

А.В. Ишков, А.В. Ефремов, А.М. Сагалаков
**Компьютерное моделирование анизотропной
 кластеризации в свободно-наполненных
 композиционных материалах***

Большинство материалов, используемых в настоящее время в технике, являются композиционными материалами. В процессе получения композиционных материалов многими его параметрами можно целенаправленно управлять и изменять свойства получаемого композита, однако их внутренняя структура не всегда может быть задана заранее. Так, большая группа композиционных материалов производится путем введения наполнителей в матрицу такими технологическими приемами, при которых распределение частиц в материале является в большей степени случайным – это так называемые свободно-наполненные композиционные материалы. При их получении в силу различных факторов в объеме материала наблюдается образование различных кластерных структур наполнителя, так или иначе влияющих на свойства композиционных материалов.

Кластеры наполнителя в объеме композиционных материалов могут быть как одиночными или островными, содержащими незначительное количество ассоциированных частиц, так и протяженными структурами, включающими в себя практически все частицы наполнителя. При достижении наполнителем определенной концентрации в композиционных материалах возникают кластеры из частицы дисперсной фазы, контактирующих друг с другом и образующих структуры, соединяющие противоположные границы системы. При этом макроскопические свойства материала изменяются скачкообразно, а такую концентрацию называют порогом перколяции, поэтому образование и эволюцию кластеров в свободно-наполненные композиционные материалы можно описывать в рамках соответствующей теории [1, 2].

Среди свободно-наполненных композиционных материалов, описываемых в рамках теории перколяции, большую группу составляют электропроводящие композиционные материалы.

Один из основных параметров, определяющих свойства электропроводящих композиционных материалов, – объемная степень наполнения (v_f). Так, при изменении v_f в пределах от 0 до 1 их электропроводность (σ_c) возрастает от элект-

ропроводности матрицы σ_m до характеристик чистого наполнителя σ_f , что обычно составляет около 20 порядков. Увеличение σ_c происходит монотонно, как правило, в узкой области v_f , что говорит о переходе металл-диэлектрика при концентрации наполнителя, соответствующей порогу протекания v_f^* .

В рамках теории протекания для σ_c получены следующие выражения [3]:

$$\begin{aligned} \sigma_c &\sim \sigma_f (v_f - v_f^*)^t \text{ при } v_f > v_f^*; \\ \sigma_c &\sim \sigma_f (\sigma_m / \sigma_f)^s \text{ при } v_f = v_f^*; \\ \sigma_c &\sim \sigma_f (v_a^* - v_a)^{-q} \text{ при } v_a < v_a^*, \end{aligned} \quad (1)$$

где t , s и q – критические индексы теории протекания.

Так, например, для трехмерных композитов теория протекания даёт следующие значения порога и критических индексов: $v_f^* = 0,17$ (для сферических частиц наполнителя); $t = 1,6 - 1,9$; $s = 0,62$; $q = 1$ [4].

Ряд авторов для расчета вероятности образования, а также количества проводящих каналов из контактирующих частиц наполнителя применяют вероятностные теории. Так, в работе [3] получены уравнения для вероятности образования проводящего канала в композите (P) со статистическим распределением частиц наполнителя и его электропроводности, связанные соотношениями:

$$P = (v_f)^{(v_f)^{-2/3}}, \quad \sigma_c = \sigma_f v_f P c^2, \quad (2)$$

где c^2 – площадь поперечного сечения цепочек наполнителя, соединяющих две противоположные грани образца, которую можно найти из уравнения $v_f = 3c^2 - 2c^2$.

Большинство моделей электропроводности электропроводящих композиционных материалов базируются на случайном распределении и ориентации частиц проводящей фазы в диэлектрической матрице, что делает материал полностью изотропным. Однако, как свидетельствуют экспериментальные данные [5], их проводимость практически всегда в той или иной степени анизотропна, даже в случае сферических частиц наполнителя. Макроскопическая электропроводность композита может быть анизотропна в двух случаях, когда, во-первых, существует преимущественная ориентация частиц наполнителя, имеющих изотропную электропро-

* Исследование выполнено при поддержке гранта Президента РФ (проект МК-1922.2005.3).

