропровідності й проникності нанорідин [19], полімерних електролітів [17] та керамічних композитів [13]. Ця модель, зокрема, здатна передбачати міжфазну взаємодію компонентів середовища та перколяційну поведінку ефективних електричних параметрів.

В подальшому в цій роботі за допомогою даної математичної моделі досліджується реальний композит зі змінною мікроструктурою. Після вивчення залежності його ефективної електропровідності від концентрації домішок будується така фізична модель, яка би задовільно описувала цей параметр. Після цього, виходячи із загальноприйнятого припущення про подібність електричної і теплової провідності, ця ж модель застосовується до опису теплопровідності тієї же системи.

1.2. Опис досліджуваної системи.

Досліджень, у яких би одночасно вивчалися як теплові, так і електричні властивості деякого гетерогенного середовища, виконано небагато [2]. Із наявних можна згадати експеримент Глорі й колег [20] і Мамуні й колег [2]. У першому випадку розглядається емульсія з високопровідних вуглецевих нанотрубок на основі води, у другому — композит, складений з майже сферичних частинок непровідного полімеру полівінілхлориду (ПВХ) та перемішаних із ними близько в 10 разів менших провідних частинок нікелю. В обох випадках досліджувалася залежність провідностей від об'ємної концентрації диспергованих провідних частинок.

Для обробки обрано останній експеримент, тому що компоненти цього середовища мають відносну просту структуру зі сферичними частинками в основі [2], на відміну від системи, розглянутої в першому дослідженні [20].

Зразки композиту готувалися в роботі [2] таким чином: частинки ПВХ із середнім діаметром $\bar{d} \approx 100$ мкм перемішувалися із частинками нікелю $\bar{d} \approx 10$ мкм, отримана суміш засипалася у форму при температурі 170 °С, утримувалася в ній упродовж хвилини й спресовувалися. Автори не вказували, щоб у використаному порошку ПВХ були наявні які-небудь стабілізуючі домішки, тому можна припустити, що цей полімер плавився, бо його температура плавлення складає 150–160 °С [21]. Унаслідок цього металеві частинки покриваються полімерною плівкою, яка зменшує їхні провідності; також, унаслідок пресування, метал міг проникати в полімерні частинки.

Збільшення концентрації нікелевих частинок супроводжується перебудовою мікроструктури, що можна спостерігати на мікрофотографіях зразків із трьома різними об'ємних концентраціях нікелю c_{Ni} (Рис. 2).

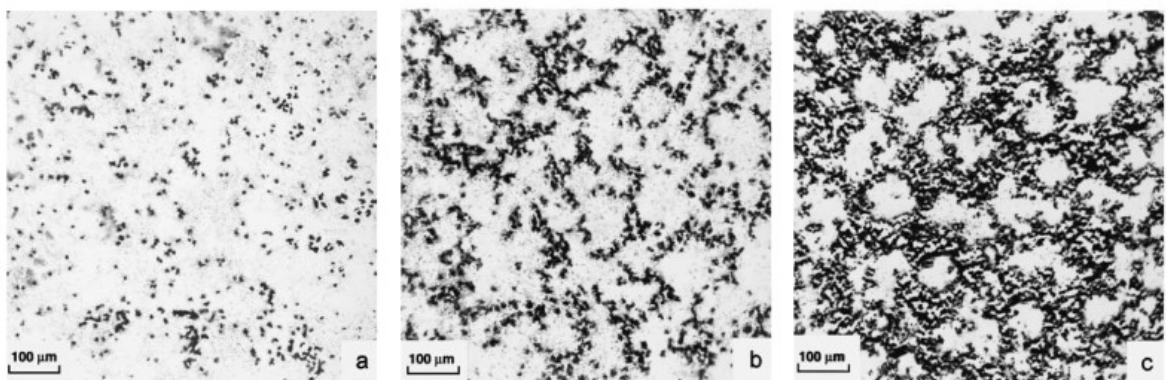


Рис. 2. Мікрофотографії структури системи при $c_{Ni} < 4\%$ (a), $c_{Ni} \approx 4\%$ (b), $c_{Ni} > 4\%$ (c) (білим позначено полімер, чорним — метал) [2].

При $c_{Ni} < 4\%$, хоч частинки нікелю й збираються біля поверхонь полімеру, їхній розподіл виглядає рівномірним; при $c_{Ni} \approx 4\%$ виразніше видно, як частинки нікелю густо збираються довкола великих полімерних частинок, утворюючи свого роду оболонки — це відповідає початку перколяції; при подальшому збільшенні концентрації кількість полімерних частинок зменшується, самі вони сильно деформуються, а товщина металевих оболонок збільшується, що призводить до утворення кластерів.

У даній системі спостерігається перколяція електричної провідності σ при об'ємній концентрації нікелю $c_{cs} = 4\%$ (Рис. 3). На думку авторів, це пов'язано з тим, що досить невеликі проміжки між ПВХ-частинками можуть наповнюватися нікелевими частинами завдяки їхньому малому розміру. Це дозволяє при малих концентраціях металу утворити перколяційний кластер. Також укажімо на те, що при $c_{Ni} \approx 10\%$ електропровідність перестає змінюватися, поки не досягне $c_{Ni} \approx 20\%$ і не почне знову повільно зростати.

Теплопровідність λ (Рис. 4) у даному середовищі не зазнає перколяції: вона майже лінійно зростає зі збільшенням c_{Ni} , а починаючи з $c_{Ni} \approx 20\%$ це зростання сповільнюється.

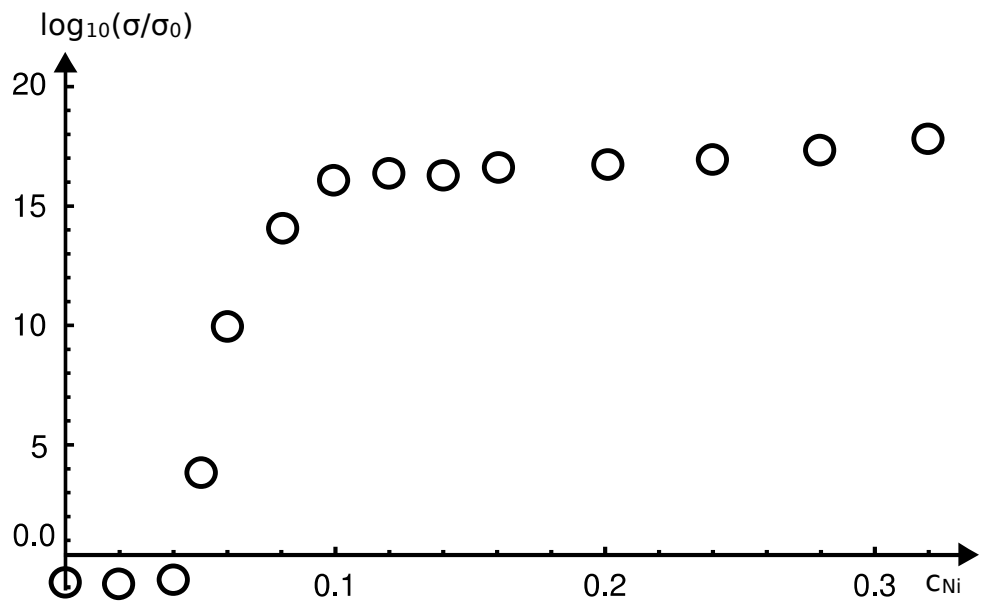


Рис. 3. Залежність логарифму відносної електропровідності досліджуваної системи, від об'ємної концентрації нікелю [2].

Електропровідність ПВХ $\sigma_0 = 3.16 \cdot 10^{-14}$ См/м.

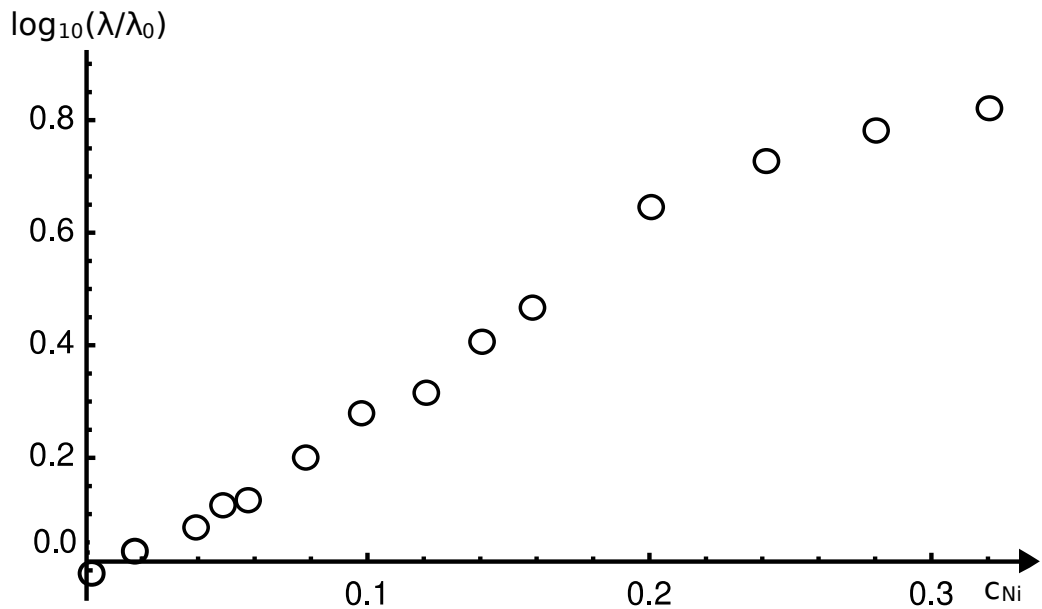


Рис. 4. Залежність логарифму відносної теплопровідності досліджуваної системи, від об'ємної концентрації нікелю [2].