водность и вытянутую форму; и, во-вторых, когда существует преимущественная ориентация частиц наполнителя, имеющих сферическую форму и анизотропную электропроводность [6]. Экспериментальные данные свидетельствуют также о влиянии способов создания свободно-наполненных композиционных материалов на их свойства. Особенно сильно это проявляется для электропроводящих композиционных материалов с низким содержанием наполнителя.

Таким образом, вероятностные методы при описании и моделировании электропроводящих композиционных материалов позволяют охватывать гораздо большее число реальных материалов, в отличие от термодинамических моделей проводимости. Кроме того, анизотропия электрофизических свойств свободно-наполненных композиционных материалов, проявляющая-

ся как на микро-, так и на макроуровне, может вносить существенные коррективы в используемые модели. Поэтому аналитическое решение задач отыскания порога протекания, структуры и свойств докритических и закритических кластеров и других характеристик реальных свободно-наполненных композиционных материалов становится практически невозможным. В таких случаях, как обычно, прибегают к численным методам с их реализацией на ЭВМ.

Цель представленной работы – численное решение перколяционной задачи для случая свободно-наполненной двухфазной электропроводящей системы в рамках модели анизотропной кластеризации и его реализация на ЭВМ.

Практическая часть. Модель, предложенная в работе, основывается на случайной генерации элементов кластера, анизотропию размера ко-

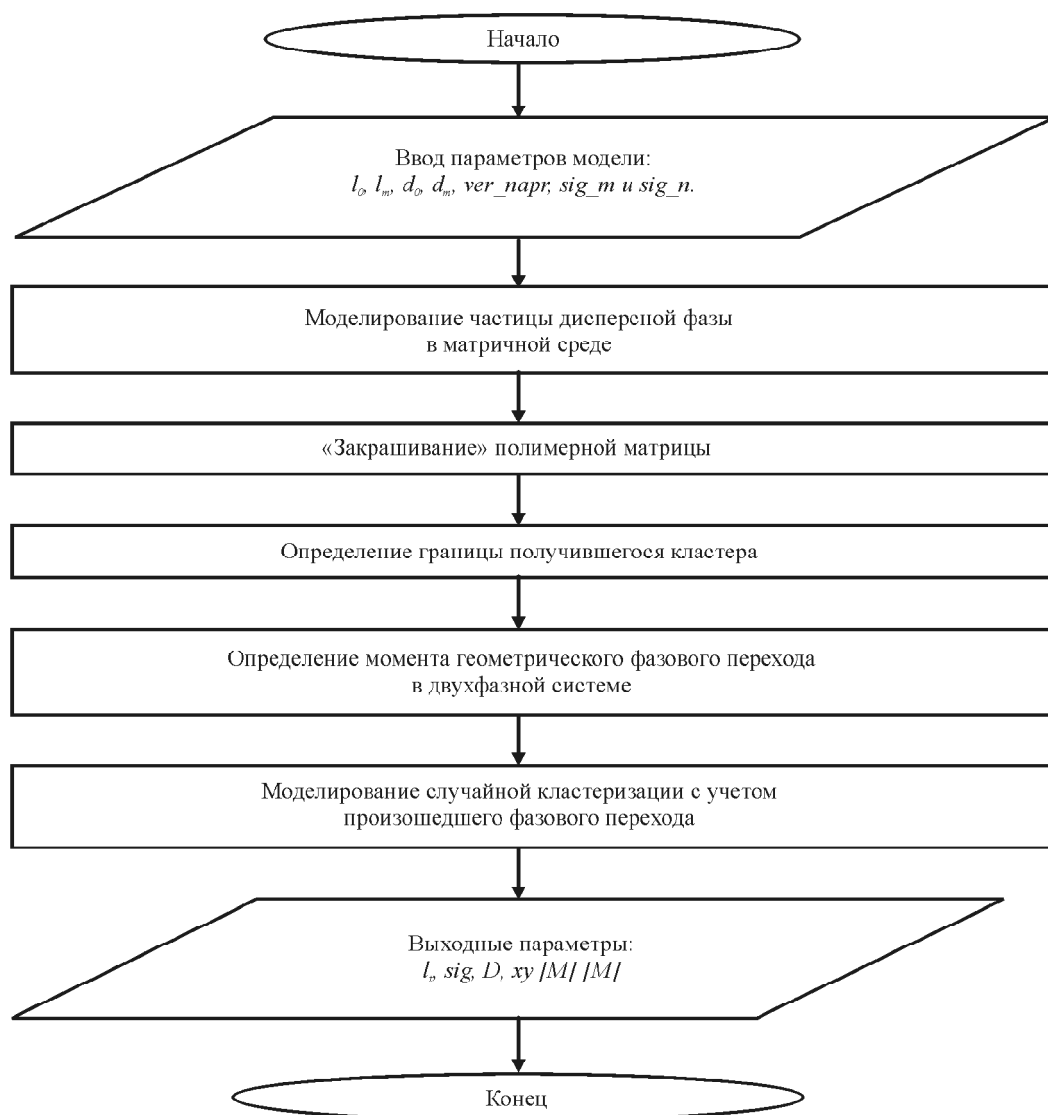


Рис. 1. Блок-схема программы «Cluster»

торых, положение на плоскости и основное направление роста кластера можно изменять. Выходные параметры модели – комплекс электрофизических характеристик двухфазной системы, значение границ фазовых переходов, фрактальная размерность границы растущего кластера и текущая концентрация фаз. Решение реализовано в виде программы для ЭВМ «Моделирование случайной кластеризации (Cluster)» [7]. Упрощенная схема алгоритма работы программы приведена ниже.

Постановка задачи. Будем считать частицы дисперсной фазы прямоугольниками с регулируемыми размерами, распределенными случайным образом в матричной среде и ориентированными в двухмерном пространстве с учетом приоритетного направления.

Рассмотрим матричную среду с размером $M \times M$, в которой моделируем случайным образом частицы дисперсной фазы. Сначала устанавливаем на матрице точку с координатами $(x1, y1)$: $x1 = \gamma_1, y1 = \gamma_2$, (3) где γ_1 и γ_2 – равномерно распределенные случайные целые числа от 0 до M .

Затем определяем размеры частицы (длина – l , ширина – d). Размеры устанавливаются в пределах заданных минимальных и максимальных:

$$l = \gamma(l_m - l_0) + l_0, \quad d = \gamma(d_m - d_0) + d_0, \quad (4)$$

где γ – равномерно распределенное случайное число на интервале $[0, 1]$; l_0, l_m, d_0 и d_m – минимальная и максимальная длина и ширина частицы соответственно.

Остальные координаты частицы находим по сводке формул (5):

$$\begin{aligned} x2 &= x1, y2 = y1 + d, x3 = x1 + l, \\ y3 &= y1 + d, x4 = x1 + l, y4 = y1. \end{aligned} \quad (5)$$

После этого производится поворот полученной частицы на угол $\alpha \in [-\pi/2; \pi/2]$ вокруг точки $x1, y1$. В модели вводится понятие вероятности приоритетного направления роста кластера $P_{v,n}$, которая связана с углом поворота α . Если $\gamma < P_{v,n}$, то α равен какой-нибудь константе (например, $\alpha = 0$); если же $\gamma \geq P_{v,n}$, то α определяется случайным образом по формуле:

$$\alpha = \theta(2\gamma - 1), \quad (6)$$

где $\theta = \pi/2$.

Поворот модельной частицы вокруг точки $x1, y1$ на угол α осуществляется по сводке формул (7):

$$\begin{aligned} xa1 &= x1, ya1 = y1, \\ xa2 &= (x2 - x1)\cos\alpha + (y2 - y1)\sin\alpha + x1, \\ ya2 &= (x1 - x2)\sin\alpha + (y2 - y1)\cos\alpha + y1, \\ xa3 &= (x3 - x1)\cos\alpha + (y3 - y1)\sin\alpha + x1, \\ ya3 &= (x1 - x3)\sin\alpha + (y3 - y1)\cos\alpha + y1, \\ xa4 &= (x4 - x1)\cos\alpha + (y4 - y1)\sin\alpha + x1, \\ ya4 &= (x1 - x4)\sin\alpha + (y4 - y1)\cos\alpha + y1, \end{aligned} \quad (7)$$

где xa_i и ya_i – новые координаты модельной частицы.