Теплопровідність ПВХ $\lambda_0 = 0.166$ Дж/(м·К).

2. МОДЕЛЬ МІКРОСТРУКТУРИ ТА ЕФЕКТИВНОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ СИСТЕМИ

2.1. Система при доперколяційних значеннях об'ємної концентрації диспергованих частинок

У цьому розділі в рамках МКГ виконується моделювання мікроструктури композиту при різних значеннях концентрації диспергованих частинок і за допомогою формули (2) аналізується ефективна електропровідність системи. Перепишімо (2), увівши приведені ефективну провідність σ , провідності матриці σ_m , ядер σ_y й оболонки σ_{ob} відносно провідності полімеру σ_0 : $x = \sigma / \sigma_0$, $x_m = \sigma_m / \sigma_0$, $x_y = \sigma_y / \sigma_0$, $x_{ob} = \sigma_{ob} / \sigma_0$.

Після заміни дістаємо:

$$(1 - \phi) \frac{x_m - x}{2x + x_m} + c \frac{x_y - x}{2x + x_y} + (\phi - c) \frac{x_{ob} - x}{2x + x_{ob}} = 0 \quad (3)$$

На початку ми розглядаємо систему при малих концентраціях металевих частинок. Одна частина полімеру складає матрицю, в якій металу немає або його кількість мізерна. Іншу частину полімеру ми називатимемо ядрами: довкола них скупчуються металеві частинки, які разом із деформованими ядрами утворюють оболонки (Рис. 5).

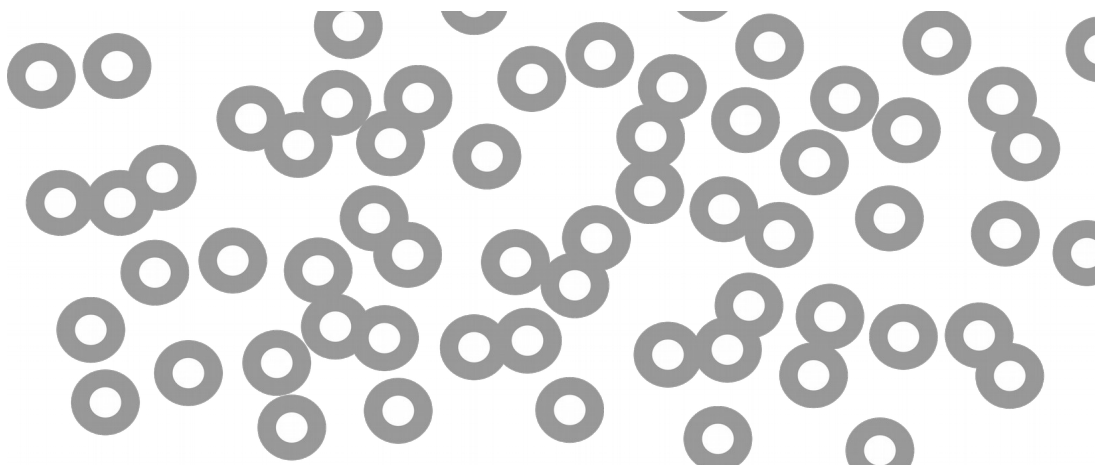


Рис. 5. Моделювання системи при $c_{Ni} < c_{cs}$.

Тут можна прямо скористатися формулою (3): за матрицю і ядра вважається полімер провідності σ_0 , провідність оболонки є σ_2 , тож правило змішування для такої морфології переписеться як (із урахуванням зведених змінних):

$$(1 - (\phi - c)) \frac{1 - x}{2x + x_0} + (\phi - c) \frac{x_2 - x}{2x + x_2} = 0, \quad (4)$$

де x — ефективна провідність композиту, ϕ — об'ємна концентрація ядер разом з оболонками, c — об'ємна концентрація полімерних ядер, а $\phi - c$ — усіх оболонок системи.

Після зведення до спільного знаменника ми отримуємо квадратичне рівняння відносно x , фізичний розв'язок якого:

$$x = (1/4) [2 - x_2 - 3(\phi - c)(1 - x_2) + \sqrt{8x_2 + (2 - x_2 - 3(\phi - c)(1 - x_2))^2}]. \quad (5)$$

Тут ми маємо два невідомі параметри — концентрацію оболонок $\phi - c$ і їхню провідність x_2 , при чому концентрації нікелю c_{Ni} тут явно не фігурують. Кількість параметрів можна зменшити, якщо знайти додаткове співвідношення між x_2 та $\phi - c$. Використання правила змішування Бруггемана тут, очевидно, не є можливим: тонкі оболонки затиснені значними за об'ємами полімерними ядрами та матрицею, тоді як для використання цього правила необхідно, щоб система була макроскопічно однорідною та ізотропною [22]. Тому можна спробувати оцінити x_2 як середньозважене провідностей полімерної і металевої частини оболонки:

$$(\phi - c) x_2 = c_{Ni} x_1 + (\phi - c - c_{Ni}),$$

де x_1 — відношення провідності нікелевих частинок до провідності полімеру σ_0 .