Дальнейшее моделирование кластеризации включает в себя следующие этапы (рис. 1): заполнение свободных элементов матрицы полимером, определение границ кластера, определение фрактальной размерности полученного кластера и момента геометрического фазового перехода и моделирование кластеризации после перехода (смена расчетных формул).

Результаты и их обсуждение. Исследуем поведение модели при различных входных параметрах и сопоставим получающиеся результаты с литературными и оригинальными авторскими данными, для чего проведем моделирование случайной кластеризации в двухфазной системе для проводящих частиц с различными значениями l/d и выбранного приоритетного направления кластеризации $P_{v,n}$.

Электрофизические характеристики системы (lgR) в зависимости от концентрации дисперсной фазы (v_f [объемные доли]) до и после порога перколяции будем рассчитывать по формулам (1) и (2) соответственно, которые в момент перехода смыкаются, затем находится их среднее значение.

Зависимость $lgR = f(v_f)$ для изотропных частиц ($l/d = 1$) и различных направлений кластеризации приведена на рисунке 2.

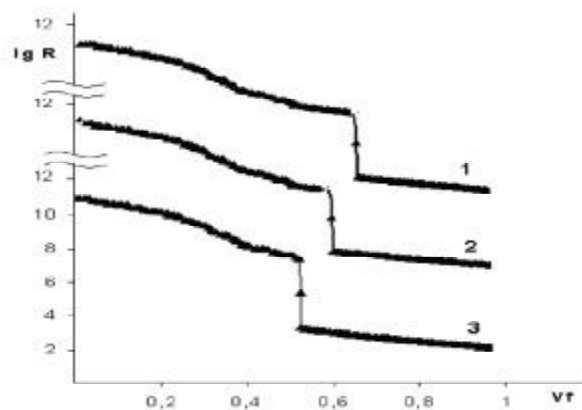


Рис. 2. Зависимость проводимости двухфазной системы от концентрации дисперсной фазы для $l/d = 1$ и различных $P_{v,n}$: 1 – 0,8; 2 – 0,4; 3 – 0,1

Как следует из представленных графиков, все концентрационные зависимости имеют одинаковый вид с двумя участками, ход зависимостей на которых отличен друг от друга. Если до перехода, положение которого для различных направлений роста кластеров различно, зависимость имеет сигмоидный вид, то после скачка сопротивления ее вид близок к линейному.

Величина скачка на кривых одинакова и не зависит от $P_{v,n}$, а его положение тем выше, чем выше вероятность расположения частиц дисперсной фазы вблизи растущего кластера. Эти

факты хорошо согласуются с экспериментальными данными для свободно-наполненных композиционных материалов [8].

Аналогичные зависимости $\lg R = f(v_f)$ для случая анизотропных частиц дисперсной фазы с $l/d = 5$ выглядят несколько иначе (рис. 3).

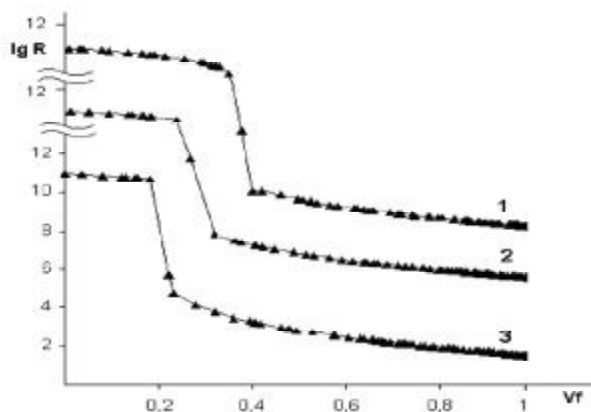


Рис. 3. Зависимость проводимости двухфазной системы от концентрации дисперсной фазы для $l/d = 5$ и различных $P_{v,n}$: 1 – 0,8; 2 – 0,4; 3 – 0,1

Здесь наблюдается линейная зависимость электропроводности от состава композиционных материалов до границы протекания и экспоненциальная – после. Кроме того, в зависимости от вероятного направления роста кластера изменяются крутизна скачка на кривой и, аналогично изотропным частицам, его положение с 0,55 до 0,25. При дальнейшем увеличении анизотропии дисперсной фазы ($l/d = 10$ и 25) порог протекания при $P_{v,n} = 0,1$ снижается до 0,15 и 0,08 долей соответственно, что согласуется с известными из литературы [4] величинами.