Звідси ми можемо отримати такий вираз для об'ємної концентрації оболонок у системі:

$$\phi - c = c_{Ni} \frac{x_1 - 1}{x_2 + 1} \quad (6)$$

Підставивши його до (5), у нас залишиться лише один невідомий параметр — провідність оболонок x_2 . Під час розгляду реальної системи вона буде оцінюватися таким чином, щоб уловити поріг перколяції.

Проте таку інтерпретацію можна використовувати доти, доки в середовищі наявна полімерна матриця. Вираз (6) зростає лінійно з c_{Ni} , досягаючи одиниці при $c_{full} = (x_2 + 1)/(x_1 - 1)$, тобто оболонки витісняють і полімерну матрицю, і полімерні ядра. У таких випадках уже не можна говорити про систему ядер, оточених проникною оболонкою. Для врахування цих теоретично прогнозованих змін, які підтверджуються мікрофотографіями композиту (Рис. 2), вводяться додаткові другий і третій типи мікроструктури. Вони будуть описані з використанням того ж базового рівняння (3).

2.2. Система при післяперколяційних значеннях об'ємної концентрації диспергованих частинок.

На інтервалі концентрацій $c_{cs} < c_{Ni} < c_{full}$ систему, складену із полімерних ядер у змішаній полімерно-нікелевій матриці, провідність якої така сама, як і в оболонок першого типу:

$$c \frac{1-x}{2x+1} + (1-c) \frac{x_2-x}{2x+x_2} = 0,$$

де c — об'ємна концентрація полімерних ядер. Його фізичний розв'язок:

$$x = (1/4)[2x_2 + 3c(1-x_2) - 1 + \sqrt{8x_2 + (2x_2 + 3c(1-x_2) - 1)^2}].$$

Будемо виражати c через x_2 , яке знову вважається середньозваженим

компонентів: $x_2 = \frac{c_{Ni}x_1 + (1-c-c_{Ni})}{(1-c)}$, звідки дістаємо:

$$c = 1 - c_{Ni}(x_1 - 1)/(x_2 - 1).$$

Якщо в цьому виразі перенести одиницю в ліву частину, ми отримаємо вираз для об'ємної концентрації змішаної полімерно-металевої матриці, який виглядає аналогічно (6).

Третій тип мікроструктури описує систему при $c_{Ni} > c_{full}$. Фактично, тут ми маємо ту же змішану матрицю, в якій рівномірно розподілені металеві частинки, що можна описати звичайним правилом змішування Бруггемана:

$$c_{Ni} \frac{x_1 - x}{2x + x_1} + (1 - c_{Ni}) \frac{x_2 - x}{2x + x_2} = 0,$$

фізичний розв'язок якого:

$$x = (1/4) [3c_{Ni}(x_1 - x_2) - x_1 + 2x_2 + \sqrt{8x_2 + (3c_{Ni}(x_1 - x_2) - x_1 + 2x_2)^2}].$$

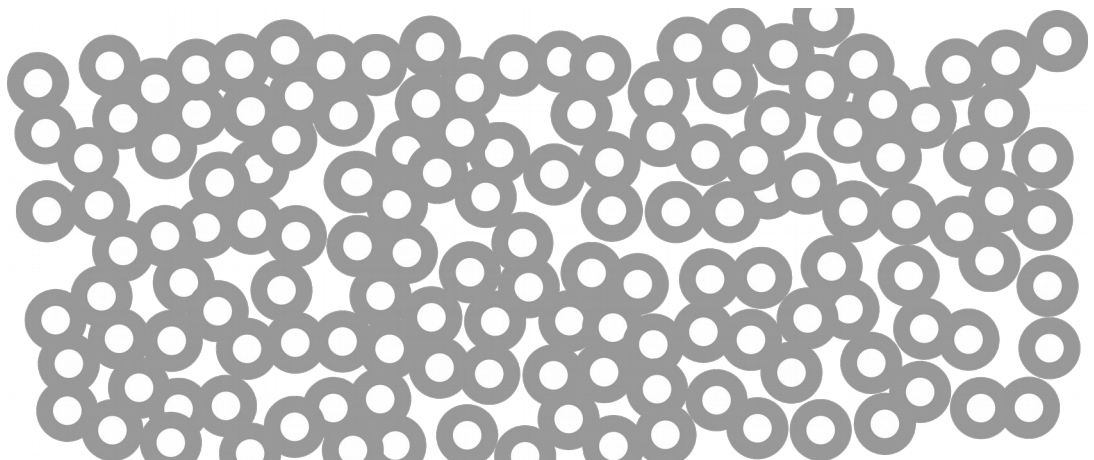


Рис. 6. Модель структури композиту при $c_{cs} < c_{Ni} < c_{full}$.

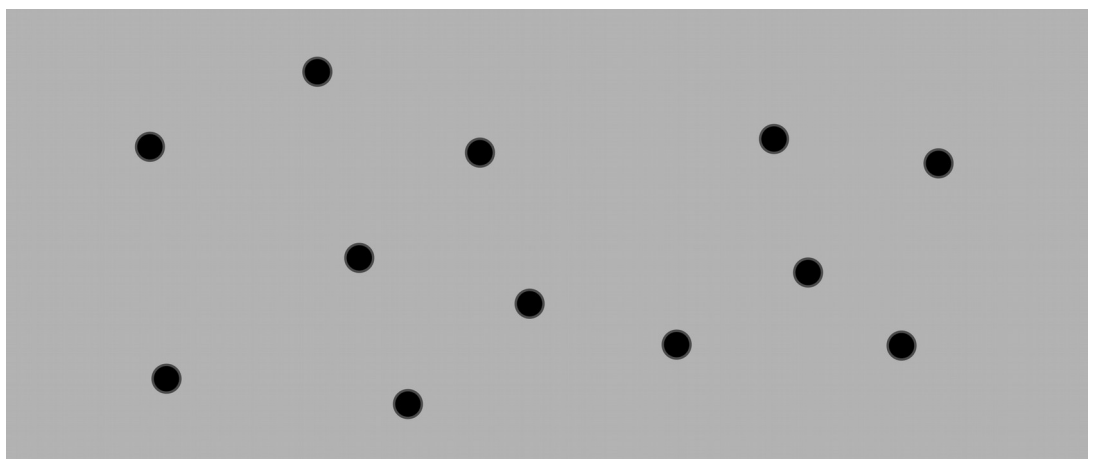


Рис. 7: Модель структури композиту при $c_{Ni} > c_{full}$.

3. ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО РЕАЛЬНОЇ СИСТЕМИ

3.1. Опис експериментальних даних для електропровідності

В таблиці нижче дано інтерпретацію параметрів формули (3).

$$(1-\phi)\frac{x_m-x}{2x+x_m}+c\frac{x_y-x}{2x+x_y}+(\phi-c)\frac{x_{ob}-x}{2x+x_{ob}}=0$$

Таблиця 1. Параметри формули (3) для трьох типів мікроструктури системи (значення величин у тексті).

Тип мікро-структури	Інтервал концентрацій	x_m	x_y	x_{ob}	c	$\phi-c$
I.	$c_{Ni} < c_{cs}$	1	1	x_2	—	$c_{Ni} \frac{x_1-1}{x_2+1}$
II.	$c_{cs} < c_{Ni} < c_{full}$	x_2	1	—	$1 - c_{Ni} \frac{x_1-1}{x_2-1}$	0
III.	$c_{Ni} > c_{full}$	x_2	x_1	—	c_{Ni}	0

Об'ємна концентрація матриці $\phi = 1 - c - (\phi - c)$. Тут $x_1 = \sigma_{max} / \sigma_0$, $x_2 = 0.18 x_1$ є відносні провідності нікелевих частинок та суміші нікель-ПВХ; $c_{cs} \approx 4\%$ є поріг перколяції; $c_{full} = (x_2 + 1) / (x_1 - 1)$ є концентрація нікелю, при якій суміш нікель-ПВХ витісняє полімер.

Електропровідність ПВХ й максимум електропровідності:

$$\sigma_0 = 3.16 \cdot 10^{-14} \text{ См/м}, \sigma_{max} = 3.16 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}, \sigma_{Ni} = 11.5 \cdot 10^6 \text{ См/м}$$

(остання провідність взята з таблиць [23]).

Концентрація $c_{full} \approx 18\%$.

І перший, і другий тип мікроструктури описуються однаковими кривими, тому на графіках залежності електро- й теплопровідностей відображені однією лінією. Вони і кількісно, і якісно відтворюють експериментальні дані для електропровідності; зокрема, ці криві здатні описувати експериментальні дані аж до $c_{Ni} \approx 25\%$ — на більшому інтервалі, ніж передбачає теорія (Рис. 8).

Крива, яка описує третій тип мікроструктури, при тих же x_1, x_2 дає пряму лінію $\sigma = 1.7 \cdot 10^{17}$, фактично повторюючи криву для першого і другого типу мікроструктури. Проте якщо провідність нікелю прийняти за табличну $x_1 = \sigma_{max} / \sigma_0$, а провідність матриці за провідність полімеру $x_2 = 1$, то при об'ємній концентрації $c_{Ni} = 1/3$ спостерігається друга перколяція електропровідності, максимум якої збігається зі спостережуваним на експерименті (Рис. 8).