Интересны зависимости, полученные для частиц с $l/d = 50$ (рис. 4). Помимо того, что здесь порог протекания много ниже 0,1, его положение слабо зависит от $P_{v,n}$, вплоть до значений 0,4–0,5.

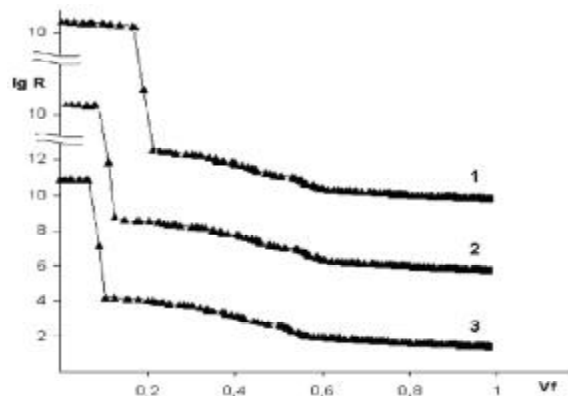


Рис. 4. Концентрационная зависимость проводимости двухфазной системы с $l/d = 50$ и $P_{v,n}$: 1 – 0,8; 2 – 0,4; 3 – 0,1

Кроме того, на ветвях этого семейства кривых, отвечающих высоконаполненным электропроводящим композиционным материалам, наблюдается небольшой перегиб в районе 0,5–0,6 долей, который можно связать с дополнительным структурированием наполнителя в композиционных материалах вследствие образования плотноупакованной структуры.

Этот эффект аналогичен обнаруженному нами ранее в экспериментах с электропроводящими композиционными материалами на основе различных нестехиометрических соединений титана, у которых параметр l/d находится в интервале 30–45 [9]. Например, как видно из рисунка 5, наблюдается определенная зависимость между природой введенного в полимер наполнителя и его дополнительным структурированием в матрице.

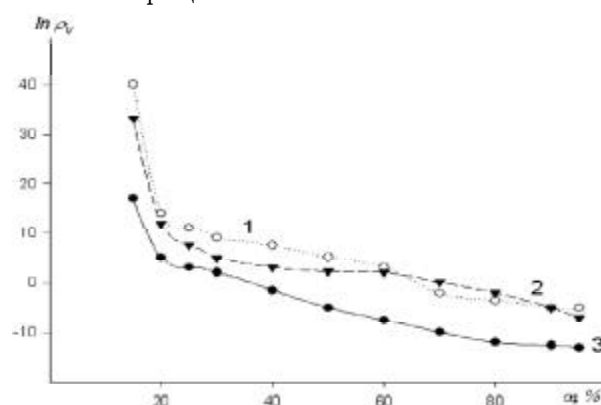


Рис. 5. Зависимость сопротивления композиционного материала на основе ПТФЭ от содержания наполнителя: 1 – $\text{TiC}_{0,9}$; 2 – $\text{TiN}_{0,5}$; 3 – $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,4}$

При прочих равных условиях наиболее выраженным эффектом структурирования характеризуются материалы, содержащие нестехиометрические карбиды и карбонитриды титана. Факт дополнительного структурирования нестехиометрических соединений титана в этих материалах объясняется присутствием в порошках наполнителей некоторой доли частиц вытянутой формы, образованных при СВС-процессе с участием дендритов и игольчатых агломератов в исходном порошке титане.

Как отмечено в [10], доля этих частиц в случае карбидов, нитридов и карбонитридов различна, поэтому при формировании плотноупакованной структуры высоконаполненного композита такие частицы и будут образовывать описанные выше дополнительные проводящие структуры. Изменение доли анизотропных частиц в нестехиометрических соединениях титана по сравнению с исходным порошком объясняется различными скоростями СВС-процесса на поверхности

титана в реакции с азотом, углеродом и органическим веществом [11]. Так, например, доля частиц с отношением $l/d = 30-45$, определенная подсчетом по микрофотографии, для TiC_x доходит до 20–22% об.

Рассчитываемая в программе «Cluster» фрактальная размерность границы получившихся кластеров (D) также может служить индикатором перколяционного перехода в системах электропроводящих композиционных материалов [12]. Фрактальная размерность границ кластеров в двухфазной системе изменяется от 1 до 2, показывая, что непроводящая полимерная матрица полностью превращается в проводник. Например, для модельной системы электропроводящих композиционных материалов с $l/d = 10$ и $P_{v,n} = 0$, при фазовом геометрическом переходе ее значения изменялись скачком – от значения 1,3508 до 1,5120, в то время как до и после порога перколяции наблюдалось плавное изменение D .

Для сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными с помощью сканера высокого разрешения (4800 dpi) были получены микрофотографии шлифов электропроводящих композиционных материалов с нестехиометрическими соединениями титана различного состава, по которым была определена фрактальная размерность границ наполнителя по оригинальной компьютерной программе «FracDim» [13].

Как указано выше, эта характеристика отражает тенденцию наполнителя к образованию развитых многомерных структур и тесно связана с их морфологией. Если никаких дополнительных процессов структурообразования в материале не наблюдается, то фрактальная размерность границ наполнителя будет монотонно возрастать с ростом содержания последнего в материале, пока не достигнет своего максимального значения.

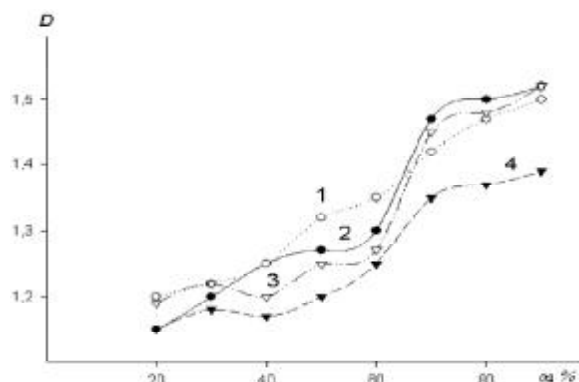


Рис. 6. Зависимость фрактальной размерности границ наполнителя от состава для ПТФЭ материала содержащего: 1 – $TiC_{0,75}$; 2 – $TiC_{0,6}$; 3 – $TiC_{0,9}$; 4 – $TiC_{0,5}$

Однако, как видно из рисунка 6, при достижении композитом состава, отвечающего области перегиба на концентрационной зависимости сопротивления, происходит скачкообразное изменение величины фрактальной размерности.

Такое увеличение фрактальной размерности говорит об изменении морфологии проводящей структуры электропроводящего композиционного материала. Если воспользоваться известной формулой для расчета D из [14], то увеличение фрактальной размерности в 1,12–1,15 раза можно объяснить образованием 10–12% дополнительных проводящих структур в его объеме.

Таким образом, предложенная модель, основанная на численном моделировании случайной анизотропной кластеризации, может использоваться для описания реальных свободно-наполненных двухфазных систем и, в частности, электропроводящих композиционных материалов.

Литература

1. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М., 2002.
2. Кроновер Р.М. Фракталы и хаос в динамических системах. М., 2000.
3. Зуев С.А., Сидоренко А.Ф. // Теор. и мат. физ. 1985. Т. 62. №2.
4. Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Успехи химии. 1983. Т. 52. №8.
5. Никанорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д. // ВМС. 1992. Т. 34. №8.
6. Оделевский В.И. // ЖТФ. 1991. Т. 21. №11.
7. Св-во прогр. ЭВМ №2005612128. Оpubл. бюлл. 2005. №3.
8. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. М., 1984.
9. Ишков А.В., Сагалаков А.М. // Вестник ТГУ. 2005. №44.
10. Ишков А.В., Сагалаков А.М. // Ползуновский альманах. №3. 2005.
11. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117.
12. Ишков А.В., Сагалаков А.М. // Дни науки-2005: Мат. Междунар. науч.-практ. конф. Днепропетровск, 2005. Т. 47.
13. Св-во прогр. ЭВМ №2004612598. Оpubл. бюлл. 2004. №4.
14. Ениколопов Н.С., Акоюн Е.А., Кармилов А.Ю. и др. // ВМС. 1988. Т. 30. №3.