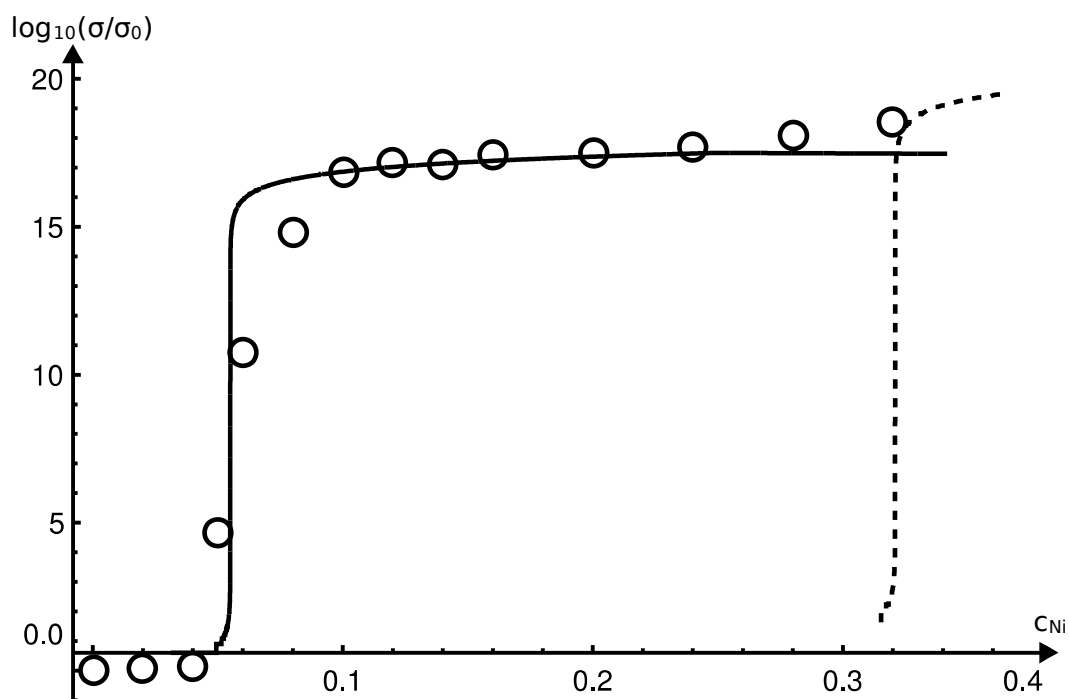


Рис. 8. Залежність логарифму відносної електропровідності від концентрації нікелю. Суцільна лінія відповідає першому й другому типам мікроструктури, штрихована — другій перколяції.

Можна помітити, що теоретичний поріг перколяції різкіший у порівнянні з експериментальним. Це може бути пов'язаним з неоднорідною товщиною оболонок довкола полімерних частинок, що можна побачити на рис. 4 (b). Можна вважати, що внутрішні шари оболонки утворені шматками полімеру й металевими частинки, які входять у ядра, а зовнішні — самими частинками металу; таким чином можна було б увести до розгляду модель системи, складеної із частинок, покритих багатшаровими оболонками, що їхня провідність би збільшувалася зі збільшенням відстані від центру ядер. Така модель уже була розглянута в рамках МКГ [17]. У рамках цього уявлення можна було би пояснити нерізкий поріг перколяції: зі збільшенням концентрації частинки, покриті оболонкою, прилягають щільніше одне до одного й перколяція відбувається через менш провідні шари (Рис. 9).

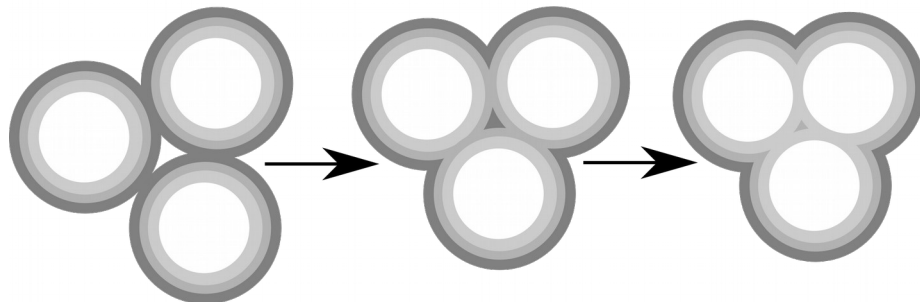


Рис. 9. Перколяція для моделі твердих ядер із багатшаровими оболонками.

Аналогічно можна пояснити поступове збільшення провідності композиту після закінчення першої перколяції і передбачену теоретично другу перколяцію: зі збільшенням своєї об'ємної концентрації металеві частинки прилягають щільніше одне до одної; усередині таких кластерів полімерних плівок уже немає, тому в ньому відбувається перколяція вже через металеві поверхні, а не плівки.

3.2. Опис експериментальних даних для теплопровідності

Для відновлення теплопровідності використано ту саму формулу (3), параметри якої наведено в таблиці 1. Тут $x_1=0.045 \lambda_{Ni}/\lambda_0$, (провідність нікелю підігнано, щоб урахувати утворення полімерних плівок), $x_2=0.45 x_1$, а числові значення провідностей:

$$\lambda_0=0.166 \text{ Дж}/(\text{м}\cdot\text{К}),$$

$$\lambda_{Ni}=89.1 \text{ Дж}/(\text{м}\cdot\text{К}).$$

Розгляньмо криву для етапів I і II на всьому експериментальному проміжку. Вони добре якісно й кількісно вловлюють характер залежності теплопровідності від концентрації нікелю, зокрема, як і у випадку електропровідності, крива цих етапів описує теплопровідність і на $c_{Ni} > c_{full}$: у даному випадку нею можна користуватися на всьому концентраційному інтервалі.

Що до кривої етапу III, вона відтворює чисельно експеримент лише при $x_1=0.032 \lambda_{Ni}/\lambda_0$, $x_2=0.23 x_1$, до того лише на концентраціях $c_{Ni}>25\%$. Пояснити це можна так, як це роблять автори експерименту [2]: через підвищену в'язкість вихідної полімерно-металевої суміші вона гірше піддається стисненню, що призводить до появи повітряних включень у структурі кінцевого композиту. Теплопровідність цих включень на один порядок менша за теплопровідність полімеру, що повинно було б зменшити теплопровідність композиту, але в даній моделі їх поява не враховується. Для електропровідності же це не грає ролі, оскільки як полімер, так і повітря є непровідні середовища [2].

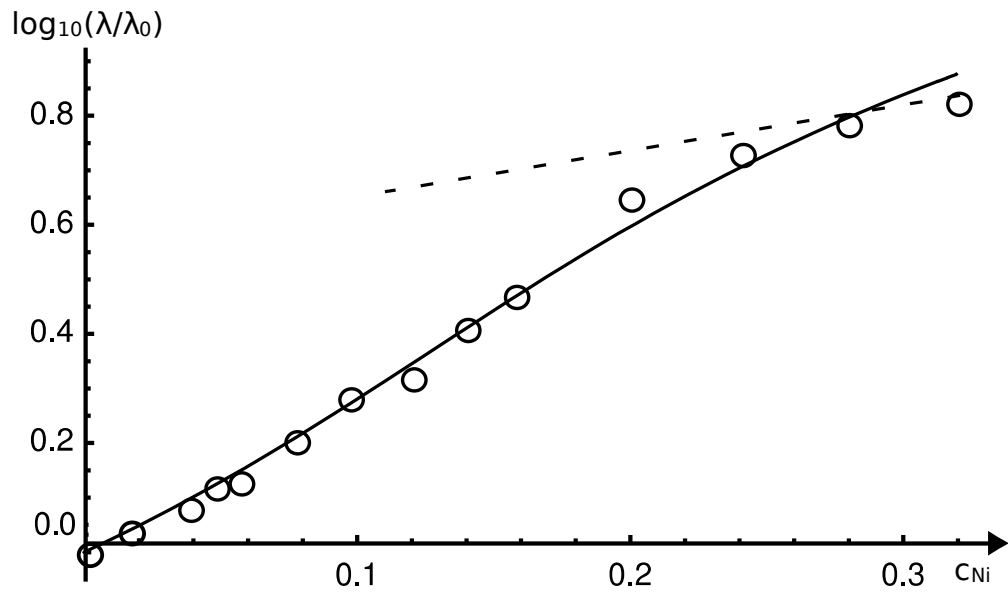


Рис. 10: Залежність логарифму відносної теплопровідності від концентрації нікелю. Суцільна лінія відповідає першому й другому типам мікроструктури, штрихована — третьому.

РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ Й ВИСНОВКИ

На основі методу компактних груп неоднорідностей для гетерогенних середовищ з морфологією диспергованих частинок «тверде ядро — проникна оболонка» проаналізовано залежність ефективних електро- й теплопровідності композиту на основі сферичних частинок полівінілхлориду та менших за розміром сферичних частинок нікелю від об'ємної концентрації останніх.

Проаналізовано характер зміни мікроструктури системи з концентрацією металічних частинок і показано, що цю зміну можна описати за допомогою таких трьох основних модельних типів мікроструктури, застосованих на різних концентраційних інтервалах: 1) полімерні ядра, оточені провідними оболонками і дисперговані в полімерну матрицю; 2) полімерні ядра, дисперговані в матрицю, що є сукупністю оболонок; 3) металічні частинки, дисперговані в цю ж матрицю.

Ефективні значення електро- й теплопровідностей в усіх трьох випадках описуються в рамках єдиного рівняння МКГ (3) з відповідним чином вибраними параметрами й доповненого середньозваженим значенням для провідності оболонок. Таким чином вдається описати значення ефективних електричної і теплової провідностей на всьому експериментально дослідженому інтервалі концентрацій за допомогою лише двох підгінних параметрів — відносних провідностей частинок і оболонок в системі.

Виконаний аналіз вказує на гнучкість і ефективність методу компактних груп і не суперечить припущенню про його застосовність до опису ефективної теплопровідності невпорядкованих гетерогенних систем. Серед можливих шляхів покращення розглянутої моделі перспективним виглядає аналіз провідності систем частинок із морфологією «тверде ядро — неоднорідна оболонка». Її формальний розв'язок у рамках МКГ уже відомий [13, 17], тому задача зводиться до надання йому конкретної фізичної інтерпретації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ram R. Electrical and thermal conductivity of polyvinylidene fluoride (PVDF) — Conducting Carbon Black (CCB) composites: Validation of various theoretical models / R. Ram, V. Soni, D. Khastgir // *Composites Part B*. — 2020. — Vol. 185. — P. 107748, 11 pp.
2. Mamunya Ye. P. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev // *European Polymer Journal*. — 2002. — Vol. 38. — P. 1887-1897.
3. Das S. K. Nanofluids science and technology/ S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu, T. Pradeep // John Wiley & Sons, 2008.
4. Железний В. П. Перспективи применения нанотехнологий в холодильной технике / В. П. Железний, Ю. В. Семенюк, О. Я. Хлиева, Н. Н. Лукьянов, А. Г. Никулин, А. С. Никулина // Одеса, «Фенікс», 2019.
5. Zhu H. Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles / H. Zhu, C. Zhang, Y. Tang, J. Wang, B. Ren, Y. Yin. // *Letters to the editor / Carbon 45*. — 2007. — P. 203-228.
6. Wang M. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials / Moran Wang, Ning Pan // *Materials Science and Engineering R*. — Vol. 38. — 2008. — P. 1-30.
7. Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.
8. Pietrak K. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials / K. Pietrak, T. S. Wiśniewski // *Journal of Power Technologies*. — Vol. 95 (1). — 2015. — P. 14-24

9. Sudduth R. D. Comparison of different thermal conductivity models with one specific electrical conduction model to elucidate differences between thermal and electrical conduction in polymer composites / R. D. Sudduth. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2020. — Vol. 31. — P. 19213–19231.
10. Ngo I.-L. Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review / I.-L. Ngo, S. Jeon, C. Byon // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2016. — Vol. 98. — P. 219-226.
11. Hill R. F. Thermal Conductivity of Platelet-Filled Polymer Composites / R. F. Hill, P. H. Supancic // *Journal of American Ceramic Society*. — 2002. — Vol. 85. — P. 851-857.
12. He. H. Thermal conductivity of ceramic particle filled polymer composites and theoretical predictions / H. He, R. Fu, Y. Han, Y. Shen, X. Song // *Journal of Materials Science*. — 2007. — Vol. 42. — P. 6749-6754.
13. Sushko M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core–penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // *Phys. Rev. E*. — 2019. — Vol. 100. — P. 052601, 14pp.
14. Nielsen L. E. The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems / L. E. Nielsen // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. — 1974. — Vol. 13 (1). — P. 17.
15. Nan C.-W. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance / C.-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, H. Gleiter // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 81. — P. 6692.

16. Prokhorov E. Chitosan-ZnO Nanocomposites Assessed by Dielectric, Mechanical, and Piezoelectric Properties / E. Prokhorov, G. Luna-Bárceñas, J. M. Y. Limón, A. G. Sánchez, Y. Kovalenko // *Polymers*. — 2020. — Vol. 12. — P. 1991.
17. Sushko M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // *Journal of Molecular Liquids*. — 2019. — Vol. 279. — P. 677-686.
18. Sushko M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // *Condensed Matter Physics*. — 2013. — Vol. 16 (1). — 13401. — P. 1-10.
19. Sushko M. Ya. Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements / M. Ya. Sushko, V. Ya. Gotsulskiy, M. V. Stiranets // *Journal of Molecular Liquids*. — 2016. — Vol. 222. — P. 1051-1060.
20. Glory J. Thermal and electrical conductivities of water-based nanofluids prepared with long multiwalled carbon nanotubes / J. Glory, M. Bonetti, M. Helezen, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 103. — P. 094309, 8 pp.
21. Wypych G. *PVC Formulary* / G. Wypych // Toronto, ChemTec Publishing, 2009.
22. Landauer R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures / R. Landauer // *J. Appl. Phys.* — 1952. — Vol. 23. — P. 779–784.
23. Кухлинг Х. *Справочник по физике* / Х. Кухлинг // Москва, Мир, 1985.